



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgânica

Transesterificação de óleos vegetais

Dissertação de Mestrado
Camila Martins Garcia
Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Campinas, março de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

Garcia, Camila Martins.

*G165t Transesterificação de óleos vegetais / Camila Martins
Garcia. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.*

Orientador: Ulf F. Schuchardt.

Dissertação – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Biodiesel. 2. Catálise. 3. Catálise
heterogênea. I. Schuchardt, Ulf F. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Vegetable oil transesterification

Palavras-chaves em inglês: Biodiesel, Catalysis, Heterogeneous catalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Ulf F. Schuchardt (Orientador), Sebastião Ferreira Fonseca, Regina Buffon

Data de defesa: 06/03/2006

*Ao meu pai Alcides e ao meu avó Osvaldo que, infelizmente,
foram para outra vida sem poder ver este trabalho pronto.*

*À minha mãe, pelo apoio
e ao meu namorado, Chico (Leoberto), por estar junto
de mim ao longo de todo este trabalho e pela paciência,
compreensão, amor e muito carinho*

Agradecimentos

À Deus, pela proteção;

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt, pela oportunidade, orientação e amizade;

Ao Jordan, pela enorme ajuda, conhecimento e amizade;

Aos colegas do Phoenix: Bob, Bio, Jean, Rafa, Letícia, Roberto, Vinhado, Jorge; Pinhal, Leandro, Vera, Rick, entre outros, pela amizade, diversões e afins.

Às meninas da D1: Dani, Cris e Dri pela amizade, pela convivência de 4 anos e pela paciência;

Aos meus colegas de ETECAP: Jú, Zé, Sanae, Marcio, Zil, Raquel, Japa, entre muitos outros;

Ao Prof. Dr. Fred Fujiwara, à Soninha, Sônia e Paula do RMN pelas infindáveis ajudas e pela paciência;

À Prof. Dr^a Luzia Koike pela amizade e ajuda;

Ao CNPq pela bolsa.

Aos Muzzarelas e aos Replicantes, entre outras bandas, pelos momentos de descontração.

Currículo Acadêmico

Formação Acadêmica

Curso: Bacharelado em Química.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Endereço: Cidade Universitária “Zeferino Vaz”

Bairro: Barão Geraldo

Cidade: Campinas – SP

Ano de início: Mar/2000

Ano de Conclusão: Dez/2003

Curso: Mestrado em Química Inorgânica

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Endereço: Cidade Universitária “Zeferino Vaz”

Bairro: Barão Geraldo

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Cidade: Campinas – SP

Ano de início: Mar/2004

Ano de Conclusão: Mar/2006

Congressos

Resumos simples em anais de eventos

“Estudos espectrofotométricos da adsorção de corantes e de branqueantes ópticos em fibras de viscose”

7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte (MG) de 9 a 13 de novembro de 2003.

Livro de Resumos do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, apresentação de Painel.

“Espectroscopia de fluorescência de branqueantes ópticos adsorvidos em fibras de celulose regenerada.”

XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas (SP).

Painel/Livro de resumos/Participação – 2003

“Espectroscopia de fluorescência de branqueantes ópticos adsorvidos em fibras de celulose regenerada.”

C. M. Garcia e T. D. S. Atvars

26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas (MG) de 26 a 29 de maio 2003.

Livro de Resumos da 26ª Reunião anual da SBQ, apresentação de Painel e participação do congresso.

Trabalhos completos em anais de eventos

“Estudo da Atividade de Argilas Montmorilonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais.”

S. Teixeira, C. M. Garcia, J. M. R. Gallo e U. Schuchardt.

13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Mercocat, Foz do Iguaçu (PR) de 11 a 15 de setembro de 2005.

Publicação de trabalho completo nos anais do 13º CBCat e 3º Mercocat, apresentação oral e participação do congresso.

Congressos Internacionais

“Alcoholysis of expoxidized methyl oleate, catalysed by heteropolyacid in homogeneous phase and heterogeneized on a montmorillonite clay”

S. Teixeira, J. M. R. Gallo, C. M. Garcia e U. Schuchardt.

12th International Symposium in the relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Firenze (Itália) de 18 à 22 de junho de 2005.

Livro de resumos do 12th ISHHC, apresentação de painel e participação do congresso.

Trabalhos Publicados ou submetidos para Publicação

“Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of Congo red and tinopal CBS with modified cellulose fibers.”

Yamaki SB, Barros DS, Garcia CM, Socoloski P, Oliveira ON, Atvars TDZ. LANGMUIR 21 (12): 5414-5420 JUN 7 2005.

U. F. Schuchardt; C. M. Garcia; L. L. Marciniuk; R. B. Muterle; Depósito de patente em 13/01/2006 número 018060003103.

Transesterificação de óleos vegetais

Autor: Camila Martins Garcia

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Resumo

Neste trabalho sintetizou-se ésteres metílicos de óleo de soja, canola, milho, andiroba e óleo utilizado em frituras. Determinou-se a composição em ácidos graxos desses produtos, a viscosidade cinemática e a densidade. O comportamento dos ésteres em função do abaixamento da temperatura foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Na etanólise via catálise básica homogênea, foram utilizados hidróxidos de sódio e de potássio, e metóxido de sódio como catalisadores. Os óleos vegetais empregados foram o óleo de soja e óleo utilizado em frituras. Estudaram-se estratégias para a separação e purificação dos ésteres etílicos. A melhor alternativa encontrada foi a lavagem dos ésteres etílicos após a neutralização do catalisador e subsequente evaporação do excesso de etanol. Os desempenhos dos catalisadores foram semelhantes e as conversões em ésteres etílicos atingiram valores superiores a 92 % e 98 % nas reações realizadas a 70 °C e a 25 °C, respectivamente. Além das maiores conversões nas reações promovidas em temperatura ambiente, houve a separação espontânea da glicerina após o término da reação.

No estudo da transesterificação via catálise ácida heterogênea, sintetizou-se um sólido superácido - a zircônia sulfatada ($S-ZrO_2$) - através de uma rota alternativa sem solventes e precipitação. As condições reacionais para a metanólise de óleo de soja foram avaliadas e os melhores parâmetros foram: 5 % (m/m) de $S-ZrO_2$, temperatura de 120 °C e tempo de reação de 1 hora. Essa condição otimizada foi aplicada à etanólise do óleo de soja. Tais condições foram aplicadas novamente à metanólise, porém utilizando-se uma zircônia sulfatada sintetizada através de um método de precipitação (SZ), e uma zircônia não sulfatada (ZrO_2). Os resultados obtidos mostraram que a zircônia não sulfatada (ZrO_2) não foi ativa na metanólise de óleo de soja nas condições reacionais otimizadas. A zircônia sulfatada sintetizada por um método convencional (SZ) apresentou uma atividade catalítica insatisfatória (8,5 % de conversão), muito menor que a da $S-ZrO_2$ (98,6 % de conversão). Na etanólise, a conversão foi de 92 %. Os desempenhos da zircônia sulfatada ($S-ZrO_2$) e de um catalisador comercial à base de nióbio (ácido niobídico suportado em grafite) foram comparados na esterificação de ácido oléico com metanol e na transesterificação do óleo de soja. Tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de nióbio converteram o ácido oléico em oleato de metila, porém o catalisador comercial não foi ativo na transesterificação do óleo de soja.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi utilizada na determinação da composição em ácidos graxos dos ésteres e na quantificação das conversões de todas as reações de transesterificação.

Palavras chaves: Transesterificação; Biodiesel; Catalise Básica; Catálise Heterogênea; Óleos Vegetais.

Vegetable oil transesterification

Author: Camila Martins Garcia

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

P.O. Box 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Abstract

In this work it were synthesized methyl ester from soybean oil, canola oil, corn oil, andiroba oil and used frying oil. It was determined their fatty acid composition, kinematic viscosity and specific mass. The temperature dependent methyl fatty esters behavior was evaluated by means of Differential Scanning Calorimetric (DSC).

In the base-catalyzed ethanolysis it were used sodium and potassium hydroxides and sodium methoxide as catalysts. The vegetable oil used were soybean oil and used frying oil. Strategies were studied for ethyl esters isolation. The catalyst performances were similar and the ethyl ester conversions reached values higher than 92 % and 98 % in the reactions carried out at 70 and 25 °C, respectively. Additionally, in the transesterification carried out at room temperature it has occurred the glycerol spontaneous decantation.

By studying the heterogeneous acid-catalyzed soybean oil transesterification, the sulfated zirconia (S-ZrO₂) prepared by a free-solvent route, the conventional sulfated zirconia (SZ) and the zirconium oxide (ZrO₂) were utilized as catalysts. The best result was achieved at 120 °C during 1 h. Catalyst ZrO₂ was not active in the transesterification of soybean oil. The conventional sulfated zirconia presented only a very low activity (conversion of 8,5 %), while the S-ZrO₂ had a very high performance – 98,6 % methyl ester conversion.

NMR was used for the determination of the fatty acid composition and all reaction conversions.

Keywords: Transesterification, Biodiesel, Base-catalys and Heterogeneous catalysis

ÍNDICE

Abreviaturas	xix
Tabelas	xxi
Figuras	xxiii
1. Introdução	1
1.1 Biomassa, Protocolo de Kyoto e o Mercado de Carbono	1
1.2. Motores de combustão interna	3
1.3. Óleos e Gorduras	5
1.4. Uso de Óleos e Gorduras como Combustível	8
1.4.1. Microemulsão	9
1.4.2. Pirólise	9
1.4.3. Transesterificação	10
1.5. Biodiesel	11
1.5.1. Síntese do biodiesel	11
1.5.2. Catálise homogênea	12
1.5.2.1. Escolha do álcool e razão molar	15
1.5.2.2 Efeito da temperatura e agitação	16
1.5.2.3. Escolha do catalisador	16
1.5.3. Catálise heterogênea	18
1.5.3.1. Zircônia Sulfatada	19
1.5.4. Catálise enzimática	22
1.6. Tipos de processo de produção de biodiesel	23
1.7. Escolha da Matéria-Prima	24
1.8. Propriedades e Especificações	28
1.8.1. Propriedades que dependem das características estruturais da matéria-prima	28
1.8.2. Propriedades dependentes do processo de produção	35
1.9. Glicerol	38
1.9.1. Modificações do glicerol	38
1.10. Biodiesel no Brasil	39
1.10.1. A importância da rota etílica	42
1.11. Impactos ambientais	42
2. Objetivos	44
3. Parte Experimental	45
3.1. Reagentes	45
3.2. Análise das Matérias-Primas	45
3.2.1. Índice de acidez	45
3.2.2. Teor de água	46
3.3. Análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	46
3.4. Análises dos ésteres metílicos	46
3.4.1. Quantificação dos ácidos graxos	47
3.4.1.1. Síntese dos padrões de ésteres metílicos	47
3.4.1.2. Síntese dos ésteres metílicos de óleos vegetais	47
3.4.1.3. Determinação dos ácidos graxos	48
3.4.2. Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	48
3.4.3. Viscosidade Cinemática e Densidade	49
3.5. Quantificação das transesterificações por RMN – ¹ H	49
3.6. Catálise básica homogênea	50
3.6.1. Procedimento geral utilizado nas transesterificações - catálise básica homogênea	50

3.6.2. Estudo das conversões nas reações de transesterificação	51
3.6.3. Purificação dos ésteres etílicos	51
3.6.3.1. Estudo da neutralização do catalisador básico com resinas de troca iônica	51
3.6.3.2. Estratégias de purificação dos ésteres etílicos	52
3.6.3.3. Influência do catalisador e da temperatura no rendimento e na purificação dos ésteres etílicos. de óleo de soja refinado	53
3.7. Catálise ácida heterogênea	54
3.7.1. Síntese de zircônias sulfatadas	54
3.7.1.1. S-ZrO ₂	54
3.7.1.2. SZ	54
3.7.2. Caracterização das zircônias	55
3.7.3. Transesterificação do óleo de soja refinado promovida pela zircônia sulfatada	55
3.7.4. Ensaios comparativos com um catalisador comercial	56
4. Resultados e Discussão	58
4.1. Análise das Matérias-Primas	58
4.1.1. Índice de acidez e teor de umidade	58
4.2. Caracterização dos ésteres metílicos	59
4.2.1. Quantificação dos ácidos graxos	59
4.2.2. Viscosidade cinemática, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e densidade	64
4.3. Cálculo das conversões nas transesterificações por RMN – ¹ H	68
4.4. Catálise básica homogênea	76
4.4.1. Estudo das conversões nas reações de transesterificação	76
4.4.2. Purificação dos ésteres etílicos	79
4.4.2.1. Utilização de resinas de troca iônica na neutralização do catalisador básico	79
4.4.2.2. Estratégias de Purificação dos ésteres etílicos	81
4.4.2.3. Influência do catalisador e da temperatura no rendimento da etanólise de óleo de soja refinado e na purificação dos ésteres etílicos	83
4.4.2.4. Um aspecto relevante na separação de fases	85
4.5. Catálise ácida heterogênea	90
4.5.1. Caracterização das zircônias sulfatadas	90
4.5.2. Transesterificação do óleo de soja refinado empregando S-ZrO ₂ como catalisador ácido heterogêneo	93
5. Conclusões	99
6. Referências	101
Anexos	105

ABREVIATURAS

A.O.A.C = American Oil Chemists' Society
ANP = Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM = American National Standards Institute
CG = Cromatografia gasosa
CPAs = compostos aromáticos
CSTR =Continuous Stirred Tank Reactors
DSC = Calorimetria Diferencial por Varredura
DG = Diglicerídeo
DIN = Deutsches Institut für Normung e. V.
EES = Ésteres etílicos de óleo de soja
FID = Detector de ionização em chama
GEE = Gases de Efeito Estufa
HC =Hidrocarbonetos
HG = Calor de combustão
HMN = Heptametilnonano
IV = InfraVermelho
MDL = Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MG = Monoglicerídeo
MME = Ministério de Minas e Energia
MP = Materiais particulados
NC = número de cetano Tg
NREL = National Renewable Energy Laboratory
PRF =Sistema reacional de fluxo plugado
RMN ^{-1}H = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{-13}C = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono
RTDS = Rapid thermal decomposition of precursors in solution)
SZA = zircônia sulfatada sobre alumina (SZA)
STO = óxido de estanho sulfatado
TGA = Análise Termogravimétrica
TG = Triglicerídeo
TIAC = Temperatura inicial de aparecimento de cristais
WZA = Zircônia-alumina dopada com tungstênio (WZA)

TABELAS

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras	6
Tabela 2. Reações de transesterificação enzimáticas usando vários tipos de álcoois e lípases.....	23
Tabela3. Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel	25
Tabela 4. Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel.....	29
Tabela 5. Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm ² / s) de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados com configurações cis e trans.....	30
Tabela 6. Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm ² / s) de alguns compostos graxos.....	30
Tabela 7. Propriedades dos ácidos e ésteres graxos de relevância no Biodiesel.....	33
Tabela 8. Composição das misturas de EES em óleo de soja.....	50
Tabela 9. Reagentes e catalisadores utilizados na transesterificação do óleo de soja refinado e do óleo utilizado em frituras (residual).....	51
Tabela 10. Estratégias, compostas dos passos 1, 2 e 3, utilizadas para purificar os ésteres etílicos	52
Tabela 11. Catalisador e temperatura de reação dos ensaios realizados.....	54
Tabela 12. Parâmetros reacionais testados na transesterificação do óleo de soja refinado promovida pela zircônia sulfatada.....	56
Tabela 13. Índice de acidez do óleo dos óleos vegetais.....	58
Tabela 14. Teor de água dos óleos de soja refinado, óleo utilizado em frituras, etanol e metanol..	59
Tabela 15. Composição graxa dos óleos vegetais obtidas através de CG.....	59
Tabela 16. Número de átomos de hidrogênios A, B, C e D razões teóricas máximas.....	61
Tabela 17. Teor de ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais obtidos por CG e RMN – ¹ H ..	63
Tabela 18. Densidade e viscosidade cinemática (20°C) dos ésteres metílicos de diferentes óleos vegetais.....	64
Tabela 19. Temperatura inicial dos eventos de cristalização dos ésteres metílicos.....	68
Tabela 20. Composição das misturas binárias (EES / OS)	75
Tabela 21. Conversões e resumo das observações efetuadas durante a purificação dos ésteres etílicos (KOH 1%, NaOCH ₃ 0,5 % ,70°C e 40 min).....	81
Tabela 22. Rendimento mássico da etapa de lavagem dos ésteres etílicos de lavagem e resumo das observações efetuadas durante a purificação dos ésteres etílicos. 70°C e 40 min).....	84
Tabela 23. Área superficial das zircônias sulfatadas.....	91
Tabela 24. Conversões obtidas nas metanólises de óleo de soja via catálise ácida heterogênea a 150 °C. Variáveis: pressão, tempo de reação e concentração de S-ZrO ₂	94

FIGURAS

Figura 1. Motor de combustão interna: (a) Principais componentes e (b) seção transversal de um motor de quatro tempos.....	3
Figura 2. Hidrólise de um triglicerídeo.....	5
Figura 3. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).....	6
Figura 4. Esquema de designação dos ácidos graxos.....	7
Figura 5. Representação estrutural de fosfolipídeos: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina.....	7
Figura 6. Tocoferóis encontrados em óleos vegetais.....	8
Figura 7. Efeito da transesterificação nos óleos vegetais.....	10
Figura 8. Transesterificação de um triglicerídeo.....	11
Figura 9. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos.....	13
Figura 10. O mecanismo de transesterificação catalisada por bases.....	14
Figura 11. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres.....	15
Figura 12. Representação estrutural da zircônia sulfatada.....	20
Figura 13. Representação estrutural do n-hexadecano e do palmitato de metila.....	26
Figura 14. Representação estrutural do ácido ricinoléico.....	27
Figura 15. Aproveitamento do glicerol	39
Figura 16. Redução na emissão de poluentes decorrente do uso de biodiesel metílico em motores de ciclo diesel.....	43
Figura 17. Esquema do processo de acidulação do metanol.....	47
Figura 18. Viscosímetro de Ostwald.....	49
Figura 19. Fluxograma do procedimento empregado no estudo da influência do catalisador e da temperatura no rendimento da etanolise de óleo de soja refinado.....	53
Figura 20. Espectro de RMN ^{-1}H do óleo de soja, estruturas das moléculas de triglicerídeos modelo e as identificações dos sinais referentes aos hidrogênios utilizados na quantificação do teor de ácidos graxos.....	61
Figura 21. Densidade a 20 °C dos ésteres metílicos de diferentes óleos vegetais.....	64
Figura 22. Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos.....	65
Figura 23. Viscosidade cinemática e teor de ácido oléico nos ésteres metílicos.....	66

Figura 24. Viscosidade cinemática e teor de ácido linolênico nos ésteres metílicos.....	66
Figura 25. Viscosidade cinemática e teor de ácidos graxos insaturados nos ésteres metílicos.....	67
Figura 26. Hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos (a) éster metílico e (b) éster etílico.....	69
Figura 27. Hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos.....	70
Figura 28. Representações estruturais dos compostos graxos indicando o número de hidrogênios α -carbonílico.....	71
Figura 29. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^{-1}H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos.....	72
Figura 30. Região entre 4,35 e 4,05 ppm dos espectros de RMN ^{-1}H obtidos experimentalmente para (a) óleo de soja e (b) ésteres etílicos de óleo de soja.....	73
Figura 31. Desdobramentos dos picos de ressonância segundo a regra do n+1.....	73
Figura 32. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio etoxílicos dos ésteres etílicos.....	74
Figura 33. Espectro de RMN ^{-1}H de uma mistura binária composta de 40 % de ésteres etílicos de soja 60 % de óleo de soja.....	75
Figura 34. Porcentagens de EE obtidas por RMN ^{-1}H e as porcentagens de EE reais...76	
Figura 35. Conversão em ésteres etílicos na etanólise do óleo de soja em função do tempo(70°C).....	77
Figura 36. Espectros de RMN ^{-1}H parciais de algumas das alíquotas (a) KOH e (b) NaOCH ₃	78
Figura 37. Diminuição do teor de sabão nos ésteres etílicos tratados com Lewatit® e com Amberlyst®	79
Figura 38: Variação do teor de sabão nos ésteres etílicos em função do tempo e das reciclagens das resinas Lewatit® e Amberlyst®	80
Figura 39. Tratamentos empregados após a transesterificação do óleo de fritura.....	82
Figura 40. Conversão em éteres etílicos das reações de etanólise de óleo de soja realizada variando a concentração de catalisador.....	83
Figura 41. Espectro parcial de RMN ^{-1}H de ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada por metóxido de sódio.	86
Figura 42. Espectro parcial RMN ^{-1}H do produto do ensaio Bd09	89

Figura 43. Espectro parcial RMN ^{-1}H do produto do ensaio Bd12, 1 % NaOH, 40 min, 25°C.....	89
Figura 44. Difratoograma de Raios-X das zircônias sulfatadas e do óxido de zircônio.....	90
Figura 45. Termogramas das zircônias sulfatadas (a) SZ e (b) S-ZrO ₂	91
Figura 46. Espectro na região do infravermelho (A) SZ (B) S-ZrO ₂	92
Figura 47. Espectro na região do infravermelho das zircônias sulfatadas preparadas.....	93
Figura 48. Conversões nas metanólises realizadas com S-ZrO ₂ em diferentes temperaturas e 2 horas de reação.....	95
Figura 49. Espectros de RMN ^{-1}H parciais dos produtos obtidos nos ensaios (a) Bd20, (b) Bd22, (c) Bd23 e (d) Bd24.....	95
Figura 50. Conversões nas metanólises realizadas com 5 % (m / m) de S-ZrO ₂ , variando do tempo de reação a 120 °C (Bd27, Bd26 e Bd22) e a 150 °C (Bd23, Bd24 e Bd25).	96
Figura 51. Conversões nas metanólises realizadas a 120 °C durante 1 h com 5 % (m / m) de S-ZrO ₂ , ZrO ₂ e SZ.	97
Figura 52. Reciclagem da S-ZrO ₂ . Condições: 120 °C, 1h, 5 % cat (m/m).....	97
Figura 53. Conversões nas etanólises realizadas a 120 °C durante 1 h e 6,5 h com 5 % (m / m).....	98

1. Introdução

Nas últimas décadas, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em uma proporção muito maior que o ritmo de produção. Isso ocorre principalmente devido ao crescimento da economia mundial, em anos recentes alavancado principalmente por países como China, Índia e Estados Unidos¹. No caso de não haver novas políticas governamentais ou novas tecnologias de prospecção e distribuição, estima-se que a demanda mundial por energia cresça 60 % até 2030. Aproximadamente 85 % do aumento na demanda por energia estarão relacionados com alguma forma de combustível fóssil: carvão, petróleo e gás natural e o mundo todo deverá investir US\$ 16 trilhões para garantir e expandir o suprimento de energia². Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis.

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, tornam as fontes renováveis de energia, extremamente necessárias, principalmente o uso daqueles tipos de fontes que provocam menos danos ao meio ambiente. Nesse aspecto, a biomassa tem atraído muita atenção³.

1.1 Biomassa, Protocolo de Kyoto e o Mercado de Carbono

Em 1997 (5 anos após a Convenção Marco sobre Mudança Climática na ECO-92) foi assinado o Protocolo de Kyoto, um instrumento internacional concebido para lidar com o maior desafio ambiental da história: a redução do aquecimento global. O protocolo exige que os países industrializados signatários reduzam em 5,2% - em relação aos níveis de 1990 - suas emissões de gases de efeito estufa (GEE)*. Segundo cientistas, esses gases estão provocando um

* GEEs: gases traço causadores do efeito estufa. Os mais importantes são dióxido de carbono e metano.

aumento expressivo no efeito estufa, que é um dos principais componentes contribuintes para o aquecimento global. As metas de redução dos gases devem ser cumpridas até 2012⁴.

A partir do Protocolo de Kyoto ficou claro que o mercado poderia auxiliar no processo de redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE), através da proposta de criação de um mercado de cotas de emissões de GEE.

O protocolo estabelece três “mecanismos de flexibilização”, dentre eles o MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A proposta do MDL consiste em que cada tonelada de CO₂ deixada de ser emitida ou retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento poderá ser negociada no mercado mundial.

As empresas nos países desenvolvidos que não conseguirem (ou não desejarem) reduzir suas emissões poderão comprar Certificados de Emissões Reduzidas em países em desenvolvimento e usá-los para cumprir suas obrigações. Os países em desenvolvimento, por sua vez, deverão utilizar o MDL para promover seu desenvolvimento sustentável.

A princípio, os projetos de MDL seriam divididos nas seguintes modalidades: (i) fontes renováveis e alternativas de energia; (ii) eficiência/conservação de energia e, (iii) reflorestamento e estabelecimento de novas florestas (é nesta modalidade que está a maioria dos projetos de seqüestro de carbono)⁵.

A biomassa é geralmente considerada uma fonte de energia estratégica para solução de problemas relacionados ao aquecimento global, pois o balanço de massa de CO₂ é nulo, isto é, o CO₂ emitido para a atmosfera na queima de combustíveis derivados de biomassa é absorvido durante o crescimento da biomassa. No entanto, essa evidência é real somente se a biomassa for consumida sustentavelmente, sem que o estoque de biomassa diminua com o tempo, fato que não é realidade em muitos países em desenvolvimento^{6,7}.

A biomassa é uma das fontes de energia mais versátil e preciosa da qual temos acesso, podendo ser utilizada diretamente pela sua queima ou indiretamente sendo, neste caso, transformada em combustíveis através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos, tais como pirólise, gaseificação,

liquefação, extrações com fluido super-crítico, digestão anaeróbica, fermentação, hidrólise ácida ou enzimática e esterificação ou transesterificação.

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis encontram-se os óleos vegetais, um insumo interessante principalmente do ponto de vista energético (possuem elevado conteúdo energético)⁶.

1.2. Motores de combustão interna⁸

Os motores de combustão interna mais difundidos e utilizados são os dos tipos diesel e de explosão.

Os motores de combustão interna são baseados no princípio de que os gases se expandem quando aquecidos. Controlando-se essa expansão dos gases, pode-se obter pressão, a qual será utilizada para movimentar algum componente do motor, tendo-se assim a transformação de energia calorífica do combustível em energia mecânica no órgão motor de uma dada máquina.

A Figura 1(a) é uma representação esquemática e simplificada das partes principais de um motor a combustão interna.

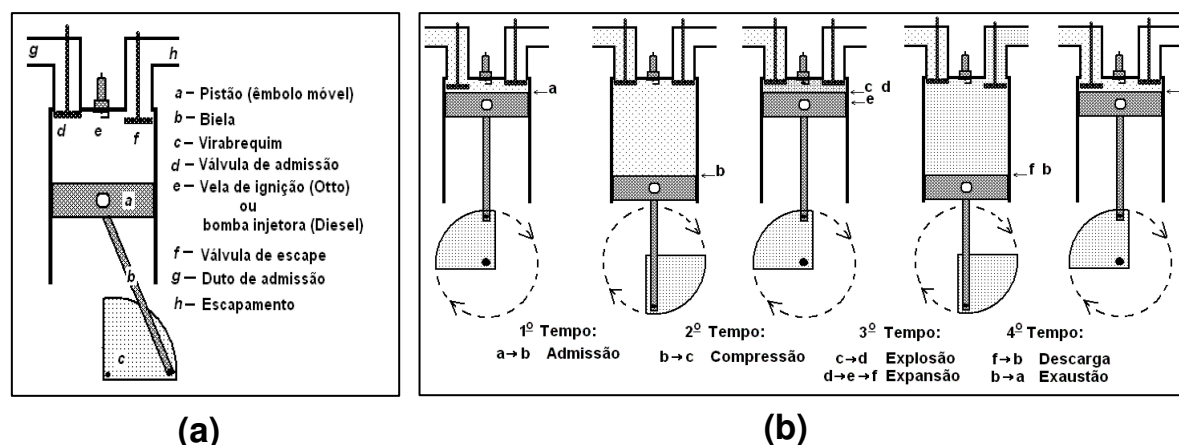


Figura 1. Motor de combustão interna*: (a) Principais componentes e (b) seção transversal de um motor de quatro tempos⁸.

* Observa-se que a diferença essencial entre um motor de ciclo Otto (motor a gasolina ou a explosão) e um motor diesel está no componente **e**, ou seja, na válvula de ignição (motor a gasolina) ou, no caso do motor diesel, **e** representa bomba injetora.

A Figura 1(b) apresenta os quatro tempos de uma máquina térmica do tipo Otto. A característica fundamental das máquinas Otto é a de, na admissão (1º tempo), aspirar uma mistura gasosa de ar e combustível (gasolina, álcool, gás e outro combustível).

Depois que o cilindro está cheio com esta mistura, a válvula de admissão, que estava aberta durante o 1º tempo, fecha-se; então, a mistura de ar e combustível sofre a compressão (2º tempo). A seguir, uma centelha elétrica na vela de ignição deflagra a explosão e, conseqüentemente, a expansão (3º tempo) da mistura gasosa. Finalmente, a válvula de escape abre-se, ocorrendo simultaneamente a descarga da mistura gasosa para a atmosfera e a exaustão do restante dos gases queimados (4º tempo).

As máquinas do tipo Diesel diferem das máquinas do tipo Otto por, no 1º tempo, admitirem apenas ar. Portanto, no ciclo Diesel não há a necessidade da vela para produzir a ignição do combustível. O óleo diesel é injetado na câmara de combustão somente no final da compressão adiabática (2º tempo), conforme indicado na Figura 1(b), quando a temperatura é suficientemente alta para queimar o combustível sem necessidade da centelha elétrica (essa é a principal diferença entre o motor diesel e o motor a gasolina).

Como apenas o ar é comprimido durante o 2º tempo, atinge-se uma *taxa de compressão** mais elevada do que a atingida nas máquinas do tipo Otto†. No início do 3º tempo, quando a compressão é máxima, a bomba injetora (posicionada no lugar da vela de ignição da Figura 1(a)) vaporiza o combustível para dentro do cilindro, ocorrendo a combustão espontânea (explosão) e a expansão dos gases. Finalmente ocorre o 4º tempo, no qual os gases são expulsos do cilindro.

* No ciclo Otto ou Diesel, V_a e V_b são, respectivamente, os volumes mínimo e máximo da mistura no cilindro. A relação V_a/V_b é chamada **taxa de compressão**.

† As máquinas Otto operam com *taxa de compressão* entre 6:1 e 12:1. Uma *taxa de compressão* da ordem de 12:1 requer a utilização de combustível com maior *capacidade antidetonante*; as gasolinas especiais, de alta *octanagem* (alto teor de iso-octano), se caracterizam por resistirem, sem pré-ignição, a tal taxa. Se uma *taxa de compressão* tão elevada quanto as que ocorrem em máquinas Diesel (16:1 a 20:1) fosse implementada sobre uma mistura gasosa de ar e combustível, desencadearia a indesejada combustão espontânea (pré-ignição) antes de ocorrer a centelha elétrica na vela de ignição, devido a um aumento excessivo da temperatura durante a *compressão*.

Os motores diesel são máquinas básicas para veículos utilizados principalmente em aplicações que precisem de elevada potência, o que inclui ônibus, caminhões, tratores e máquinas para mineração e dragagem. Atualmente, as máquinas diesel vêm atraindo uma porção crescente do mercado mundial de veículos de carga leve. Na Europa, por exemplo, 100 % dos veículos de carga pesada, e cerca de 60% dos de carga leve, incluindo os utilitários, e ainda 20% dos carros para transporte de passageiros - o que inclui as vans - são movidos a diesel⁹. Apesar dos problemas relacionados com a composição de suas emissões e com os níveis de poluentes, os motores diesel apresentam uma excepcional durabilidade, cerca de dez vezes maior que a durabilidade apresentada por um motor a gasolina¹⁰, o que justifica sua utilização em vários tipos de veículos.

1.3. Óleos e Gorduras

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX¹¹. O cientista mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras dava origem a ácidos graxos e glicerol (Figura 2).

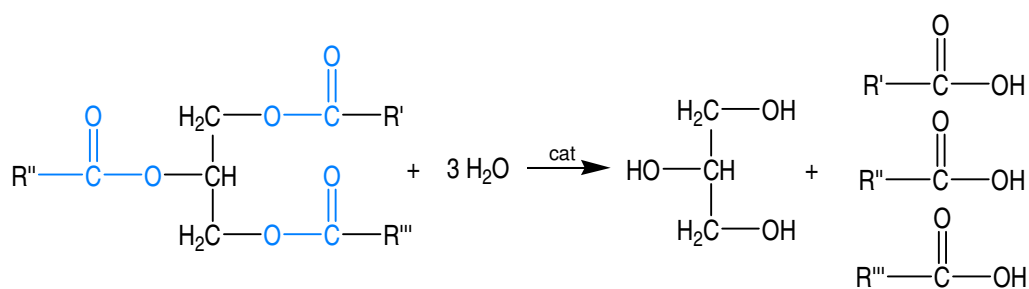


Figura 2. Hidrólise de um triglicerídeo¹¹.

A partir destas observações, as gorduras e os óleos passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos). Portanto, o triglicerídeo **(1)** é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) **(2)** e glicerol **(3)**¹², conforme indicado na Figura 3.

* Cabe esclarecer que os veículos podem ser classificados em três classes, de acordo com o peso bruto; veículos com menos de 1,7 t são classificados como de carga leve; aqueles com peso entre 1,7 e 2,6 t, como de carga média e, acima de 2,6 t, como de carga pesada.

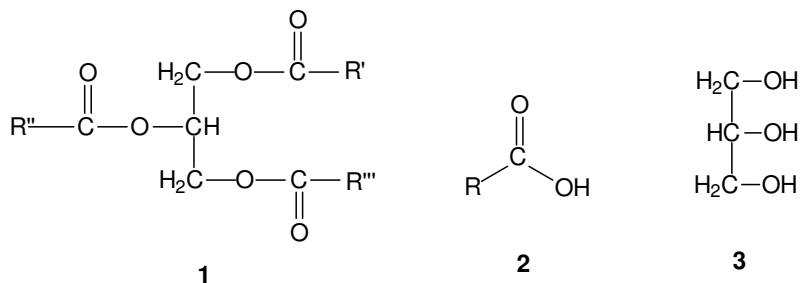


Figura 3. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).

Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras.

Devido à enorme variedade de ácidos graxos fica evidente que os óleos e gorduras são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturação¹³, (Tabela 1).

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras¹⁴.

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)							Outros ácidos graxos (%)
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
babaçu	44 – 45	15 – 16,5	5,8 – 8,5	2,5–5,5	12 – 16	1,4 – 2,8	—	8:0 (4,1 – 4,8); 10:0 (6,6 – 7,8)
mamona	—	—	0,8-1,1	0,7-1,0	2,0 – 3,3	4,1 – 4,7	0,5 – 0,7	18:1-OH* (89); 20:1 (0,5), 18:0-2OH* (0,6 – 1,1)
coco	44 – 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1-3	5 – 8,2	1,0 – 2,6	—	8:0 (7,8 – 9,5); 10:0 (4,5 – 9,7)
milho	—	—	7	3	43	39	—	—
algodão	—	1,5	22	5	19	50	—	—
linhça	—	-	6	4	13 – 37	5 – 23	26 – 58	—
oliva	—	1,3	7 – 16	1,4 – 3,3	64 – 84	4 – 15	—	—
dendê	—	0,6 – 2,4	32 – 45	4,0 – 6,3	38 – 53	6 – 12	—	8:0 (2,7 – 4,3); 10:0 (3 – 7)
amendoim	—	0,5	6 – 11,4	3 – 6	42,3 – 61	13 – 33,5	—	20:0 (1,5); 22:0 (3 – 3,5)
colza	—	1,5	1 – 4,7	1,0 – 3,5	13 – 38	9,5 – 22	1– 10	22:1 (40 – 60)
soja	—	—	2,3 – 11	2,4 – 6	23,5 – 31	49 – 51,5	2 – 10,5	—
girassol	—	—	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14 – 43	44 – 68	—	—
sebo	—	3 – 6	25 – 37	14 – 29	26 – 50	1 – 2,5	—	—

*Ácido Ricinoléico: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$

★Ácido Dihidroxiesteárico

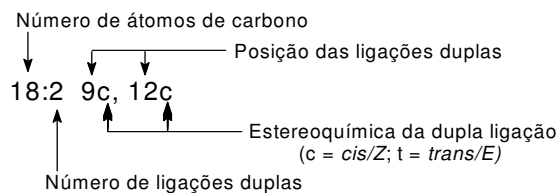


Figura 4. Esquema de designação dos ácidos graxos.

O ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos a temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos a temperatura ambiente são referidos como gorduras e nessas há predominância de ácidos graxos saturados.

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres*, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis.

Fosfolipídios (ou fosfatídeos) de muitos tipos compõem de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais crus (Figura 5). Estes compostos são removidos durante o processo de refino e recuperados como um subproduto, conhecido como lecitina — uma mistura de fosfolipídios e triacilglicerídeos com propriedades tensoativas interessantes.

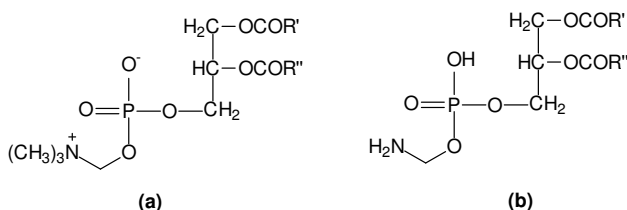


Figura 5. Representação estrutural de fosfolipídeos: (a) fosfatidilcolina e (b) cefalina.

A maioria dos óleos vegetais contém de 1000 a 5000 ppm de esteróis, presentes na forma de esteróis livres ou de ésteres graxos. Altas concentrações de esteróis podem ser encontradas em óleos como o de colza, com média de 7500 ppm, e óleo de milho, com média de 11000 ppm¹⁵.

* Os ácidos graxos livres são decorrentes dos processos de extração dos óleos vegetais.

Apesar de estarem presentes em quantidades ainda menores, os tocoferóis são compostos importantes, pois atuam como antioxidantes em óleos com alto grau de insaturação. Podem ser encontrados em óleos vegetais na faixa de 20 a 1000 ppm¹⁵.

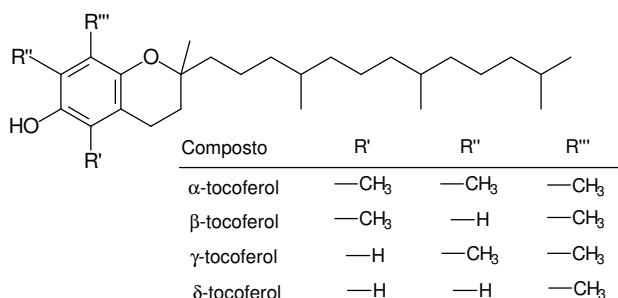


Figura 6. Tocoferóis encontrados em óleos vegetais.

Os tocoferóis conferem aos óleos brutos maior estabilidade à oxidação. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há a perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação¹⁶.

Os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa, devido a suas propriedades anfífilas. Esse processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem a gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como cálcio, silicatos e fosfatos livres¹⁷.

1.4. Uso de Óleos e Gorduras como Combustível

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm merecido grande enfoque, apesar de seu uso como combustíveis não ser uma

novidade. Inventor do motor Diesel, o alemão Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim em uma exposição em Paris em 1900^{18,19}.

No entanto, apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático. Devido a sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, eles apresentam algumas desvantagens: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor²⁰ e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol²¹. Muitas abordagens diferentes têm sido consideradas para reduzir a viscosidade de óleos vegetais, as quais são descritas a seguir.

1.4.1. Microemulsão

Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas. As microemulsões de óleos vegetais são comumente preparadas com álcoois (os mais utilizados são metanol e etanol) e um surfactante. Há também a possibilidade de se produzir essas dispersões de óleos vegetais com óleo diesel mineral, álcoois e surfactantes²².

As microemulsões foram propostas para solucionar os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos é conseguida à custa da adição de solventes aos óleos vegetais. Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização*, verificou-se que em longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes²³.

1.4.2. Pirólise²⁴

O craqueamento térmico, ou pirólise, é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na

* pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, a sua mistura com o ar

ausência de ar ou oxigênio, em temperaturas superiores a 450 °C, sendo que esse processo pode, ou não, ser catalisado. A decomposição térmica de triglicerídeos produz compostos tais como alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos. Os produtos gerados por esse processo são similares aos derivados de petróleo, tanto diesel quanto gasolina. Entretanto, há desvantagens: (i) muitas vezes gera-se um combustível mais equivalente à gasolina que ao diesel, (ii) o elevado custo dos equipamentos utilizados nesse processo e (iii) rendimentos modestos.

1.4.3. Transesterificação

Dentre todas essas alternativas, a transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois esse processo é relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito semelhantes às do óleo diesel^{25,26}.

A transesterificação tem sido largamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel²⁷. A Figura 7 mostra a comparação entre viscosidade e índice de cetano do óleo diesel, óleo vegetal e dos ésteres monoalquílicos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais²⁸.

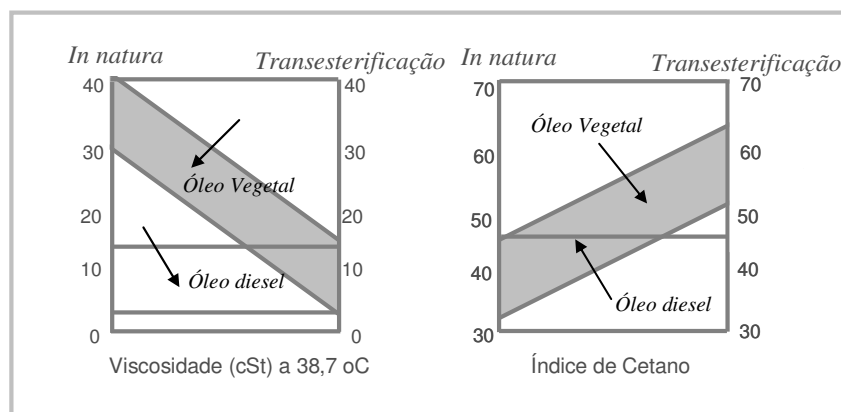


Figura 7. Efeito da transesterificação nos óleos vegetais²⁸

1.5. Biodiesel

1.5.1. Síntese do biodiesel

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos²⁷. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 8).

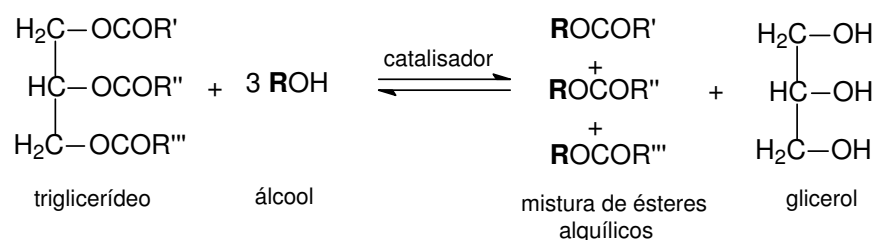


Figura 8. Transesterificação de um triglicerídeo.

Os ésteres graxos produzidos através de transesterificação são os insumos básicos para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado. Os ésteres monoalquílicos podem ser utilizados na produção de lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos^{29,30}.

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta (biodiesel) estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral.

O biodiesel é perfeitamente miscível e fisico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel³¹.

Quando comparado com o óleo diesel mineral, o biodiesel tem como vantagens a redução na emissão de poluentes, biodegradabilidade, maior ponto de fulgor e maior lubrificidade.

O biodiesel é definido como um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma

mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos obtidos com a glicerina, através da transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta.

As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2 é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 2 %, B5 possui 5 % de biodiesel³¹.

O processo global de síntese de biodiesel é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários²⁴.

A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos – os quais podem ser ácidos ou básicos.

1.5.2. Catálise homogênea

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se o HCl, H₂SO₄ (anídros) e ácidos sulfônicos^{32,33}. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 9.

O primeiro passo é a ativação da carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado.

Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Se houver água no meio reacional uma possível reação secundária que pode ocorrer durante a transesterificação catalisada por ácidos é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos (Figura 11, reação 1). Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos²⁶.

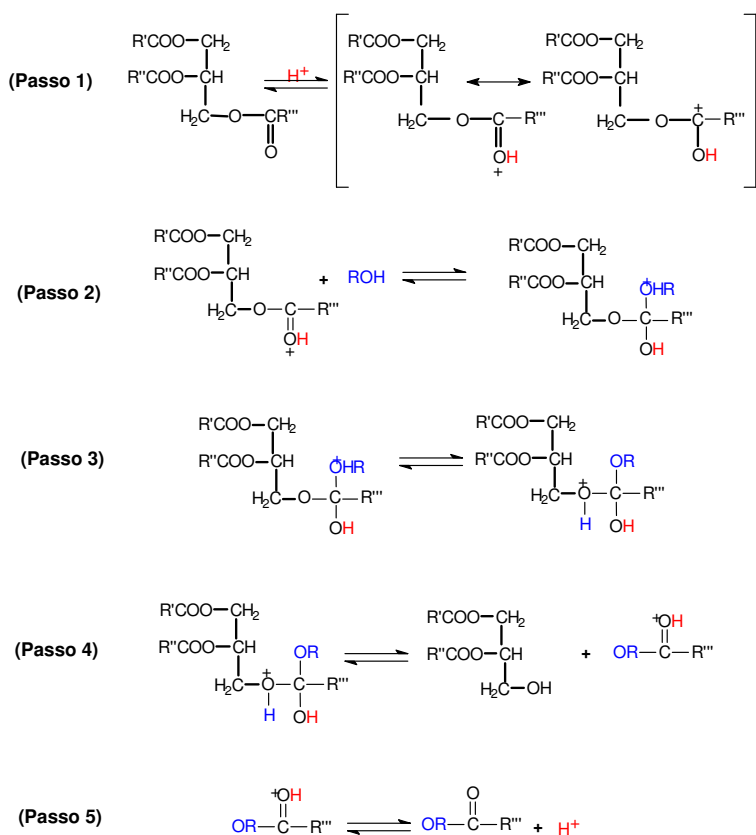


Figura 9. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos¹².

Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese³⁴.

O emprego da catálise básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação catalisada por base é elevado – mesmo em temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida –, além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos.

Os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio^{35,36}. Na Figura 10 é mostrado o mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

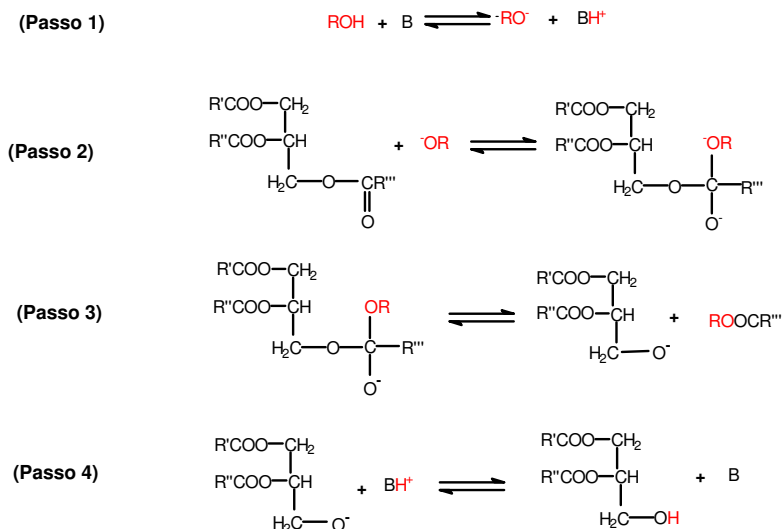


Figura 10. O mecanismo de transesterificação catalisada por bases¹²

O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Entretanto, as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e / ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 11, reação 2 e reação 3). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel²⁶.

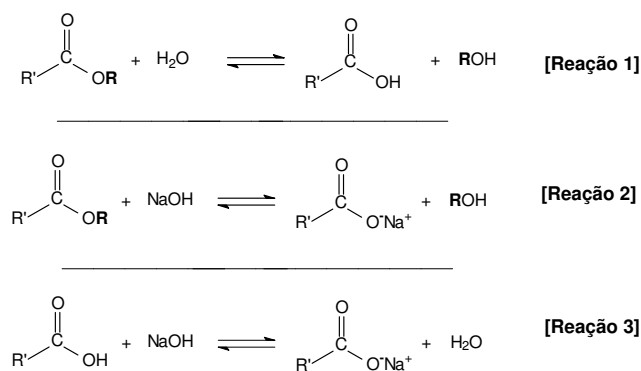


Figura 11. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres²⁶.

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70 °C aproximadamente), vários parâmetros tais como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres monoalquílicos. Tais parâmetros serão discutidos em função dos catalisadores alcalinos mais utilizados comercialmente.

1.5.2.1. Escolha do álcool e da razão molar

O metanol é vantajoso, pois, (i) permite a separação espontânea do glicerol; (ii) o processo empregado é mais simples; (iii) o rendimento é muito alto – empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio³⁵ –, e (iv) apresenta teor de umidade inferior ao do etanol. Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade.

A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica em problemas na separação do glicerol do meio reacional.

A razão molar álcool / óleo vegetal não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo³⁷, mas é um dos principais fatores que influenciam a extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool

favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol.

Na literatura são reportadas várias razões molares e as mais citadas variam de 6:1 até 30:1²⁴. No caso do etanol, as razões 6:1 e 12:1 apresentam resultados satisfatórios^{38,39}. Encinar *et al.*⁴⁰ estudaram a etanólise de óleo de *Cynara* variando as razões molares de óleo/etanol entre 1:3 a 1:15. Os melhores resultados foram obtidos para as reações realizadas com razões molares ente 1:9 e 1:12. Já as reações empregando razões molares inferiores a 1:6 foram incompletas e com baixos rendimentos. Com razão molar igual a 1:15 houve maiores problemas na etapa de separação do glicerol.

1.5.2.2 Efeito da temperatura e agitação

Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo.

A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool / óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente³⁸.

No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo⁴¹.

1.5.2.3. Escolha do catalisador

Alcóxidos de metais alcalinos (em especial os metóxidos de sódio ou de potássio) são catalisadores muito ativos e levam a rendimentos elevados (maiores que 98 % em aproximadamente 30 minutos de reação), mesmo em baixas concentrações, gerando quantidades diminutas de sabões³⁵. Em contrapartida, são mais caros que os respectivos hidróxidos e são tóxicos, o que os torna industrialmente menos atrativos.

Conseqüentemente, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio são os catalisadores utilizados em plantas comerciais. Porém, quando a transesterificação de óleos ou gorduras é promovida por esses hidróxidos pode ocorrer a saponificação dos triglicerídeos e/ou a neutralização dos ácidos graxos livres, produzindo sabões e levando a uma diminuição no rendimento em ésteres monoalquílicos³⁵.

Devido a sua polaridade, os sabões solubilizam-se na glicerina durante a etapa de separação e ainda aumentam a solubilidade dos ésteres no glicerol. Isso também colabora para a diminuição do rendimento da produção do biodiesel³⁵. Vicente *et al.*³⁵ mostraram que a produção de sabões é maior empregando hidróxido de sódio como catalisador em vez de hidróxido de potássio, e a dissolução dos ésteres no glicerol, por sua vez, também é maior.

Embora haja resultados controversos quanto ao rendimento da reação de transesterificação, na qual o uso de hidróxidos de sódio gerou resultados melhores³⁹, não há justificativas que permitam privilegiar o uso de hidróxido de potássio ou de sódio como catalisador.

Outros poucos catalisadores homogêneos também são relatados na literatura. Guanidinas cíclicas e não-cíclicas, por exemplo, podem ser empregadas como catalisadores na transesterificação de triglicerídeos. Em um estudo envolvendo 1,5,7 triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD), ésteres metílicos de óleo de colza foram obtidos com conversão maior que 90 %, após 1 hora de reação e com concentração desse catalisador igual a 1 mol %⁴².

Abreu e colaboradores⁴³ usaram complexos do tipo $M(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde $M = \text{Sn, Zn, Pb and Hg}$, como catalisadores homogêneos na metanólise de óleo de soja e, mais recentemente, utilizaram complexos de estanho na metanólise de óleos de andiroba, babaçu, dende, piqui, entre outros⁴⁴.

O uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina⁴⁵. Catalisadores heterogêneos representam uma boa alternativa para

contornar esses problemas, além de viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo.

Independente do tipo de catálise utilizada (homogênea ou heterogênea) e mesmo que todas as condições reacionais estejam otimizadas, é comum o emprego de dois ciclos de reação, garantindo assim conversões superiores a 99 %, o que limita a presença de triglicerídeos não reagidos para limites inferiores ao tolerado pelo motor³⁹.

1.5.3. Catálise heterogênea

Na literatura têm sido reportados diversos catalisadores heterogêneos: ácidos, básicos e enzimáticos. Recentemente, Andrade *et al.*³⁴ publicaram um levantamento bibliográfico* que mostra, entre outros dados relevantes sobre biodiesel, o perfil da pesquisa em novos catalisadores heterogêneos. A catálise enzimática tem sido a mais explorada, seguida pelos catalisadores básicos e, por fim, os catalisadores ácidos.

Schuchardt *et al.*⁴⁶ pesquisaram uma família de bases não-iônicas, as guanidinas, inicialmente usadas para catálise homogênea e que, posteriormente, foram heterogeneizadas e utilizadas em reatores contínuos. Porém, após um curto período o catalisador perde atividade. A protonação irreversível do catalisador ou sua lixiviação, supostamente, podem ser a causa dessa perda na eficiência do catalisador suportado. A rápida perda de atividade somada aos custos elevados envolvidos no uso desses catalisadores heterogêneos os tornaram industrialmente inviáveis.

Sais metálicos de aminoácidos foram utilizados como catalisadores na metanólise de triglicerídeos. Com o arginato de zinco foi atingido um bom rendimento em ésteres metílicos, empregando uma razão molar óleo / metanol igual a 1/6 e temperaturas superiores a 130 °C⁴⁷.

Monteiro e Cruz⁴⁸ estudaram as seguintes misturas de óxidos heterogêneos, ZrO₂-SiO₂, KOH/ZrO₂-SiO₂, Co₂O₃-SiO₂, Mo₂O₅-SiO₂, Na₂O-SiO₂, La₂O₃ (10 %)-MCM-41, MgO (10 %)-MCM-41, BaO (10 %)-MCM-41, CaO and

* A fonte de pesquisa utilizada por Andrade *et al* foi a web of science

MgO. Esses materiais foram utilizados com catalisadores na transesterificação de óleo de soja, em 8 horas de reação a 70 °C. As melhores conversões (81 %, 76 % e 67 %) foram alcançadas com La_2O_3 (10 %)-MCM-41, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ e CaO , respectivamente.

Zircônia-alumina dopada com tungstênio (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO), zircônia sulfatada sobre alumina (SZA) também são materiais ativos na metanólise de óleo de soja, levando a conversões de 90 % (WZA), 75 % (STO) e 67 % (SZA), porém temperaturas em torno de 300 °C são necessárias para atingir tais resultados⁴⁹.

Outros catalisadores heterogêneos reportados na literatura são os óxidos de metais alcalinos terrosos (CaO , Ba(OH)_2 , Mg(OH)_2 ⁵⁰, CaCO_3)⁵¹, NaX faujasitas⁵², $\text{Na/NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁵³, zeólitas⁴⁵, titano-silicatos⁵⁴, resinas de troca iônica⁵⁵, sílicas mesoporosas funcionalizadas⁵⁶, misturas de óxidos de zinco e alumínio⁵⁷, fosfatos de sódio⁵⁸ etc.

1.5.3.1. Zircônia Sulfatada

Muitos óxidos metálicos têm sido extensivamente usados em muitos processos industriais tais como oxidações, reduções e reações catalisadas por ácidos ou bases. A superfície do óxido de zircônio é conhecida por apresentar atividade catalítica para todas essas reações. Óxido de zircônio, ou zircônia, quando modificado com ânions, em especial sulfato, adquire uma atividade catalítica superior à observada para a zircônia não modificada⁵⁹.

Os sólidos são classificados como superácidos quando sua força ácida é superior à do ácido sulfúrico 100 % (*oleum*). Esse parâmetro é determinado pelo método de Hammett* sendo que para o ácido sulfúrico $H_0 = -11,9$. Outra medida da superacidez é a capacidade de promover a isomerização do n-butano, uma vez que essa reação não ocorre na presença de ácido sulfúrico 100 % em temperaturas amenas. A zircônia sulfatada é classificada como superácida, uma

* A acidez de Hammett é acidez “efetiva” de uma solução não aquosa além do intervalo convencional de pH, para soluções ácidas a escala inicia-se em $\text{pH} < -1,74$.

vez que sua acidez é $H_0 \leq -16,4$, sendo capaz de promover a isomerização do n-butano em temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ⁶⁰.

A natureza dos sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted da zircônia sulfatada é controversa, e, muito provavelmente, ambos os tipos de sítios ácidos estão concorrentemente presentes neste sólido. Na Figura 12 está representada uma estrutura proposta para a zircônia sulfatada, na qual o íon metálico atua como sítio ácido de Lewis e o sítio ácido de Brønsted é atribuído aos hidrogênios dos grupos sulfato^{61,62}.

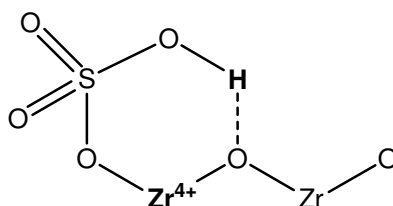


Figura 12. Representação estrutural da zircônia sulfatada.

Arata e Hino⁶³ propuseram que a formação dos sítios ácidos de Lewis é devida ao elevado caráter covalente do sulfato adsorvido, que torna o íon metálico ávido por elétrons. A formação dos sítios ácidos de Brønsted é resultado das hidroxilas originadas da interação da água com moléculas de sulfato.

O tipo de zircônia precursora do material, o agente de precipitação e o agente de sulfatação, bem como o método de preparação e a temperatura de calcinação são fatores relevantes que influenciam as propriedades catalíticas da zircônia sulfatada. $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, normalmente, são os precursores da zircônia, e H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2S , e SO_2 são as fontes de sulfato mais difundidas.

O óxido de zircônio sulfatado pode ser preparado por um processo que envolve a mistura do hidróxido de zircônio com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio seguido da calcinação da mistura em temperaturas entre 500 e $650\text{ }^\circ\text{C}$. Esse é o método de síntese mais difundido e convencional. Os passos de síntese (formação do hidróxido de zircônio impregnado com íons sulfato e a calcinação do material) devem ser otimizados de maneira a produzir um catalisador ativo⁶⁴.

Um ponto chave no preparo de um catalisador ativo por esse processo é a quantidade de zircônia com fase tetragonal⁶⁵ no material, uma vez que a atividade catalítica é proporcional quantidade dessa fase. A estrutura tetragonal é estabilizada pelos grupos sulfatos, que propiciam o aumento no caráter ácido de Lewis do centro metálico do material. Com um controle adequado do pH na etapa de precipitação, é possível modular a quantidade de óxido de zircônio com fase tetragonal. O óxido de zircônio com estrutura tetragonal apresenta em sua superfície um conteúdo de hidroxilas não ligadas em ponte maior do que o observado para a zircônia com estrutura monoclinica⁶⁶. Essa é uma razão pela qual se atribui uma maior atividade catalítica para a zircônia sulfatada com elevado conteúdo da fase tetragonal.

Outro método de preparação é o processo sol-gel, que envolve a formação de um co-gel de zircônio-sulfato pela adição de ácido sulfúrico ao n-propóxido de zircônio em isopropanol⁶⁷. Esse método é mais simples do que a preparação citada anteriormente.

Um terceiro método de preparação ocorre pela decomposição térmica do precursor em solução (RTDS – *rapid thermal decomposition of precursors in solution*) e envolve o uso de água aquecida pressurizada em uma condição adequada para forçar a migração do íon metálico para a fase de oxihidróxido e oxihidrossulfato⁶⁰.

Esses métodos de síntese da zircônia sulfatada envolvem certo grau de complexidade e o emprego de solventes. Com o intuito de contornar esses problemas, Sun e colaboradores⁶⁸ propuseram, recentemente, a preparação de uma zircônia sulfatada em nanopartículas com grande área superficial a partir da calcinação de uma mistura de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, na ausência de qualquer solvente e calcinada a 600 °C. A análise de infra-vermelho com adsorção de piridina mostrou que esse nanomaterial contém mais sítios ácidos de Brønsted e os dados catalíticos constataram que a zircônia sulfatada sintetizada por esse método exibe maior atividade na esterificação de cicloexanol com ácido acético do que a zircônia sulfatada preparada pelo método convencional. Esterificações são reações tipicamente catalisadas por sítios ácidos de Brønsted.

Várias reações orgânicas normalmente catalisadas por ácidos de Brønsted ou por ácidos de Lewis ocorrem com maior eficiência na presença de óxidos sulfatados, em especial zircônia sulfatada. Dentre as reações catalisadas por zircônia sulfatada pode-se citar alquilação, condensação, esterificação, transesterificação, nitratação, ciclização e isomerização⁶⁹.

Porém, do ponto de vista prático, os óxidos metálicos sulfatados apresentam alguns inconvenientes. Além dos problemas na preparação, a maior desvantagem é a rápida desativação do catalisador. A razão para a desativação desse catalisador pode ser atribuída à perda do sulfato durante o processo ou ainda durante a regeneração do catalisador, bem como a transformação da fase tetragonal para monoclínica e a formação de depósito de carbono.

1.5.4. Catálise enzimática

As lipases são facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis, freqüentemente tolerantes a solventes orgânicos, regiosseletivas e/ou enantiosseletivas. Devido a essas características, esses biocatalisadores são ferramentas valiosas em síntese orgânica e há muitas pesquisas sobre a produção de biodiesel catalisada por lipases⁷⁰.

Na transesterificação, os triglicerídeos, e da mesma maneira os di- e monoglicerídeos, primeiramente são hidrolisados pela lipase; os ácidos graxos formados reagem com o álcool gerando ésteres monoalquílicos⁷¹. Esse mecanismo tem uma implicação relevante na síntese de biodiesel pois, diferentemente da alcoólise catalisada por bases homogêneas, os ácidos graxos livres presentes em determinados óleos podem ser facilmente convertidos a ésteres monoalquílicos⁷⁰.

A transesterificação de triglicerídeos pode ser promovida por diversas lipases sob temperaturas amenas (30 e 40 °C), com ou sem solventes e na presença de diferentes álcoois (Tabela 2)^{72,73}. Porém, o tempo despendido nesse tipo de catálise é muito elevado, geralmente em torno de 48 a 72 horas⁷⁴.

Tabela 2. Reações de transesterificação enzimáticas usando vários tipos de álcoois e lipases⁷⁰

Óleo	Álcool	Fonte de lipase	Conversão (%)	Solvente
Colza	2-etil-1-hexanol	<i>C. rugosa</i>	97	–
Girassol	Etanol	<i>M. miehei</i> (Lipozyme)	83	–
Peixe	Etanol	<i>C. antarctica</i>	100	–
Frituras	Etanol	<i>P. cepacia</i> (Lipase PS-30) + <i>C. antarctica</i> (Lipase SP435)	85,4	–
Sebo, soja e colza	Álcoois primários	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	94,8-98,5	Hexano
	Álcoois secundários	<i>C. antarctica</i> (SP435)	61,2-83,8	Hexano
	Metanol	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	19,4	–
	Etanol	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	65,5	–
Girassol	Metanol	<i>p. fluorescens</i>	3	–
	Metanol		79	Éter de petróleo
	Etanol		82	–

Considerando tais fatores, os processos enzimáticos ainda não são completamente viáveis em escala industrial devido aos elevados custos envolvidos e longos períodos de reação^{34,70,75}.

1.6. Tipos de processo de produção de biodiesel⁴¹

O processo mais simples de produção de biodiesel é através do sistema em batelada. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de processo são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. O tempo de reação é de cerca de 20 minutos, podendo se estender por até uma hora. Primeiramente, o reator é carregado com óleo e posteriormente com o álcool e o catalisador. O sistema permanece sob agitação durante o tempo requerido de reação. Terminada a reação, a agitação é cessada e a mistura reacional é bombeada para um decantador ou para uma centrífuga. O excesso de álcool é eliminado, tanto dos ésteres quanto do glicerol, mais comumente por evaporação. As etapas seguintes do processo são a neutralização do catalisador, lavagem e estocagem do produto.

Os processos contínuos também podem ser empregados para produção de biodiesel. Os reatores do tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactors) são constituídos de tanques de agitação interligados em série, e são uma variação do processo em batelada. Outro tipo de processo contínuo utiliza um sistema reacional de fluxo plugado (PRF). Nesse sistema, em vez da mistura reacional permanecer no tanque de agitação durante toda a reação, ela é mandada continuamente para um reator tubular. Como resultado, tem-se um sistema

contínuo que requer um tempo de residência reduzido (6 a 10 minutos) e que freqüentemente opera em elevadas temperaturas e sob pressão para aumentar a velocidade da reação.

A produção de biodiesel por processo contínuo⁷⁶ pode ser realizada tanto com catalisadores heterogêneos^{49,57} quanto com catalisadores homogêneos^{77,78,79}. Porém, nos sistemas contínuos com reator de leito fixo é necessário que o catalisador seja heterogêneo.

Quando os substratos utilizados apresentam elevado teor de ácidos graxos pode-se optar por um processo que empregue uma pré-esterificação dos ácidos graxos livres e, em seguida, um processo convencional é catalisado por base. Uma alternativa é a neutralização prévia dos ácidos graxos livres. Os sabões formados no processo são separados, o óleo é seco e submetido a uma transesterificação catalisada por base.

Além das tecnologias citadas acima existem, por exemplo, sistemas que não utilizam catalisador seja na presença de co-solvente ou ainda em processos com fluidos supercríticos.

Existe uma variada gama de opções operacionais no mercado de biodiesel e por isso a tecnologia empregada deve ser escolhida em função principalmente da capacidade de produção desejada e do tipo e qualidade da matéria-prima.

Alguns sistemas operacionais são capazes de se adequarem a vários tipos de matéria-primas, outros sistemas já não possuem essa versatilidade. Em geral, para plantas com baixa capacidade de produção e que utilizem substratos variados, um sistema de batelada é uma boa opção. Por outro lado, os sistemas contínuos são mais interessantes quando o volume de produção é mais elevado, porém nesse tipo de sistema a qualidade da matéria-prima deve ser mais uniforme.

1.7. Escolha da Matéria-Prima

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas como óleo de dendê, babaçu, milho, girassol, soja, canola, colza, amendoim, mamona,

óleos e gorduras residuais resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais, etc.

Com sua extensão territorial e variedade climática, o Brasil apresenta um enorme potencial para a produção de diferentes espécies oleaginosas que podem ser utilizadas na síntese do biodiesel. (Tabela 3).

Tabela3. Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel³⁹.

Região	Óleos vegetais disponíveis
Norte	Dendê, babaçu e soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e côco
Centro-Oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê, nabo forrageiro
Sudeste	Soja, mamona, algodão e girassol
Sul	Soja, canola, girassol, algodão, nabo forrageiro

A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta¹⁷.

Neste contexto, o dendezeiro merece atenção especial, pois apresenta o maior rendimento em óleo por área plantada - 5.000 kg de óleo por hectare por ano. Além disso, o dendê é uma cultura perene, com safras anuais que dispensam o replantio³¹.

Além do maior potencial de produção por hectare e ampla possibilidade de cultivo, a composição química do óleo de dendê permite a produção de um biodiesel com propriedades físicas e combustíveis semelhantes às propriedades do óleo diesel. O ácido graxo mais abundante no óleo de dendê é o ácido palmítico (aproximadamente 38 %), seguido do ácido oléico (aproximadamente 45 %). O óleo de dendê praticamente não possui ácido linolênico.

A Figura 13 mostra a similaridade entre as estruturas do n-hexadecano (cetano), componente referência para o óleo diesel mineral, e o palmitato de etila, componente referência para o biodiesel.

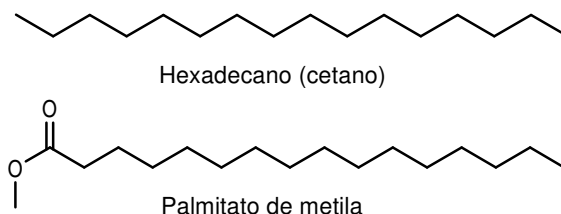


Figura 13. Representação estrutural do n-hexadecano e do palmitato de metila.

Essa semelhança estrutural implica em boas propriedades combustíveis dos ésteres monoalquílicos do óleo de dendê. Ausência de ácido linolênico garante ao biodiesel de óleo de dendê boa estabilidade oxidativa e, assim, boa estabilidade na estocagem⁸⁰.

A soja é produzida em larga escala nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste, embora a razão óleo / área plantada não seja muito elevada. Essa é a oleaginosa de maior importância no agronegócio nacional, sendo que o Brasil é o segundo maior exportador mundial de soja. Portanto, a soja apresenta o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel³¹.

Quanto ao óleo de mamona, seu emprego na produção de biodiesel é algo que deve ser muito bem avaliado. O marco regulatório do programa nacional de produção e uso do biodiesel, através de isenções de tributos e recolhimentos para o combustível obtido através da agricultura familiar, tem direcionado a escolha dessa cultura temporária, por se tratar de uma espécie que requer muita mão-de-obra para o plantio, cultivo, colheita e apresentar uma ótima adaptabilidade em certas áreas do semi-árido nordestino, além da alta produtividade em óleo.

Mas as características físico-químicas (principalmente a viscosidade) do biodiesel produzido a partir da mamona são bastante diferentes daquelas observadas para os ésteres monoalquílicos derivados de qualquer outro óleo vegetal, o que pode acarretar sérias restrições técnicas⁸¹. Embora esse óleo possa ser transesterificado, não há pesquisas conclusivas sobre os efeitos causados pelo uso prolongado do biodiesel de mamona em motores.

O ácido graxo mais abundante na constituição do óleo de mamona é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico), cuja estrutura está ilustrada na Figura 14.

A presença de um grupo hidroxila na cadeia carbônica influencia fortemente as propriedades físicas e químicas deste ácido e de seus ésteres, permitindo reações químicas comercialmente interessantes. Assim, o óleo de mamona é precursor de muitos produtos como: óleos hidrogenados ou ceras para borrachas e plásticos, óleo sulfonado usado em processos têxteis como surfactante aniônico (*Turkey Red Oil*), precursores de poliamidas, lubrificantes, fluidos hidráulicos, poliuretanas, adesivos, materiais para telecomunicação, plastificantes, entre outros. O óleo de mamona pode também ser usado diretamente em sabonetes, cremes hidratantes e batons, devido às suas propriedades emolientes e não comedogênicas¹⁸.

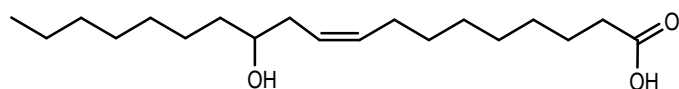


Figura 14. Representação estrutural do ácido ricinoléico.

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, também constituem matérias-primas para a produção de biodiesel⁸². Os óleos utilizados em frituras representam um potencial de oferta surpreendente. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, possíveis de serem coletados, revelou que há uma disponibilidade anual, no Brasil, superior a 30.000 toneladas anuais³¹.

Também são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos. Como o Brasil é um grande produtor de carnes e couros, a oferta de tais matérias-primas é substancial³¹.

Mas, tanto os óleos residuais quanto os sebos animais apresentam alguns problemas técnicos devido aos teores de acidez e umidade e presença de certos contaminantes^{31, 83}.

1.8. Propriedades e Especificações

Para que o biodiesel seja aceito no mercado é imprescindível que esteja em conformidade com determinadas especificações.

Os parâmetros que constituem as especificações de controle de qualidade do biodiesel podem ser divididos em parâmetros gerais, também utilizados na especificação do óleo diesel, e em parâmetros criados para a especificação do biodiesel – definidos pela composição química e pureza dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos. Na Tabela 4 estão indicados os parâmetros que compõem a especificação para o biodiesel.

As características constituintes da especificação do biodiesel podem ser divididas em (i) relacionadas com as etapas do processo de produção (eficiência da reação de síntese, separação dos ésteres, eliminação do excesso de álcool, lavagem e outros tratamentos); (ii) relacionada com as características químicas e estruturais e às vezes com a qualidade da matéria-prima da qual o biodiesel proveio. Entretanto, alguns parâmetros de qualidade ainda podem estar relacionados tanto com o processo de produção quanto com as características da matéria-prima (Tabela 4).

1.8.1. Propriedades que dependem das características estruturais da matéria-prima

A **viscosidade** é a medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade deve ser tal que assegure o escoamento do produto do tanque até a câmara de combustão, execute a função lubrificante do diesel em relação aos componentes do sistema de injeção, e promova a boa pulverização do diesel injetado na câmara. Valores de viscosidade dentro da faixa de controle conduzem a uma melhor penetração e dispersão do combustível, lubrificação adequada do sistema de injeção e redução de desgaste do bico injetor e do pistão. As outras vantagens alcançadas são a redução na emissão de fumaça e de materiais particulados e um melhor desempenho no consumo de combustível:

Tabela 4. Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel.

Características	Unidades	Limites	Especificações		Propriedades dependentes	
			Típicas do óleo diesel	Criadas para o Biodiesel	Do processo de produção	Da matéria-prima
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	✓			
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,060	✓		x	
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	Anotar (1)	✓		x	x
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	✓		x	
Enxofre total, máx.	% massa	0,001	✓		x	x
Corrosividade ao cobre	-	1	✓			
Número de Cetano, mín.	-	45	✓			x
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(2)	✓		x	x
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	✓		x	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	✓		x	
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02		✓	x	
Glicerina total, máx.	% massa	0,38		✓	x	
Aspecto	-	LII (3)	✓		x	
Destilação; 95 % vol.	°C	360 (4)		✓		
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	Anotar (5)	✓		x	x
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5		✓	x	
Índice de iodo, máx	% massa	Anotar		✓		x
Monoglicerídeo, máx	% massa	1,00		✓	x	
Diglicerídeos, máx	% massa	0,25		✓	x	
Triglicerídeos, máx	% massa	0,25		✓	x	
Sódio + Potássio	mg/kg	10		✓	x	
Fósforo, máx	mg/kg	10		✓	x	
Estabilidade a oxidação a 110 °C	h	6		✓		x

✓ Especificações típicas do óleo diesel ou criadas para o biodiesel

x As propriedades que compõem a especificação do biodiesel podem ser dependentes das propriedades das matérias-primas, outras podem ser dependentes do processo de produção ou serem dependentes de ambos.

Obs: Alguns desses parâmetros podem constituir a especificação para o Biodiesel em algum país e em outros não.

Nota:

(1) A mistura biodiesel – óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para a viscosidade a 40 °C constantes da Portaria ANP, em vigor, que especifica o óleo diesel automotivo.

(2) A mistura biodiesel – óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Ponto de entupimento de filtro constantes da Portaria ANP, em vigor, que especifica o óleo diesel automotivo.

(3) LII – Límpido e isento de impurezas.

(4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(5) A mistura biodiesel – óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para a massa específica a 20 °C constantes da Portaria ANP, em vigor, que especifica o óleo diesel automotivo.

A viscosidade cinemática do biodiesel aumenta com o aumento da cadeia carbônica e é inversamente proporcional ao número de insaturações nela presentes. Para um mesmo composto insaturado a viscosidade apresenta uma maior dependência da configuração da dupla ligação (*cis* ou *trans*) do que da posição das mesmas. As viscosidades cinemáticas de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados estão indicadas na Tabela 5⁸⁴.

Tabela 5. Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm² / s) de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados com configurações *cis* e *trans*⁸⁴.

Ácido graxo	Configuração da dupla ligação	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
18:1; Δ6	4,64	5,51
18:1; Δ9	4,51	5,86
18:1; Δ11	4,29	5,41
18:2; Δ9,12	3,65	5,33
20:1; Δ11	5,77	–
22:1; Δ13	7,33	–

Δ = Posição da dupla ligação

Ácidos graxos livres e hidroxilas implicam em um aumento acentuado na viscosidade. Por exemplo, para o ácido oléico a viscosidade é igual a 19,91 mm²/s enquanto que para o ácido ricinoléico o valor atinge 142,21 mm²/s. Já para o oleato de metila e para o ricinoleato de metila as viscosidades são iguais a 4,51 e 15,44 mm²/s, respectivamente, Tabela 6⁸⁴.

Tabela 6. Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm² / s) de alguns compostos graxos⁸⁴.

Ácido/Éster	Cadeia carbônica do ácido graxo								
	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:1-12OH
TG	nd	nd	nd	nd	nd	32,94	24,91	17,29	nd
Ácido	5,63	nd	nd	nd	nd	17,53	11,94	nd	142,21
Metil	1,72	2,43	3,30	4,38	5,85	4,51	3,65	3,14	15,44
Etil	1,87	2,63	3,52	4,57	5,92	4,78	4,25	3,42	nd
Propil	2,30	3,04	4,05	5,30	6,78	5,44	4,39	nd	nd
Iso-propil	nd	nd	3,91	5,20	nd	nd	nd	nd	nd
Butil	2,60	3,39	4,47	6,49	7,59	5,69	4,80	nd	nd
Iso-butil	nd	3,48	4,65	6,02	nd	nd	nd	nd	nd

TG = triglicerídeo

O **número de cetano (NC)** é o primeiro indicativo da qualidade de um combustível para motores do ciclo diesel; a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel pode ser medida pelo número de cetano.

O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é consequência do tempo requerido para que ocorra a pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, e a sua mistura com o ar seguido das reações químicas precursoras da combustão e finalmente da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível⁴¹.

A qualidade de ignição do diesel e do biodiesel pode ser medida pelo seu número de cetano (NC) ou calculado pelo índice de cetano (IC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde se compara o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido.

O combustível padrão é uma mistura equivalente de n-hexadecano ou cetano (NC = 100) e alfa-metilnaftaleno (NC = 0). Portanto, um combustível com NC = 45 tem a mesma qualidade de ignição que uma mistura dos padrões acima contendo 45% de cetano. O heptametilnonano (HMN), com NC = 15, foi adotado como o limite inferior da escala, em substituição ao alfa-metilnaftaleno do procedimento original, por ser um composto mais estável⁴¹.

Para o diesel mineral, NCs elevados estão relacionados com a redução na emissão de NO_x ⁸⁵. Apesar do NC de compostos graxos ser relativamente superior ao do óleo diesel convencional, a emissão de NO_x geralmente é levemente superior quando o combustível utilizado é o biodiesel⁸⁶.

Porém, a relação entre o NC e a emissão dos motores é complicada por muitos fatores, incluindo o nível de tecnologia do motor em questão.

Motores antigos com injeção a baixa pressão são geralmente muito sensíveis a variações no NC e um aumento no valor desse parâmetro causa uma redução significativa na emissão de NO_x .

Por outro lado, motores modernos equipados com controle de velocidade de injeção do combustível não são muito sensíveis ao NC do combustível⁸⁷.

O mesmo perfil do NC é seguido pelo calor de combustão (HG)*. O conteúdo energético dos ésteres graxos é outra propriedade que indica a viabilidade do uso desses compostos como combustível⁸⁷.

A tendência à solidificação do combustível é avaliada através das **propriedades relacionadas com a estabilidade ao frio**, ou seja, **ponto de névoa** (temperatura inicial de cristalização dos componentes saturados do combustível) e **ponto de fluidez** (temperatura em que o combustível não flui mais)⁸⁰.

Valores do ponto de névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida do motor e a perdas de potência do equipamento devido à obstrução das tubulações e filtros do sistema de combustível.

A estabilidade ao frio representa um inconveniente para a aceitação do biodiesel como combustível alternativo, principalmente em países de clima temperado. A melhora nessas propriedades implica em diminuir a temperatura inicial de cristalização dos componentes saturados e de solidificação do combustível. Isto pode ser alcançado através da mistura de biodiesel ao óleo diesel mineral, adição de aditivos redutores de cristalização e misturas de ésteres graxos de álcoois ramificados com os ésteres metílicos^{41,87}.

O efeito do tamanho da cadeia carbônica do álcool formador dos ésteres graxos nas propriedades de estabilidade a frio é muito bem definido. O ponto de fusão do palmitato de metila e do estearato de metila são 30,5 e 39 °C, respectivamente, enquanto que os pontos de fusão dos ésteres isopropílicos do ácido palmítico e esteárico são 13 e 28 °C, respectivamente. O ponto de névoa dos ésteres metílicos, isopropílicos e sec-butílicos do óleo de soja são igual a 0 °C, -9 °C e -12 °C, respectivamente⁸⁸.

De um modo geral, o álcool utilizado na produção do biodiesel influencia de maneira muito mais pronunciada as propriedades de estabilidade a frio do que a viscosidade cinemática e o número de cetano do combustível. Todas essas observações podem ser constadas na Tabela 7.

* Quantidade de calor liberada pela combustão de um mol de substância, produzindo CO₂ e H₂O.

Tabela 7. Propriedades dos ácidos e ésteres graxos de relevância no Biodiesel⁸⁸.

Composto	P _{fusão} (°C)	P _{ebulição} (°C)	NC	Viscosidade	HG (kg cal/mol)
12:0					
Ácido	44	131	-	-	1763
Éster metílico	5	266	61,4	2,43(cin)	1940
Éster etílico	-1,8	163	-	2,88(din)	2098
14:0					
Ácido	58	251	-	-	2074
Éster metílico	18,5	295	66,2	3,23 (cin)	2254
Éster etílico	12,3	295	66,9	-	2406
16:0					
Ácido	63	350	-	-	2384
Éster metílico	30,5	-	74,5	4,38(cin)	2550
Éster etílico	19,3	-	85,9	-	2717
18:0					
Ácido	71	360	61,7		2696
Éster metílico	39	442	86,9	4,74	2859
Éster etílico	31	199	97,7		3012
18:1					
Ácido	16	286	46,1	-	2657
Éster metílico	-20	218	55-59	4,51	2828
Éster etílico		216	53,9-67,8	5,50(din)	-
18:2					
Ácido	-5	230	31,4		
Éster metílico	-35	215	38,2-42,2		
Éster etílico	-	270	37,1-39,6	3,65	2794
18:3					
Ácido	-11	230	20,4	-	-
Éster etílico	-52	109	20,6-22,7	3,14	2750

HG: Calor de combustão.

O **índice ou valor de iodo** é um parâmetro que determina a quantidade total de insaturações de um óleo ou de seus derivados, é expresso em 10⁻² g de iodo equivalentes às insaturações presentes em 1 g de amostra⁸⁹. O índice de iodo é um dos parâmetros de identidade dos óleos e gorduras e o biodiesel apresentará índice de iodo semelhante ao dos triglicerídeos precursores do combustível.

O biodiesel oriundo de óleos vegetais com elevada quantidade de ácidos graxos saturados (baixo índice de iodo) apresenta número de cetano maior em relação ao provindo de óleos vegetais com elevado índice de iodo. Por outro lado, as propriedades relacionadas com a estabilidade ao frio e a viscosidade cinemática do biodiesel com maior índice de iodo são melhores do que as do biodiesel mais saturado.

Embora o índice de iodo determine a quantidade total de insaturações, esse não é um método adequado para fornecer informações sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel, pois esse índice não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade oxidativa de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos.

Ferrari e colaboradores⁹⁰ estudaram a estabilidade oxidativa de ésteres etílicos de óleos de soja de procedências distintas. Embora o óleo de soja neutro (que passou apenas pelo processo de neutralização dos ácidos graxos livres), refinado e usado em fritura apresentassem índices de iodo próximos, a estabilidade oxidativa do biodiesel comportou-se de maneira distinta. O biodiesel de óleo de soja neutro apresentou maior estabilidade, seguido pelo refinado e usado em fritura. Por conter antioxidantes naturais em sua composição, o óleo de soja neutro originou um biodiesel com maior estabilidade oxidativa. O biodiesel de óleo refinado – que tem removida parte de seus antioxidantes pelo processo de desodorização – apresentou menor estabilidade que a do biodiesel produzido a partir do óleo neutro e maior que a do biodiesel de óleo de fritura.

A **estabilidade oxidativa** diminui com o aumento no número de insaturações no ácido graxo. Por exemplo, o ácido linolênico (18:3) tem maior tendência a oxidar do que o ácido oléico (18:1)⁹¹. Os ácidos graxos muito insaturados, quando aquecidos, podem polimerizar levando à formação de depósitos de goma no motor.

A auto-oxidação de compostos insaturados ocorre com velocidades diferentes de acordo com o número e posição das duplas ligações. As posições alílicas da cadeia carbônica do ácido graxo são susceptíveis à oxidação e as posições bis-alílicas, comuns no ácido linoléico (duplas ligações no C9 e C12, posição bis-alílica no C11) e no ácido linolênico (duplas ligações no C9, C12 e C15, posições bis-alílicas no C11 e C14) são mais susceptíveis à oxidação do que as posições somente alílicas. Como exemplo, as velocidades relativas de

oxidação para os ésteres metílicos e etílicos dos ácidos oléico, linoléico e linolênico são, respectivamente, 1, 48 e 91⁸⁷.

Os motores são projetados para funcionarem com combustíveis em uma determinada faixa de **densidade**, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar-combustível adequada, aumentando, assim, a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado²⁷.

As massas específicas ou densidades do óleo diesel, dos óleos vegetais e do biodiesel não diferem muito entre si, de maneira que causem uma não conformidade do biodiesel em relação a esse parâmetro.

1.8.2. Propriedades dependentes do processo de produção

O **índice de acidez**, a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra⁸⁹. É a medida direta da quantidade de ácido graxo livre presente no B100 ou de ácido utilizado como catalisador. O valor de acidez pode aumentar como o tempo e estocagem pelo contato do biodiesel com água.

A **corrosividade ao cobre**⁴¹ também é um parâmetro que monitora a presença de ácidos no combustível e, para o biodiesel, a não conformidade com este parâmetro está relacionado com o teor de ácidos graxos livres.

A presença de **água e de sedimentos** em níveis superiores àqueles pré-fixados é altamente prejudicial ao biodiesel, pois acelera sua deterioração e prejudica sua combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível⁴¹.

Quando o biodiesel está estocado, a água pode hidrolisar os ésteres, aumentando o teor de ácidos graxos livres e também pode favorecer o crescimento de microorganismos⁹².

O teor de **glicerina livre** refere-se ao glicerol presente no combustível devido à separação incompleta das fases após o término da transesterificação.

Embora o glicerol seja insolúvel no biodiesel, esse subproduto pode permanecer suspenso no biodiesel ou ligeiramente solubilizado no combustível.

Mono, di e triglicerídeos indicam que a reação de transesterificação foi incompleta. Como esses contaminantes são ésteres de glicerol, a soma dos três é denominada de **glicerina ligada**. **Glicerina total** é o somatório da glicerina livre e ligada⁴¹.

Triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerina livre e glicerina total são parâmetros relativos à eficiência da rota sintética e purificação do biodiesel. Deste modo, as condições reacionais envolvidas na transesterificação devem ser muito bem otimizadas, bem como o emprego de etapas de lavagem do produto para garantir a remoção total desses contaminantes que produzem acroleína ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), um poluente cancerígeno, durante a combustão do biodiesel²⁶.

Além disso, os mono, di e triglicerídeos interferem na viscosidade e nas propriedades de estabilidade a baixas temperaturas do combustível.

A porcentagem de **resíduo de carbono** correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo combustível na câmara de combustão. Valores altos de resíduo de carbono podem levar à formação de uma quantidade excessiva de resíduo na câmara de combustão e causar contaminação de óleo lubrificante por fuligem⁴¹. A causa mais comum de carbono residual excessivo no biodiesel é um nível elevado de glicerina total uma vez que esses contaminantes apresentam combustão incompleta e conseqüentemente geram depósito de carbono no motor⁹². Os ácidos graxos livres, sabões e polímeros também resultarão em excesso de carbono residual.

O **Ponto de fulgor** é a temperatura na qual o combustível entra em ignição quando exposto a uma chama ou faísca. É determinante para a classificação quanto à inflamabilidade de um material. O ponto de fulgor típico dos ésteres graxos é superior a 200 °C, temperatura esta que permite classificá-los como não-inflamáveis⁹².

O ponto de fulgor serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. A presença de álcool diminui o ponto de fulgor do biodiesel. O excesso de álcool utilizado na

síntese do biodiesel é removido durante a etapa de purificação do produto, porém é possível que esse não seja eliminado por completo⁴¹.

O teor de cinzas é um indicador importante da quantidade de resíduo metálico no combustível. A maior fonte de resíduo metálico são os resquícios de catalisador, principalmente quando emprega-se catálise homogênea⁴¹.

A presença de fosfatídeos, ou seja, um refino incompleto do óleo vegetal é a principal fonte de fósforo no biodiesel. Teor elevado desse elemento pode acarretar em uma não conformidade no teste de teor de cinzas⁴¹.

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO₂ e SO₃, que ocorre durante a combustão do produto. Embora os óleos vegetais, e por consequência, o biodiesel possuam baixas concentrações ou praticamente nenhuma quantidade de enxofre em sua composição, o teste de **teor de enxofre** indica a contaminação do biodiesel por material protéico, principalmente se a matéria-prima empregada para produzir o biodiesel for óleo ou gordura residual⁴¹. Outras possíveis fontes de contaminação são os catalisadores a base de enxofre empregados no processo e os reagentes utilizados nas etapas de purificação do biodiesel (ácidos utilizados na neutralização e lavagem do produto).

O biodiesel apresenta um ponto de fulgor superior ao do óleo diesel mineral, portanto a segurança na estocagem é uma vantagem do biodiesel. A estabilidade durante a estocagem depende da quantidade de ésteres de ácidos graxos com maior número insaturações. A estabilidade também está relacionada com presença de ar, traços de metal, peróxidos, luz, temperatura (que não deve exceder os 30 °C) e natureza do compartimento de estocagem, sendo estes dois últimos os mais relevantes. O índice de acidez e teor de água também devem ser muito bem controlados, para evitar a deterioração de certos componentes do motor⁸⁰.

1.9. Glicerol⁹³

Atualmente, mais de 97 % do volume de glicerol utilizado em aplicações industriais apresenta elevada pureza (superior a 97 %). O custo da purificação deste produto é de US\$ 400,00 / ton e o seu preço varia entre US\$ 1,30 a US\$ 2,00/kg. A glicerina bruta (50 % a 90 % em glicerol) é vendida por preços inferiores, que dependem do conteúdo de glicerol, do tipo e quantidade de contaminante presente e da demanda. Como o glicerol é um subproduto da transesterificação de óleos e gorduras, segundo o National Renewable Energy Laboratory (NREL-EUA) é estimado que a substituição de 2 % do diesel mineral por biodiesel nos Estados Unidos até 2012, levará a um consumo de aproximadamente 1,1 bilhão de galões de biodiesel e cerca de 360 mil toneladas de glicerol serão geradas.

Como o mercado do biodiesel é crescente em todos os continentes, o preço da glicerina crua pode cair para até US\$ 0,15/kg. Para o glicerol (glicerina com pureza superior a 97 %), estima-se uma cotação entre US\$ 0,45 e US\$ 1,10/kg. Se essa previsão for alcançada, o glicerol se tornará uma importante matéria-prima para o setor químico.

Neste contexto de queda no preço e aumento na disponibilidade do glicerol, novos produtos derivados desse insumo devem ser criados e métodos simples e baratos de refino da glicerina gerada pela produção de biodiesel devem ser desenvolvidos.

1.9.1. Modificações do glicerol

Os produtos convencionais derivados do glicerol são obtidos a partir de modificações estruturais muito simples. O desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas que permitam a produção de novos compostos ainda encontra como principal barreira o elevado custo do glicerol. A queda no preço dessa matéria-prima permitirá o desenvolvimento de polímeros, éteres e outros inúmeros produtos.

Compostos multifuncionais podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de modificações estruturais na molécula de glicerol, como indicado na Figura 15.

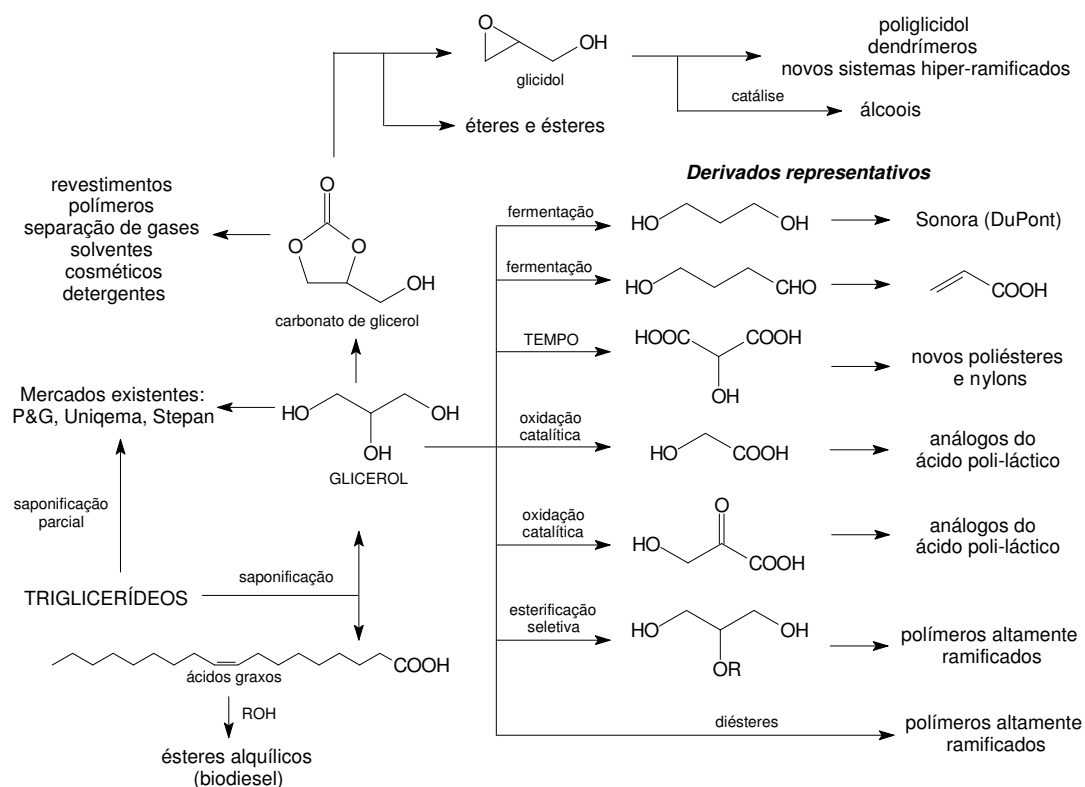


Figura 15. Aproveitamento do glicerol⁹³

1.10. Biodiesel no Brasil

O Brasil possui uma longa e significativa experiência no uso de biomassa como fonte de energia - especialmente com o desenvolvimento de tecnologia gerada no Pro-Álcool (1975) e durante a implementação do Pró-Óleo (1980). Com isso, o país adquiriu muitas informações tecnológicas e operacionais sobre o uso de biomassa em grande escala⁹⁴.

O Brasil foi muito afetado pela alta dos preços do petróleo no mercado internacional ocorrida na década de 1970. Como reação a esse cenário, o governo brasileiro procurou reduzir progressivamente as importações de petróleo, intensificando a prospecção de petróleo nacional, inclusive em plataformas submarinas. Também houve o desenvolvimento de diversos programas governamentais para a substituição de derivados do petróleo. A primeira iniciativa

foi o Pró-Álcool como resposta ao primeiro choque de preço do petróleo em 1973. Posteriormente, com a crise do petróleo de 1979, o governo introduziu novos programas de substituição de derivados do petróleo, dentre eles o programa de produção de óleos vegetais para fins energéticos – PróÓleo - segundo o qual parte da produção de óleos vegetais seria destinada à substituição do óleo diesel⁹⁵.

Embora o Pró-Óleo tenha sido oficialmente aprovado pelo governo brasileiro, ele nunca foi implementado. Contudo, não se pode desprezar a experiência acumulada e sua importância na formulação de novos planos e programas de energia sustentável e renovável.

Fazendo um breve histórico da produção e uso de óleos vegetais e de biodiesel como combustíveis no Brasil, as primeiras referências datam da década de 1920⁹⁴.

No dia 30 de outubro de 1980, Expedito Parente anunciou o desenvolvimento do PRODIESEL, um substituto vegetal para o óleo diesel mineral, cujo lançamento somente foi feito após exaustivos testes de aplicabilidade realizados ao longo dos anos de 1979 e 1980 e que rendeu a primeira patente mundial do biodiesel e do querosene vegetal de aviação (PI – 8007957, de 1980)³¹

Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação. O objetivo desse programa é diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação de diesel de petróleo e ainda criar emprego e renda no campo⁹⁵.

Atualmente, muitas pesquisas e testes, voltados à utilização de biodiesel, estão sendo realizados no país. Destacam-se a seguir algumas dessas iniciativas.

A Universidade Federal do Paraná vem desenvolvendo tecnologias para a produção de ésteres e óleo de soja, visando a sua mistura ao diesel, desde 1983.

Desde o ano de 2000, existe no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus (BA), uma planta piloto de produção de biodiesel metílico, a

partir de óleo de dendê e gorduras residuais. O biodiesel produzido está sendo testado em frotas de veículos da própria Universidade e em embarcações que circulam na Baía de Camamu. O projeto tem um aspecto ambiental e social muito importante, pois recolhe os óleos utilizados na cidade, em cozinhas industriais, restaurantes etc. para serem beneficiados e transformados em combustíveis.

No Ceará quem está à frente do projeto é a empresa Tecnologias Bioenergéticas Ltda. – Tecbio - e a Fundação Núcleo de Tecnologia do Ceará – Nutech - que recentemente estabeleceram parcerias para fomentar o cultivo de mamona para a produção de biodiesel no estado. Até 2007, a expectativa é de que sejam cultivados 70 mil hectares de mamona, que deverão atingir 66 dos 184 municípios do estado e que podem render 28 milhões de litros de biodiesel.

Já existem também algumas empresas habilitadas a produzir biodiesel a partir de soja, como a Ecomat no estado do Mato Grosso. A Soyminas Biodiesel há sete anos produz o biodiesel em Cássia (MG)⁹⁵. Recentemente, a Agropalma – empresa oleoquímica que gera excedente de ácidos graxos em seus processos – desenvolveu um método de esterificação direta desses ácidos graxos para a produção de biodiesel, utilizando um catalisador ácido heterogêneo baseado em nióbio. Isso mostra a importância dos catalisadores ácidos heterogêneos no aproveitamento de insumos que anteriormente eram considerados subprodutos com baixo valor agregado⁹⁶.

São inúmeras as motivações para a produção de biodiesel e implementação do Programa Nacional de Biodiesel. No âmbito social, os benefícios são a fixação do homem no campo em condições dignas, geração de novos empregos diretos e indiretos, inclusão social e desenvolvimento regional. Isto implica em dizer que a produção e consumo de biodiesel devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas⁹⁵.

A redução da dependência de petróleo para a produção de óleo diesel também será conquistada pela inserção do biodiesel em nossa matriz energética, o que será de grande valia dos pontos de vista econômico, político e estratégico. Isto porque, mesmo que o Brasil alcance a auto-suficiência em petróleo nos

próximos anos, será preciso continuar importando diesel. O problema é que o óleo extraído das profundezas marítimas da costa brasileira tem qualidade inadequada para a produção do óleo diesel. Na maior parte das jazidas, principalmente na da bacia de Campos, o petróleo é do tipo pesado, caracterizado por ainda não ter completado seu ciclo de maturação⁹⁷.

1.10.1. A importância da rota etílica

O metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial e seus usos nas reações de transesterificação têm sido freqüentes⁴¹.

O biodiesel utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos é uma mistura de ésteres produzidos pela rota metílica. O metanol geralmente é obtido de fontes fósseis não-renováveis, mas também pode ser obtido por destilação seca da madeira; esta rota, no entanto, produz quantidades menores. A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada, porém, esta rota apresenta a desvantagem de que o metanol é extremamente tóxico, podendo causar cegueira e morte⁹⁵.

A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do deste álcool, ainda que anidro, implica em problemas na separação da glicerina do meio reacional. Entretanto, o uso de etanol é vantajoso, pois o Brasil, ainda, é o maior produtor mundial de etanol sintetizado a partir de cana-de-açúcar⁹⁵. Além de ser proveniente de fonte renovável, a utilização do etanol resultará em maiores ganhos no mercado de carbono. Quanto às dificuldades na separação das fases em reações que empregam etanol na síntese do biodiesel, as mesmas podem ser contornadas por ajustes nas condições reacionais.

1.11. Impactos ambientais

O uso do biodiesel em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente. Um dos benefícios são as menores emissões de gases poluentes, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos aromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e CO₂. A substituição total do diesel de

petróleo por ésteres metílicos de óleo de soja, por exemplo, diminui as emissões de CO₂, CO, HC, CPAs, MP e SO_x nas proporções de 78-100, 48, 67, 80 47 e 99 %, respectivamente. Essas reduções, embora em menores proporções, persistem mesmo quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias (Figura 16)³⁹.

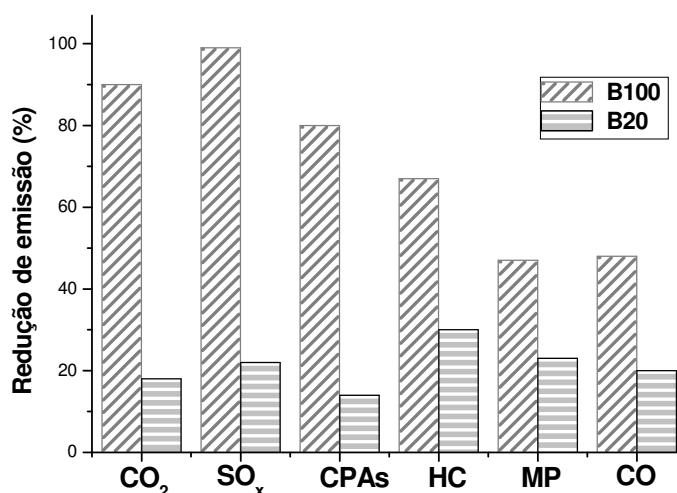


Figura 16. Redução na emissão de poluentes decorrente do uso de biodiesel metílico em motores de ciclo diesel³⁹. B100 (biodiesel puro) e B20 (mistura binária, 20 % biodiesel e 80 % óleo diesel).

A utilização do biodiesel permite o estabelecimento de um ciclo de carbono mais balanceado, isto é, o CO₂ liberado quando o combustível é queimado no motor é absorvido integralmente pela fotossíntese, durante o crescimento das próximas safras de biomassa das quais se produzirá o álcool e o óleo⁹⁸. Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas para o país. O biodiesel pode ser enquadrado nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo - MDL.

2. Objetivos

- Sintetizar ésteres metílicos para determinar a composição química dos óleos de soja, canola, milho, andiroba e utilizado em frituras.
- Avaliar a viscosidade cinemática, densidade e o comportamento térmico dos ésteres metílicos dos óleos supracitados.
- Otimização do método de quantificação por RMN-¹H.
- Estudar a etanólise via catálise básica homogênea de óleo de soja refinado e óleo de fritura. Implementar melhorias no processo de separação de fases e purificação dos ésteres etílicos .
- Sintetizar e caracterizar um catalisador ácido heterogêneo e utilizá-lo na transesterificações do óleo de soja, otimizando as condições reacionais do processo.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Os óleos vegetais refinados comerciais – soja (Lisa[®]), milho e canola (Salada[®]) – foram comprados em um supermercado. O óleo de andiroba refinado foi fornecido pela Florabrasil[®]. O óleo utilizado em frituras foi cedido pela Cooperativa de Reciclagem Remodela (Campinas, SP).

Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico (p.a.) e usados sem tratamento prévio:

- Acetona, hexano, metanol, isopropanol, tolueno, ácido clorídrico, ácido fosfórico e o sulfato de magnésio (Synth); Hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, oxicleto de zircônio, fenolftaleína, azul de bromofenol, ácido palmítico e ácido láurico (Vetec); Ácido acético, ácido nítrico, ácido sulfúrico e sulfato de amônio (Ecibra); Linoleato de metila e linolenato de metila (Fluka); Ácido oléico e Amberlyst[®] (Merck); Etanol anidro (Chemco); Lewatit[®] (Bayer); reagente de Karl Fischer (Qeel); CDCl_3 (Acros) e sódio metálico (Riedel – de Haën).

3.2. Análise das Matérias-Primas

3.2.1. Índice de acidez⁸⁹

Este parâmetro foi determinado segundo o método descrito pela norma ASTM D1962-85 e calculado através da equação (1). O índice de acidez é a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra.

$$\text{Índice de acidez} = V.K/m \quad \text{Eq (1)}$$

onde:

V = volume gasto (mL)

K = mg KOH/mL de solução

m = Massa de amostra (g)

A porcentagem de acidez em ácido oléico⁹⁹ foi obtida através da Equação 2:

$$\% \text{ Acidez} = 0,503 \times \text{Índice de acidez} \quad \text{Eq (2)}$$

3.2.2. Teor de água¹⁰⁰

O teor de água foi determinado pelo método de Karl Fischer segundo a norma Ca 2z-84 da AOCS. Os insumos analisados foram: óleo de soja refinado, óleo utilizado em frituras, etanol e metanol.

O teor de água foi calculado pela Equação (3):

$$\% \text{ H}_2\text{O} = (100 \times E \times V)/m \quad \text{Eq (3)}$$

onde:

E = Equivalente em água do reagente de Karl Fischer (g/mL).

V = Volume da solução de Karl Fischer gasto na titulação da amostra de óleo (mL).

m = Massa de amostra (g)

3.3. Análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo GEMINI 2000 (300 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono dos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres de ácidos graxos e glicerina foram simulados utilizando os seguintes softwares: ChemOffice Ultra 2005 versão 9.0 e ACD/Lab versão 4.0. Os espectros de RMN-¹H tanto dos óleos vegetais quanto dos ésteres monoalquílicos foram processados utilizando os softwares ACD/Lab versão 4.0 e MestreC versão 4.5.2.0.

3.4. Análises dos ésteres metílicos

As análises realizadas para os ésteres metílicos dos óleos de andiroba, canola, milho, soja e utilizados em fritura foram:

- (i) quantificação dos ácidos graxos constituintes (análises realizadas por CG e por RMN-¹H);
- (ii) calorimetria diferencial por varredura (DSC);
- (iii) viscosidade cinemática a 20 °C;
- (iv) densidade a 20 °C.

3.4.1. Quantificação dos ácidos graxos

3.4.1.1. Síntese dos padrões de ésteres metílicos

Os ésteres metílicos dos ácidos oléico, palmítico e láurico foram sintetizados via catálise ácida homogênea. O metanol foi acidulado até pH = 1 com HCl anidro, conforme mostrado na Figura 17.

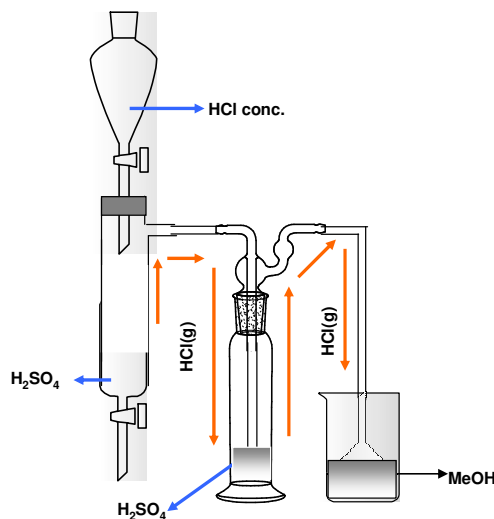


Figura 17. Esquema do processo de acidulação do metanol.

Aproximadamente 20 mL de metanol acidulado e 20 g do ácido graxo foram adicionados a um balão equipado com condensador de refluxo. A mistura foi mantida em agitação na temperatura de refluxo do metanol por 40 minutos.

Para isolar o produto, foi adicionado inicialmente um volume de hexano; a fase orgânica foi lavada com água até o meio aquoso tornar-se neutro. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e submetida à evaporação do hexano. Posteriormente, os ésteres gerados foram destilados em Kugelrohr (180 °C, 10 mbar).

Esses compostos, bem como ésteres metílicos dos ácidos linoléico e linolênico obtidos comercialmente, foram utilizados como padrões para a determinação e quantificação dos triglicerídeos analisados.

3.4.1.2. Síntese dos ésteres metílicos de óleos vegetais

As sínteses foram realizadas via catálise básica homogênea, com uma razão molar metanol : triglicerídeo de 8 : 1 e 1 % (m/m) de hidróxido de sódio em

relação à massa de triglicerídeo. As quantidades utilizadas nas reações foram 100 g de óleo vegetal, 30 g de metanol e 1 g de NaOH. As reações foram conduzidas por 1 hora a 70 °C.

O isolamento do produto foi realizado de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.1.1.

3.4.1.3. Determinação dos ácidos graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais foi determinada por cromatografia gasosa após a preparação dos ésteres metílicos. As análises foram realizadas em um cromatógrafo HP5890 série II, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna AT-Wax (20 m X 0,25 mm X 0,25 µm). A temperatura do forno permaneceu a 100 °C por 1 minuto, em seguida foi elevada até 220 °C em 6 minutos, permanecendo nesta temperatura por 20 minutos (taxa de aquecimento = 20 °C/min). Os componentes graxos foram identificados pela comparação com os tempos de retenção dos ésteres metílicos padrões e a quantificação foi feita pela normalização das áreas.

A quantificação dos ácidos graxos por RMN-¹H pode ser efetuada tanto para os ésteres monoalquílicos quanto para os óleos e gorduras a partir dos quais os ésteres foram sintetizados. Contudo, as análises foram executadas apenas para os óleos vegetais. A finalidade dessa análise foi comparar os teores de ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais obtidos por RMN-¹H com os teores desses ácidos graxos determinados por CG.

Para tanto, cerca de 15 mg de amostra foram adicionados ao tubo de RMN e clorofórmio deuterado foi usado como solvente.

3.4.2. Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

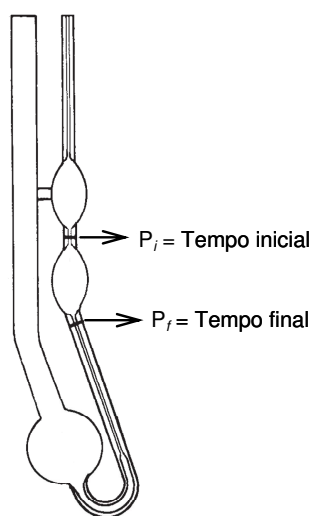
Esta análise térmica foi realizada em um instrumento DSC 2910 TA Instruments, com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, entre -20 a 60 °C.

3.4.3. Viscosidade Cinemática e Densidade⁸⁹

As densidades das amostras foram obtidas através de um picnômetro previamente calibrado com água deionizada a 20 °C.

A determinação da viscosidade foi efetuada em um viscosímetro de Ostwald (Figura 18) imerso em um banho a temperatura constante (20 °C). A determinação da viscosidade consiste em medir o tempo (em segundos) que um volume fixo de líquido leva para escoar pelo capilar do viscosímetro calibrado sob a ação da gravidade.

A viscosidade cinemática é o produto do tempo e da constante da calibração do viscosímetro e foi calculada pela Equação (4.)



$$\nu = c.t \quad \text{Eq. (4)}$$

onde:

c = constante de calibração do viscosímetro ($1,0849 \times 10^{-3} \text{ mm}^2.\text{s}^{-2}$)

t = tempo, em segundos, que o líquido demora a percorrer o espaço entre a primeira e a segunda marcação do viscosímetro, conforme indicado na Figura 18.

Figura 18. Viscosímetro de Ostwald

3.5. Quantificação das transesterificações por RMN-¹H

Os ésteres etílicos de óleo de soja utilizados neste ensaio foram sintetizados e purificados de acordo com o item 3.3.1.1. O produto foi analisado por RMN-¹³C e RMN-¹H e depois foi utilizado no preparo de um conjunto de misturas binárias de ésteres etílicos e óleo de soja. Essas misturas foram preparadas variando-se a concentração de EES (ésteres etílicos de óleo de soja) em óleo de soja. As concentrações estudadas estão na Tabela 8.

As misturas foram preparadas em triplicatas e analisadas por RMN-¹H e a partir dos seus espectros foram calculadas as porcentagens de EES em óleo de

soja. Os resultados obtidos por RMN-¹H foram comparados com as porcentagens reais. Os cálculos realizados serão discutidos posteriormente. As conversões obtidas neste trabalho foram calculadas conforme a metodologia desenvolvida nesses ensaios.

Tabela 8. Composição das misturas de EES em óleo de soja.

Misturas	EES (%)	OS (%)	EES + OS (g)
OS	0	100	-
EES-1	1	99	5
EES-2,5	2,5	97,5	5
EES-5	5	95	5
EES-7,5	7,5	92,5	5
EES-10	10	90	5
EES-20	20	80	5
EES-30	30	70	5
EES-40	40	60	5
EES-50	50	50	5
EES-60	60	40	5
EES-70	70	30	5
EES-80	80	20	5
EES-90	90	10	5
EES-95	95	5	5
EES	100	0	5

EES + OS = Massa total de cada mistura binária

EES = Éster etílico de óleo de soja; OS = Óleo de soja

3.6. Catálise básica homogênea

3.6.1. Procedimento geral utilizado nas transesterificações - catálise básica homogênea

Em um balão de três bocas equipado com condensador de refluxo foi introduzido o óleo de soja refinado, que permaneceu sob agitação (600 rpm aprox.) até atingir a temperatura desejada em cada reação. Paralelamente, quantidades adequadas de catalisador e de álcool foram misturadas. Após a total dissolução do catalisador, a solução alcoólica foi adicionada sobre o óleo. A reação foi mantida sob agitação. Os tipos e quantidades de reagentes e

catalisadores utilizados, bem como tempo e temperatura reacionais, serão especificados em cada item subsequente.

3.6.2. Estudo das conversões nas reações de transesterificação

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.6.1 com dois catalisadores: NaOCH_3 e KOH . A razão molar de etanol : óleo de soja foi de 6 : 1. As quantidades utilizadas nas reações foram 300 g de óleo de soja refinado; 94,8 g de etanol; 1,5 g de NaOCH_3 (0,5 %) ou 3,0 g de KOH (1 %). As reações foram feitas a 70 °C durante 2 h e alíquotas foram retiradas nos tempos de 0,17; 0,4; 1; 3; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60 e 120 min. Cada alíquota, de aproximadamente 5 mL, foi adicionada a uma pequena quantidade de ácido acético glacial e em seguida foi submetida à evaporação do excesso de etanol e analisada por RMN- ^1H .

3.6.3. Purificação dos ésteres etílicos

Foram realizadas algumas sínteses de ésteres etílicos conforme o item 3.6.1 e os parâmetros utilizados estão indicados na Tabela 9. As reações transcorreram a 70 °C durante 40 min e foram feitas em duplicata. As conversões em ésteres etílicos foram quantificadas por RMN- ^1H .

Tabela 9. Reagentes e catalisadores utilizados na transesterificação do óleo de soja refinado e do óleo utilizado em frituras (residual).

	Tipo de óleo	Óleo (g)	mmol _{óleo}	Etanol (g)	mmol _{EtOH}	R.M*	cat	% cat*
Reação 1	Soja Refinado	900	1030	285	6190	6	KOH	1 %
Reação 2	Soja Refinado	900	1030	285	6190	6	NaOCH_3	0,5 %
Reação 3	Residual	150	171	47,5	1032	6	NaOCH_3	0,5 %
Reação 4	Residual	150	171	47,5	1032	6	KOH	1 %
Reação 5	Soja Refinado	900	1030	285	6190	6	KOH	1 %

*razão molar álcool : óleo

* % cat é calculada em relação à massa de óleo utilizada em cada reação.

3.6.3.1. Estudo da neutralização do catalisador básico com resinas de troca iônica

Após o término da reação 5 (Tabela 9), a mistura obtida foi dividida em duas porções, sendo que uma porção foi tratada com a resina ácida Amberlyst® e a outra porção foi tratada com a resina ácida Lewatit®. Esta última resina foi

previamente ativada com uma solução de ácido nítrico 6 mol.L⁻¹, filtrada, lavada e seca.

O processo de neutralização do catalisador foi monitorado pela dosagem do teor de sabões na mistura reacional (método A.O.A.C Cc17-19)¹⁰⁰. Para isso, aproximadamente 25 g de mistura reacional e 2 g de resina foram adicionados a um erlenmeyer e agitou-se. Alíquotas foram retiradas em intervalos de 6 minutos e o teor de sabões foi monitorado até atingir valores não detectáveis. As duas resinas foram reutilizadas várias vezes para avaliar a desativação. Após a perda da atividade, elas foram lavadas com etanol e submetidas à reativação com solução de ácido nítrico 6 mol L⁻¹ e a eficiência na neutralização do catalisador básico foi novamente testada.

3.6.3.2. Estratégias de purificação dos ésteres etílicos

As misturas finais das reações 1, 2, 3, 4 e 5 (Tabela 9) foram divididas em 3 porções iguais, cada porção foi submetida a uma estratégia de purificação. As estratégias de purificação estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10. Estratégias, compostas dos passos 1, 2 e 3, utilizadas para purificar os ésteres etílicos

Tabela 10: Estratégias, compostas dos passos 1, 2 e 3, utilizadas para purificar os esteres etílicos						
Estratégia	Passo 1		Passo 2	Passo 3	Ensaio submetidos a purificação	Reações (Tabela 9)
	Neutralizar o catalisador.		Evaporar excesso de etanol	Adição de água		
	HAc	Amberlyst®				
A	x	x	x	✓	1bdP1, 2bdP1, 3bdP1 e 4bdP1	1, 2, 3 e 4
B	✓	x	x	✓	1bdP2, 2bdP2, 3bdP21 e 4bdP2	1, 2, 3 e 4
C	✓	x	✓	✓	1bdP3, 2bdP3, 3bdP3 e 4bdP3	1, 2, 3 e 4
D	x	✓	✓	✓	5bdP	5

✓ = Sim; x = Não

3.6.3.3. Influência do catalisador e da temperatura no rendimento e na purificação dos ésteres etílicos de óleo de soja refinado

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.6.1 (em duplicata), com razão molar etanol : óleo de soja de 6 : 1. Os catalisadores utilizados foram NaOCH_3 , NaOH e KOH nas proporções: 0,25 %, 0,5 % e 1 % (m/m) à temperatura de 70 °C por 40 min. Também foram realizadas reações a 25 °C com os mesmos catalisadores na proporção de 1 % em relação à massa do óleo.

Após o término de cada reação, a mistura final foi submetida ao processo de purificação dos ésteres etílicos segundo a estratégia D descrita para o ensaio 5bdP indicado na Tabela 10. O procedimento seguido está esquematizado no fluxograma mostrado na Figura 19.

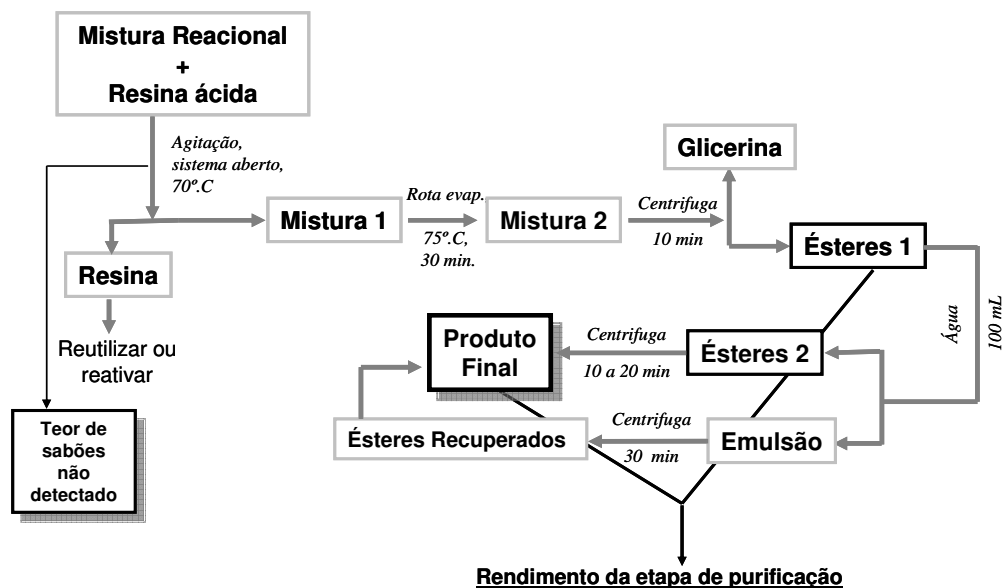


Figura 19. Fluxograma do procedimento empregado no estudo da influência do catalisador e da temperatura no rendimento na etanolise de óleo de soja refinado.

A Tabela 11 mostra todos os ensaios realizados, indicando o tipo e quantidade de catalisador e a temperatura reacional.

Tabela 11. Catalisador e temperatura de reação dos ensaios realizados.

Ensaio	Cat	% cat (g/g)	Temp.(°C)
Bd01	NaOCH ₃	0,25	70
Bd02	NaOCH ₃	0,50	70
Bd03	NaOCH ₃	1,00	70
Bd04	NaOH	0,25	70
Bd05	NaOH	0,50	70
Bd06	NaOH	1,00	70
Bd07	KOH	0,25	70
Bd08	KOH	0,50	70
Bd09	KOH	1,00	70
Bd10	NaOCH ₃	1,00	25
Bd11	NaOH	1,00	25
Bd12	KOH	1,00	25

3.7. Catálise ácida heterogênea

3.7.1. Síntese de zircônias sulfatadas

3.7.1.1. *S-ZrO₂*⁶⁸

O catalisador foi sintetizado a partir de uma mistura de 10 g (31 mmol) de ZrOCl₂.8H₂O e 24,6 g (186 mmol) de (NH₄)₂SO₄ (razão molar 1:6). Os sais foram homogeneizados durante 20 minutos em um almofariz de ágata. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 horas e, em seguida, calcinada a 600 °C por 5 horas. Esse material foi intitulado S-ZrO₂.

3.7.1.2. *SZ*¹⁰¹

Este material foi preparado por um método de precipitação e denominado SZ. Inicialmente obteve-se o hidróxido de zircônio, Zr(OH)₄, a partir de ZrOCl₂.8H₂O e hidróxido de amônio. O hidróxido de zircônio foi seco por 24 horas a 100 °C e em seguida foi agitado por 24 h em uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ (15 ml / g de Zr(OH)₄ seco). O material sulfatado foi seco em estufa a 100 °C por mais 24 horas e calcinado por 4 horas a 650 °C.

A zirconia (ZrO₂) foi preparada pela calcinação do ZrOCl₂.8H₂O durante 5 horas a 600 °C, denominada ZrO₂.

3.7.2. Caracterização das zircônias

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40kV, 30 mA e com um monocromador de grafite. A região analisada foi de $2\theta = 1,5$ a 50° em uma velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrômetro Bomem MB-Series, a partir de pastilhas contendo uma mistura da amostra com KBr na concentração de 1 % (m/m). A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos com 32 varreduras.

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, na faixa de 25°C a 900°C .

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196°C usando um aparelho Micromeritics FlowSorb II 2300. As medidas de área superficial específica foram obtidas utilizando o método BET para apenas 1 ponto.

3.7.3. Transesterificação do óleo de soja refinado promovida pela zircônia sulfatada

As reações foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável equipado com agitador mecânico, indicador de temperatura e indicador de pressão. Foram adicionados ao reator o óleo de soja, o metanol ou etanol e o catalisador. Os parâmetros reacionais testados estão indicados na Tabela 12. No experimento realizado a 45 bar, tal pressão foi gerada com argônio (medida à temperatura ambiente no manômetro do reator).

Após o término da reação realizada no ensaio Bd26 (Tabela 12), a mistura reacional foi filtrada para separar o produto final e o catalisador, que foi utilizado em outra reação. Esse procedimento foi repetido para avaliar o reaproveitamento da S-ZrO_2 .

Tabela 12. Parâmetros reacionais testados na transesterificação do óleo de soja refinado promovida pela zircônia sulfatada.

Ensaio	M _{óleo} . (g)	m _{álcool} (g)	RM ^a	cat (g)	% cat	Tempo (h)	Temp.(°C)
Bd13^b	10,21	23,70	63,34	1,04	10,22	24	150
Bd14	11,39	23,70	56,80	1,12	9,80	24	150
Bd15	11,39	23,70	56,80	1,12	9,80	4	150
Bd16	10,29	23,25	61,67	1,03	10,00	2	150
Bd17	29,31	10,80	10,06	1,47	5,01	2	150
Bd18	10,29	23,18	61,48	0,62	2,51	2	150
Bd19	20,16	45,99	62,27	0,21	1,06	2	150
Bd20	20,08	22,9	31,15	1,04	5,18	2	85
Bd21	20,67	22,09	29,19	1,04	5,03	2	100
Bd22	30,04	33,33	30,29	1,51	5,03	2	120
Bd23	30,10	33,23	30,15	1,51	5,02	2	150
Bd24	30,20	33,12	29,96	1,53	5,05	1	150
Bd25	20,12	22,26	30,22	1,07	5,32	0,5	150
Bd26	20,17	22	29,79	1,01	5,01	1	120
Bd27	19,98	22,02	30,08	1,01	5,06	0,5	120
Bd28^c	22,47	27,13	22,95	1,15	5,1	6,5	150
Bd29^d	21,61	35,44	31,17	1,08	4,99	1	120
Bd30^e	14,98	16,78	30,59	0,75	4,98	1	120
Bd31^f	20,55	23,3	30,96	1	4,88	1	120

^a Razão Molar Álcool / Óleo, ^b Bd13 realizada sob pressão de 45 bar, ^cBd28 realizada com etanol, ^dBd29 realizada com etanol, ^e Bd30 Catalisador utilizado: SZ, ^f Bd31 Catalisador utilizado: ZrO₂-c.

3.7.4. Ensaios comparativos com um catalisador comercial

Foram feitos ensaios comparativos entre um catalisador comercial formulado à base de nióbio, vendido pela Oxiten, e a S-ZrO₂. Os catalisadores foram testados em reações de esterificação e transesterificação, utilizando ácido oléico e óleo de soja refinado, respectivamente.

Foram realizados 4 ensaios, sendo dois de esterificação e dois de transesterificação, utilizando metanol como reagente. O parâmetro variado foi apenas o tempo de reação (2 e 4 horas). Todos os ensaios foram realizados segundo o procedimento descrito no item 3.7.3. A temperatura reacional foi de 150 °C, sem pressão externa e com razão molar substrato : metanol igual a 12 : 1 nas reações de transesterificação e 3 : 1 nas esterificações. A quantidade de

catalisador empregada foi de 10 % em relação à massa de substrato (óleo de soja ou ácido oléico).

4. Resultados e Discussão

As propriedades dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos precisam estar em conformidade com determinadas especificações para que os mesmos sejam denominados biodiesel³⁹. Porém, neste trabalho o termo biodiesel será considerado um sinônimo de ésteres etílicos e de metílicos (ésteres monoalquílicos).

4.1. Análise das Matérias-Primas

4.1.1. Índice de acidez e teor de umidade

Os valores de índice de acidez e de teor de umidade das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel devem ser baixos, pois os ácidos graxos livres e a água são prejudiciais ao bom desempenho do processo de produção de biodiesel. Naik *et al.*⁹². sugerem que a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras deve ser inferior a 3 % para que a transesterificação seja eficiente.

Conforme indicado na Tabela 13, os ácidos graxos livres estão presentes em quantidades muito pequenas nos óleos refinados de soja, de canola e de milho e em quantidades um pouco maiores no óleo utilizado em frituras e no óleo de andiroba. A quantidade de ácidos graxos livres presente em todos os óleos não foi suficientemente alta para comprometer o desempenho da transesterificação.

Tabela 13. Índice de acidez do óleo dos óleos vegetais

Óleo	Índice de acidez (mg KOH / g)	% Acidez (m / m)
Soja refinado	0,086 ± 0,001	0,04
Utilizados em frituras	1,840 ± 0,01	0,93
Canola	0,214 ± 0,001	0,11
Milho	0,170 ± 0,001	0,09
Andiroba	1,870 ± 0,001	0,94

Os teores de umidade dos substratos analisados (Tabela 14) foram baixos e também não constituíram um obstáculo para a síntese dos ésteres monoalquílicos.

Tabela 14. Teor de água dos óleos de soja refinado, óleo utilizado em frituras, etanol e metanol.

Teor de água %	
Óleo de soja	0,10 ± 0,02
Óleo utilizado em frituras	0,32 ± 0,01
Etanol	0,44 ± 0,03
Metanol	0,08 ± 0,01

4.2. Caracterização dos ésteres metílicos

4.2.1. Quantificação dos ácidos graxos

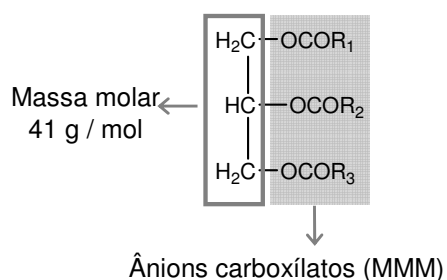
A cromatografia gasosa (CG) é um método muito utilizado para determinar e quantificar os ácidos graxos que compõem um óleo, uma gordura ou um de seus derivados. As composições médias em ácidos graxos dos óleos – andiroba, canola, soja, milho e utilizado em fritura – foram determinadas através de cromatografia gasosa e são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Composição graxa dos óleos vegetais obtidas através de CG.

Ácidos graxos*	MM (g/mol)	Composição média dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais (%)				
		Soja	Andiroba	Milho	Canola	Fritura
Ácido Láurico 12:0	200,32	n d	n d	n d	n d	n d
Ácido Mirístico 14:0	228,38	n d	n d	n d	n d	n d
Ácido Palmítico 16:0	256,43	10,5	28,1	13,1	4,8	10,6
Ácido Esteárico 18:0	284,48	3,8	9,2	2,4	2,6	3,9
Ácido Oléico 18:1	282,47	24,5	52,2	36,8	68,9	29
Ácido Linoléico 18:2	280,45	54,5	10,3	47,6	17,8	55,2
Ácido Linolênico 18:3	278,44	6,6	n d	nd	6,0	1,2
Massa molar média (g / mol)		875,3	863,7	873,6	882,8	875,0

nd = não detectado

As massas molares médias dos óleos vegetais foram calculadas através das Equações (5) e (6), utilizando as porcentagens de ácidos graxos determinadas por CG. As massas molares médias também estão indicadas na Tabela 15.



$$\text{MMM} = \sum[(M_{\text{ag}} - \text{MH}) \times (Z_i)] \quad \text{eq. (5)}$$

$$\text{MMTG} = [3 \times (\text{MMM}) + 41] \quad \text{eq. (6)}$$

MMM = massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa
M_{ag} = massa molar do ácido graxo *i*
MH = massa molar de um hidrogênio
Z_i = porcentagem de ácido graxo
MMTG = massa molar do Triglicerídeo

Através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) também foi possível identificar e quantificar os componentes graxos dos óleos, com a vantagem de não ser necessário um processo de derivatização. A análise feita por RMN-¹H é simples, rápida e confiável, embora seja uma análise restrita a grandes universidades ou centros de pesquisas nos quais haja espectrômetros de ressonância magnética nuclear.

Na Figura 20 são ilustradas moléculas de triglicerídeos modelo, ou seja, trioleína – triglicerídeo do ácido oléico, trilinoleína – triglicerídeo do ácido linoléico, e trilinolenina – triglicerídeo do ácido linolênico. Também são apresentados o espectro de RMN-¹H do óleo de soja e as identificações de todos os sinais referentes aos átomos de hidrogênio utilizados na quantificação do teor de ácidos graxos. Essa quantificação foi realizada através das integrais dos sinais referentes aos hidrogênios metílicos terminais do ácido linolênico (B), hidrogênios do glicerol (A), hidrogênios alílicos (C) e *bis*-alílicos (D).

A partir do número de prótons A, B, C e D presentes nas moléculas dos triglicerídeos modelo determinou-se as razões “teóricas” máximas (*R_{max}*), que representam as situações nas quais um determinado óleo vegetal supostamente seria composto por 100 % de trilinolenina (para a quantificação do 18:3), 100 % de trilinoleína (para a quantificação do 18:2) e 100 % de trioleína (para a quantificação do 18:1). O número de átomos de hidrogênios (A, B, C e D) constituintes dos triglicerídeos modelo e as razões máximas teóricas entre a área dos sinais que eles gerariam (*R_{max}*) estão expostos na Tabela 16.

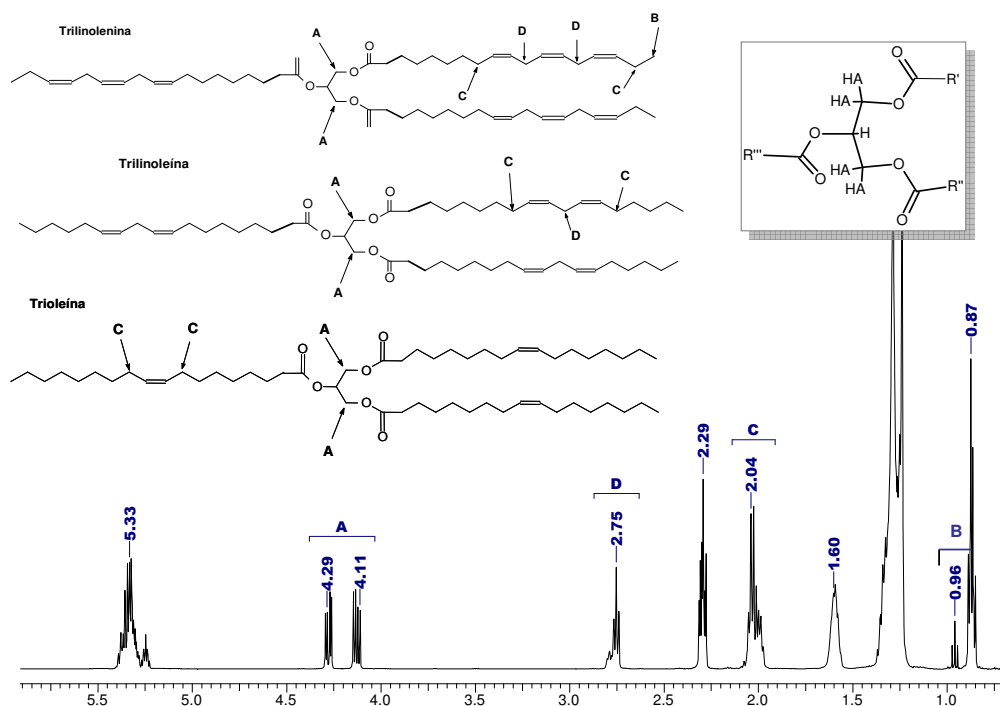


Figura 20. Espectro de RMN-¹H do óleo de soja, estruturas das moléculas de triglicerídeos modelo e as identificações dos sinais referentes aos hidrogênios utilizados na quantificação do teor de ácidos graxos.

Tabela 16. Número de átomos de hidrogênios A, B, C e D relativos às moléculas mostradas na Figura 20 e razões teóricas máximas.

Hidrogênios	Quantidade de hidrogênios por molécula de triglicerídeo modelo			Razão teórica máxima (R_{max})			
	Trioleína	Trilinoleína	Trilinolenina		Trioleína	Trilinoleína	Trilinolenina
A	4	4	4	B/ A	-	-	2,25
B	0	0	9	C / A	3	3	3
C	12	12	12	D/ A	-	1,5	3
D	0	6	12				

Para a quantificação do teor de ácidos graxos insaturados foram utilizadas as razões teóricas máximas (R_{max}) e as razões experimentais (R_{exp}), obtidas através das integrais dos hidrogênios A, B, C e D dos espectros de RMN-¹H de cada óleo vegetal analisado.

Sabendo que para qualquer triglicerídeo o número de hidrogênios **A** é sempre igual a 4 e que os hidrogênios **B** são exclusivos do ácido linolênico, a porcentagem desse ácido graxo foi obtida através da Equação 7:

$$\%18:3 = [(B \div A) \div 2,25] \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

Os hidrogênios **D** (*bis*-alílicos) estão presentes tanto no ácido linolênico quanto no ácido linoléico, portando o sinal D é uma somatória dos sinais correspondentes aos hidrogênios **D** do ácido linolênico ($D_{18:3}$) e hidrogênios **D** do ácido linoléico ($D_{18:2}$), segundo a Equação 8.

$$D = D_{18:3} + D_{18:2} \quad \text{Eq (8)}$$

Conhecendo a porcentagem de ácido 18:3, foi possível determinar pela Equação 9 a razão entre a parte da integral do sinal D referente ao ácido graxo 18:3 e a integral dos hidrogênios **A** ($R_{D18:3/A}$).

$$R_{D18:3/A} = [(\%18:3) \times 3] \div 100 \quad \text{Eq (9)}$$

Com a Equação 10 encontrou-se $D_{18:3}$. (parte da integral do sinal D referente ao ácido 18:3)

$$D_{18:3} = (R_{D18:3/A}) \times A \quad \text{Eq. (10)}$$

Substituindo-se $D_{18:3}$ na Equação 8 e conhecendo D (integral do sinal D no espectro de RMN- ^1H do óleo vegetal) encontramos a parte da integral do sinal D referente ao ácido linoléico ($D_{18:2}$). A partir da $D_{18:2}$ calculou-se, através da Equação 11, a porcentagem de ácido linoléico presente em um determinado óleo vegetal.

$$\%18:2 = [(D_{18:2} \div A) \div 1,5] \times 100 \quad \text{Eq. (11)}$$

Os hidrogênios **C** (alílicos) estão presentes nos três ácidos graxos insaturados. Assim, o sinal C é uma somatória de sinais correspondentes aos hidrogênios alílicos **C** presentes no ácido linolênico ($C_{18:3}$), no ácido linoléico ($C_{18:2}$) e no ácido oléico ($C_{18:1}$), Equação 12.

$$C = (C_{18:3} + C_{18:2} + C_{18:1}) \quad \text{Eq. (12)}$$

Seguindo o mesmo raciocínio descrito acima, através da Equação 13 obteve-se $R_{C_{18:3}/A}$ e com a Equação 14 determinou-se $C_{18:3}$, ou seja, a parte da integral do sinal C referente ao ácido linolênico.

$$R_{C_{18:3}/A} = [(\%18:3) \times 3] \div 100 \quad \text{Eq. (13)}$$

$$C_{18:3} = (R_{C_{18:3}/A}) \times A \quad \text{Eq. (14)}$$

Com as Equações 15 e 16 calculou-se $R_{D_{18:2}/A}$ e $C_{18:2}$.

$$R_{C_{18:2}/A} = [(\%18:2) \times 3] \div 100 \quad \text{Eq. (15)}$$

$$C_{18:2} = (R_{C_{18:2}/A}) \times A \quad \text{Eq. (16)}$$

Substituindo $C_{18:3}$ e $C_{18:2}$ na Equação 12, encontrou-se $C_{18:1}$. E a porcentagem de ácido oléico, finalmente, foi obtida através da Equação 17.

$$\%18:1 = [(C_{18:1} \div A) \div 3] \times 100 \quad \text{Eq. (17)}$$

A quantificação dos ácidos graxos insaturados por RMN-¹H está em concordância como os resultados obtidos por cromatografia gasosa. Na Tabela 17 estão expostos os resultados encontrados através das duas técnicas.

Tabela 17. Teor de ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais obtidos por CG e RMN-¹H.

Análise	Ácidos graxos	Ácidos graxos insaturados constituintes do (%)				
		Óleo de soja	Óleo de andiroba	Óleo de milho	Óleo de canola	Óleo de fritura
CG	18:1	24,9 (0,59)	52,2 (0,05)	36,8 (0,13)	68,9 (0,68)	29,0 (0,14)
RMN- ¹ H		23,3 (1,23)	47,3 (0,78)	32,7 (0,23)	63,5 (2,41)	28,3 (0,21)
CG	18:2	54,5 (0,93)	10,3 (0,01)	47,6 (0,13)	17,8 (0,44)	55,2 (0,29)
RMN- ¹ H		50,9 (2,46)	8,9 (2,04)	43,0 (0,99)	16,2 (0,87)	51,5 (2,56)
CG	18:3	6,7 (0,13)	nd	nd	6,0 (0,03)	1,2 (0,02)
RMN- ¹ H		6,1 (0,98)	nd	nd	6,6 (0,55)	1,2 (0,05)

Os números entre parênteses são os desvios padrões das medidas; nd = não detectado

Os espectros de RMN-¹H dos óleos vegetais estudados estão mostrados no Anexo 1.

4.2.2. Viscosidade cinemática, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e densidade

A Tabela 18 mostra os valores de densidade e viscosidade cinemática dos ésteres metílicos dos óleos de soja, andiroba, milho, canola e de óleos utilizados em frituras.

Tabela 18. Densidade e viscosidade cinemática (20°C) dos ésteres metílicos de diferentes óleos vegetais.

	Soja	Andiroba	Milho	Canola	Fritura
Densidade (g/cm ³)	0,881 (0,005)	0,858 (0,013)	0,8720 (0,008)	0,866 (0,010)	0,869 (0,014)
Viscosidade (mm ² /s)	5,533 (0,123)	6,544 (0,332)	5,980 (0,098)	6,777 (0,087)	5,614 (0,342)

Número entre parentes indicam o desvio padrão

Na Figura 21 são mostradas as faixas limites para as densidades do diesel mineral e do biodiesel de acordo com E-DIN 51606¹⁰², bem como os dados de densidade dos diferentes ésteres metílicos sintetizados neste trabalho.

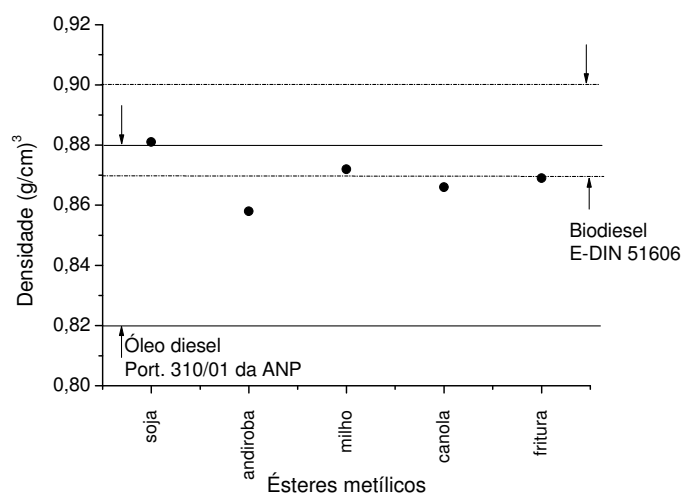


Figura 21. Densidade a 20 °C dos ésteres metílicos de diferentes óleos vegetais.

Segundo a Resolução nº 42 da ANP, de 24 de novembro de 2004¹⁰³, a densidade da mistura biodiesel-diesel deverá obedecer aos limites estabelecidos pela Portaria 310/01 da ANP⁴¹, que especifica o óleo diesel automotivo. Como pode ser observado, as densidades dos ésteres metílicos estão dentro dos limites estabelecidos pelas normas.

Os óleos vegetais, e da mesma maneira seus ésteres monoalquílicos, são compostos por uma gama de ácidos graxos que diferem entre si pelo tamanho e número de insaturações de sua cadeia carbônica. Sendo assim, é importante avaliar a viscosidade dos ésteres metílicos, em relação à composição graxa dos mesmos.

A Figura 22 mostra como varia a viscosidade cinemática dos ésteres metílicos em função da cadeia carbônica do ácido graxo. Como pode ser observado, os ácidos graxos que mais contribuem para o aumento da viscosidade de seus derivados é o ácido esteárico, seguido dos ácidos oléico e palmítico.

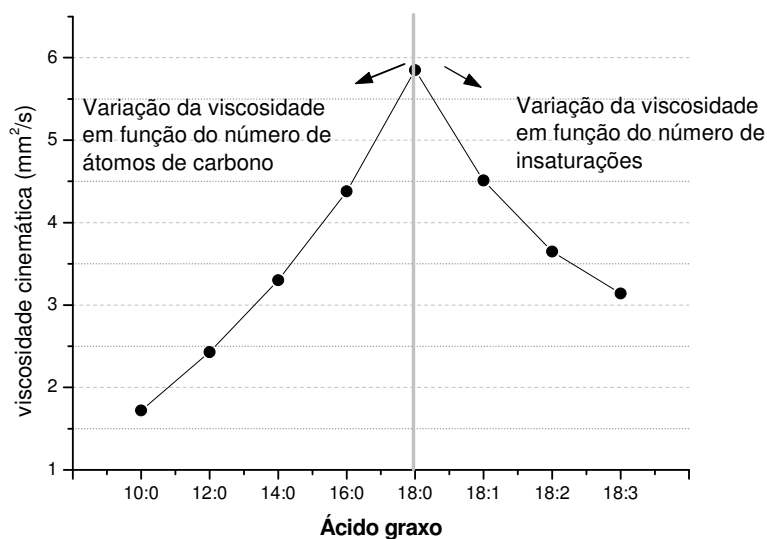


Figura 22. Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos. (Gráfico produzido com os dados referentes a Tabela 6⁸⁰)

Como os constituintes majoritários dos ésteres estudados são os ácidos oléico e linoléico (com exceção do óleo de andiroba) suas viscosidades foram avaliadas em função do teor desses constituintes. Conforme indicado nas Figura 23 e 24 as viscosidades cinemáticas medidas são diretamente proporcionais ao

teor de ácido oléico e inversamente proporcionais ao teor de ácido linoléico. Esse perfil está em concordância com o observado na Figura 22, uma vez que o ácido oléico, depois do ácido esteárico, é o componente que mais contribui para um aumento nos valores de viscosidade do biodiesel. Por outro lado, a presença de ácido linoléico causa diminuição nos valores de viscosidade.

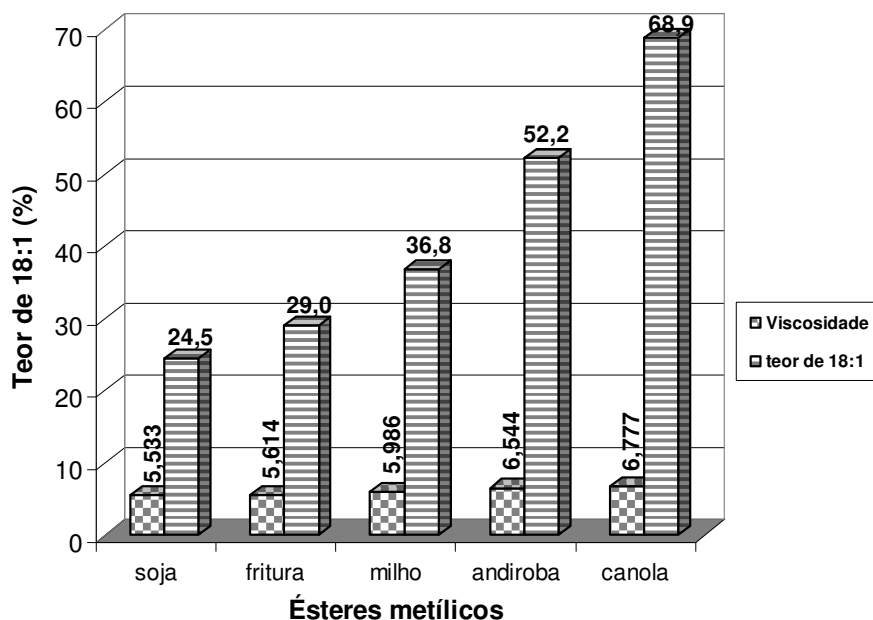


Figura 23. Viscosidade cinemática e teor de ácido oléico nos ésteres metílicos.

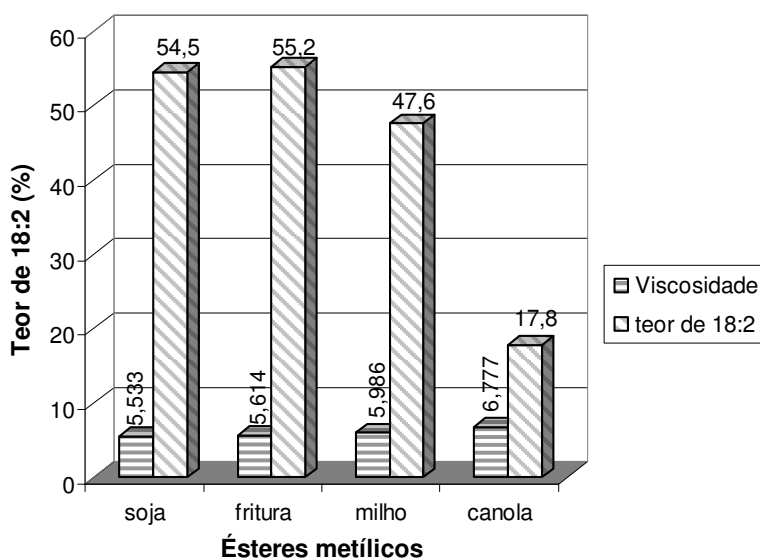


Figura 24. Viscosidade cinemática e teor de ácido linolênico nos ésteres metílicos.

Embora os ésteres provenientes do óleo de canola possuam o maior teor de ácidos insaturados (92,7 %), a viscosidade dos mesmos foi a mais elevada e próxima da viscosidade dos ésteres do óleo de andiroba, que possui o menor teor de insaturados (62,5 %) (Figura 25). Este fato está relacionado com o fato de a quantidade de ácidos graxos que contribuem para maiores valores de viscosidade ser semelhante nestes dois tipos de biodiesel.

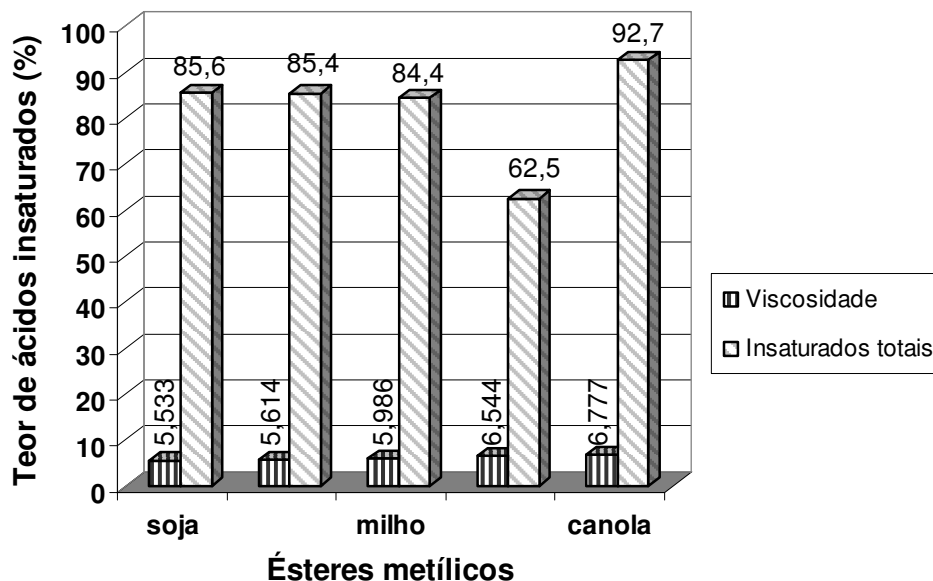


Figura 25. Viscosidade cinemática e teor de ácidos graxos insaturados nos ésteres metílicos.

Não foi possível avaliar se as viscosidades cinemáticas estão em conformidade com alguma especificação, pois as medidas foram realizadas em uma temperatura inferior a 40 °C (temperatura de análise de viscosidade presente nas especificações de qualidade de biodiesel). No entanto, as viscosidades seguiram a previsão teórica, ou seja aumentaram com o número de átomos de carbono dos ésteres e diminuíram com o aumento no número de insaturações presentes em cadeias carbônicas de mesmo tamanho. A viscosidade cinemática a 40 °C dos ésteres metílicos de ácidos graxos variam aproximadamente entre 4 e 5 mm²/s ²², portanto, tudo indica que as viscosidades medidas a 20 °C estão dentro dos valores esperados.

A determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é bastante utilizada em misturas de

petróleo e é baseada na detecção da temperatura na qual ocorre o início da liberação do calor latente, devido à cristalização de parafinas (temperatura de transição entre as fases líquida e sólida)¹⁰⁴. Porém, é importante destacar que esta técnica não é uma das mais sensíveis para indicar a temperatura em que realmente ocorre a precipitação do primeiro cristal.

Fundamentando-se na metodologia de determinação da TIAC no petróleo¹⁰⁴ foi possível avaliar o comportamento dos ésteres em função do abaixamento da temperatura pela identificação do início dos eventos exotérmicos das curvas DSC dos ésteres metílicos de diferentes óleos vegetais. As curvas DSC estão expostas no Anexo 2 e as temperaturas encontradas estão indicadas na Tabela 19.

Tabela 19. Temperatura inicial dos eventos de cristalização dos ésteres metílicos.

Éster metílico	Temperatura inicial de cristalização. (°C)
Soja	-5,47
Andiroba	44,09 e 5,62
Milho	-7,96
Fritura	-4,67

Nos termogramas dos ésteres metílicos dos óleos de soja, fritura e milho os eventos exotérmicos iniciam-se em temperaturas inferiores a zero grau, estando em concordância com o fato desses ésteres serem constituídos majoritariamente de ácidos oléico e linoléico, que são ácidos graxos com baixos pontos de fusão.

Na curva DSC dos ésteres metílicos de andiroba observaram-se dois eventos exotérmicos sendo que o primeiro iniciou-se em 44,9 °C e o segundo em torno de 5 °C. Dentre os óleos estudados, o de andiroba é o que apresenta o maior teor de ácidos 16:0 e 18:0, que solidificam em temperaturas superiores a 30 °C. Portanto, era esperado que houvesse dois eventos de cristalização, sendo um para os componentes graxos saturados e outro para os componentes graxos insaturados.

4.3. Cálculo das conversões nas transesterificações por RMN-¹H

Em 1995, Gelbard *et al.*¹⁰⁵ relataram pela primeira vez a utilização de RMN-¹H como ferramenta analítica para a quantificação de reações de metanólise de óleos vegetais. O método proposto utiliza uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênico α -carbonílico ($\text{—OCOCH}_2\text{—}$) e a área dos hidrogênios metoxílicos ($\text{CH}_3\text{OCO—}$), conforme mostrado na Figura 26a. Assim, a conversão da metanólise de óleos vegetais é obtida diretamente da Equação 18.

$$\text{Conversão} = 100 \times [(2 \times A_1) / (3 \times A_2)] \quad \text{Eq. (18)}$$

onde:

A_1 = Área dos hidrogênios metoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico

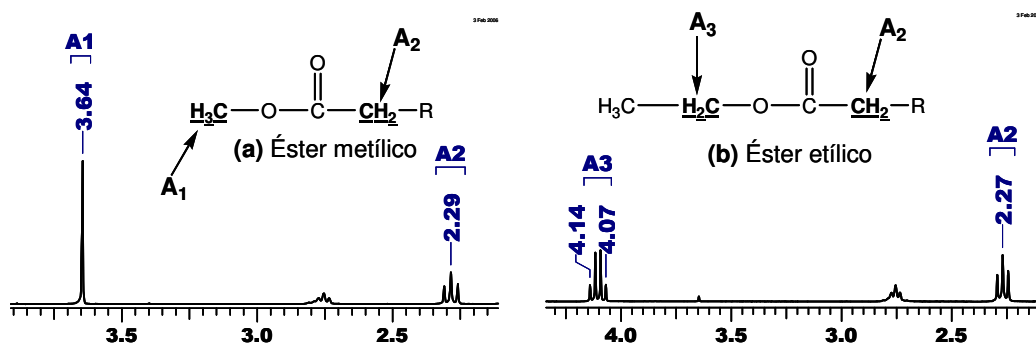


Figura 26. Hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos (a) éster metílico e (b) éster etílico.

Os coeficientes utilizados na equação 18 são referentes à quantidade de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas dos ésteres metílicos, ou seja, há dois hidrogênios α -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. A relação é estabelecida de maneira que a área do sinal A_2 multiplicado por 3 seja igual à área do sinal A_1 multiplicado por 2.

No caso de uma etanolise, o sinal utilizado é relativo aos hidrogênios do CH_2 do grupo etóxido, conforme indicado na Figura 26b e a quantificação é realizada segundo a Equação 19.

$$\text{Rendimento} = 100 \times (A_3 / A_2) \quad \text{Eq. (19)}$$

onde:

A_3 = Área dos hidrogênios CH_2 etoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico

Como o número de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas dos ésteres etílicos é igual, isto é, dois átomos de hidrogênio α -carbonílicos e dois átomos de hidrogênio do CH₂ do grupo etóxido, a relação estabelecida entre a área do sinal A₂ e a área do sinal A₃ é direta.

Gelbard e colaboradores sugeriram que a velocidade da transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários de cadeia curta possa ser monitorada por esse método de quantificação com um erro de 2 %. Knothe¹⁰⁶ propôs outra maneira de realizar essa quantificação, de acordo com a metodologia mostrada na Equação 20 e na Figura 27.

$$\text{Rendimento} = 100 \times \{(5 \times A_1) / [(5 \times A_1) + (9 \times A_4)]\} \quad \text{eq. (20)}$$

onde:

A₁ = Área dos hidrogênios metoxílicos

A₄ = Área dos hidrogênios do triglicerídeo

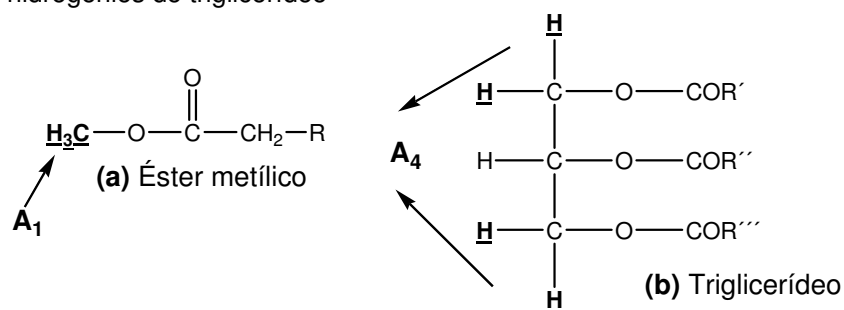


Figura 27. Hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos.

Porém, esses métodos utilizam equações que envolvem o número de hidrogênios na quantificação e essas equações mostram-se inadequadas para o monitoramento das conversões em função do tempo e para a quantificação de reações em que as conversões não são elevadas. Além disso, para o emprego desses métodos é necessário que o produto esteja puro, ou seja, deve passar por um rigoroso processo de purificação e isso envolve muito tempo.

O número de átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos presente nos triglicerídeos (TG) é igual a 6, nos diglicerídeos (DG) é igual a 4, nos monoglicerídeos (MG) e nos ésteres monoalquílicos há 2 átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos, como mostrado na Figura 28. Se a transesterificação

não for completa fica impossível afirmar em que concentração estão presentes os TG, DG e MG. Mesmo que as amostras que serão submetidas à análise sejam purificadas e supondo que todos os intermediários (DG, MG) sejam removidos na lavagem com água, ainda assim uma quantidade considerável de TG não reagidos permaneceriam na fase orgânica.

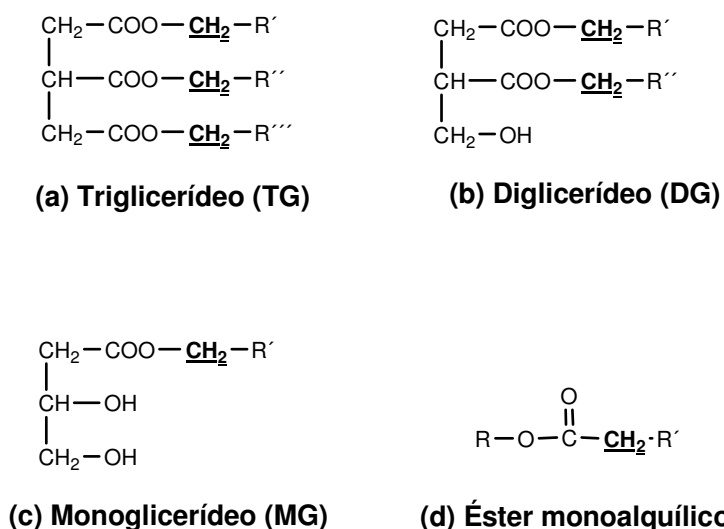


Figura 28. Representações estruturais dos compostos graxos indicando o número de hidrogênios α -carbonílico (hidrogênios sublinhados e em negrito).

A partir dessas considerações fica claro que o emprego de equações que utilizem os números de hidrogênios não é muito adequado para o cálculo direto das conversões. Dessa maneira, trabalhou-se no sentido de encontrar uma outra equação que não utilizasse os números de átomos de hidrogênio dos sinais na quantificação. Nessa nova equação são utilizadas apenas as integrais dos sinais presentes na região entre 4,05 e 4,35 ppm. O desenvolvimento dessa equação está descrito a seguir.

Primeiramente, obtiveram-se os espectros de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C através dos quais se avaliou a pureza dos ésteres monoalquílicos do óleo de soja. Os espectros de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C obtidos para o óleo de soja, ésteres metílicos e ésteres etílicos, suas atribuições, bem como os espectros obtidos por simulação de um diglicerídeo, de um monoglicerídeo e do glicerol são mostrados no Anexo 3.

Na região entre 4,35 e 4,10 ppm dos espectros de RMN- ^1H dos ésteres metílicos e etílicos não há sinais referentes aos TG, DG e MG, o que indica a pureza desses produtos. A existência de picos na região supracitada indica que há hidrogênios glicerínicos na amostra. A certificação dessa pureza foi constatada através da análise dos espectros de RMN- ^{13}C . Os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol apresentam picos referentes aos carbonos glicerínicos na região entre 62 a 69 ppm e esses picos não foram observados nos espectros dos ésteres metílicos e etílicos.

Em seguida, determinaram-se quais átomos de hidrogênio presentes nos triglicerídeos, nos intermediários e no produto de interesse estão entre 4,05 - 4,35 ppm, região utilizada para o cálculo de conversão da etanólise de óleos vegetais. Na Figura 29 estão os espectros simulados parciais de RMN- ^1H e os números que aparecem nos sinais representam o início e o fim da faixa (em ppm) na qual os sinais dos hidrogêneos, em destaque, estão compreendidos.

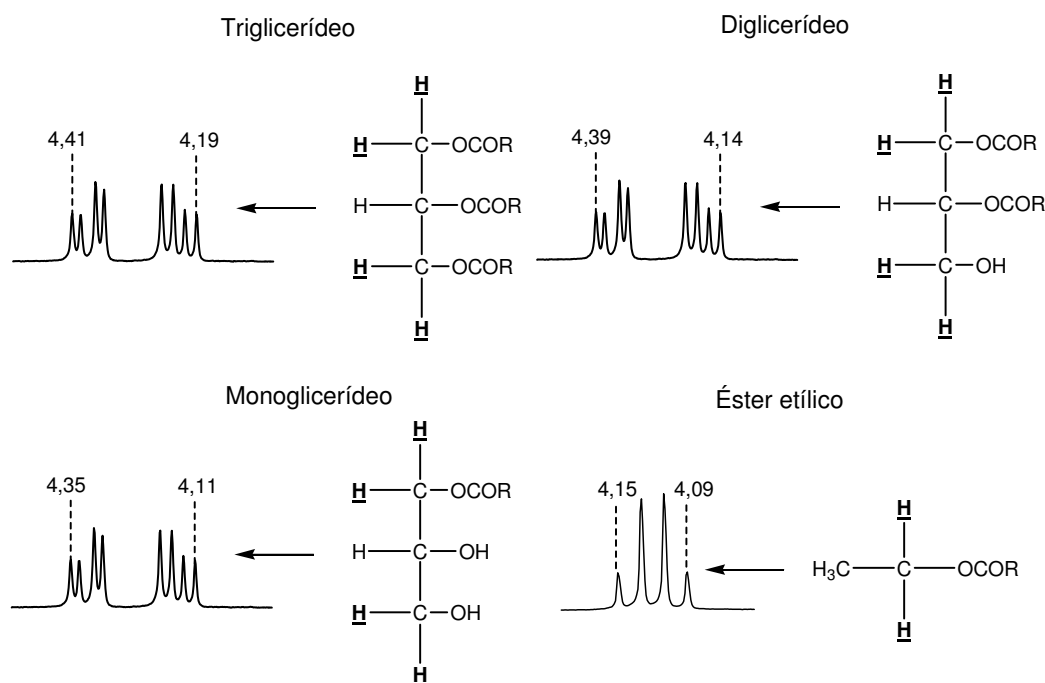


Figura 29. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN- ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos.

Como pode ser observado na Figura 29, no quarteto gerado pelos prótons do CH_2 etoxílico o desdobramento em menor deslocamento químico (4,09) é o único pico de ressonância que não apresenta sobreposição com nenhum outro

sinal dos mono-, di- ou triglicerídeos. No espectro obtido experimentalmente o deslocamento químico desse pico é igual a 4,07 ppm. Na Figura 30 estão mostrados os picos que aparecem entre 4,35 e 4,05 ppm nos espectros de RMN- ^1H do óleo de soja e do éster etílico do óleo de soja.

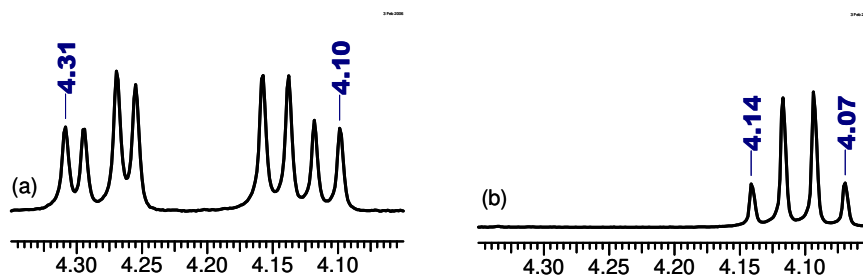


Figura 30. Região entre 4,35 e 4,05 ppm dos espectros de RMN- ^1H obtidos experimentalmente para (a) óleo de soja e (b) ésteres etílicos de óleo de soja.

Através do fenômeno denominado desdobramento *spin-spin*, os picos de ressonância sofrem desdobramentos, que podem ser explicados empiricamente pela regra do $n + 1$. Segundo esta regra, cada tipo de próton “sente” o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Assim, seu pico de ressonância se desdobra em ($n + 1$) componentes. Esses desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, conforme indicado na Figura 31.

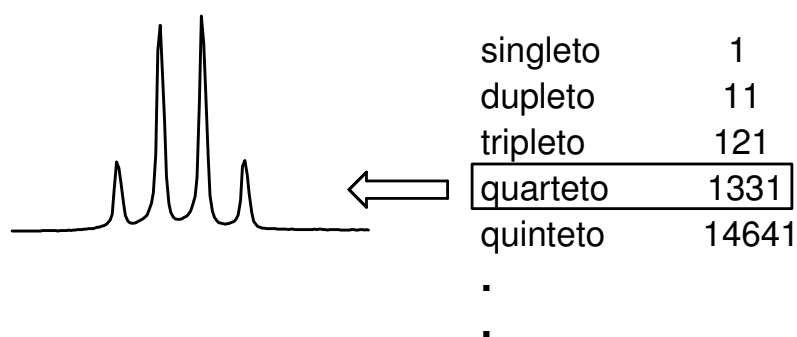


Figura 31. Desdobramentos dos picos de ressonância segundo a regra do $n+1$.

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio etoxílicos dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos do quarteto (menores intensidades), que possuem uma área igual a $1/8$ da área total mais os componentes internos (maiores

intensidades), que têm áreas iguais a 3/8 da área total do quarteto, como esquematizado na Figura 32

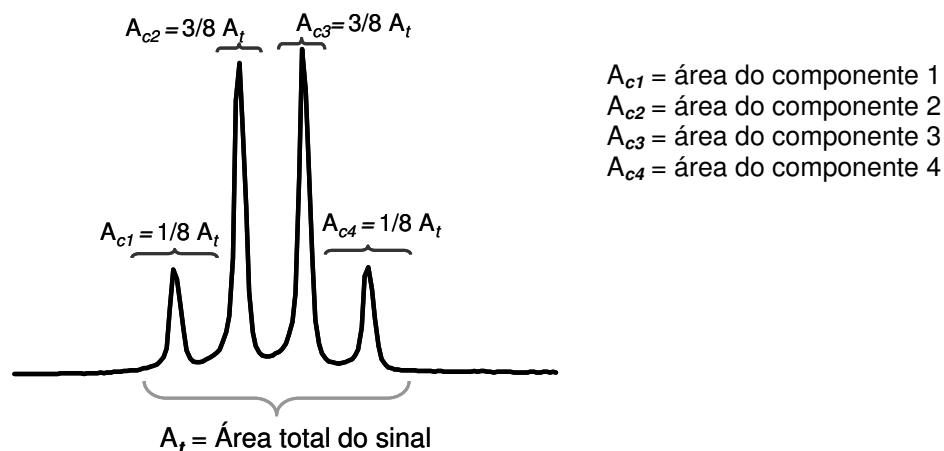


Figura 32. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio etoxílicos dos ésteres etílicos.

O componente 4 (c4) do quarteto dos ésteres etílicos (δ na faixa de 4,07 a 4,08 ppm) é o único pico que não sofre sobreposição de nenhum outro pico, portanto esse componente foi utilizado no cálculo da conversão da etanólise de óleos vegetais, segundo a Equação 21

$$\% EE = [(A_{c4} \times 8) / A_{dd+ee}] \times 100 \quad \text{Eq. 21}$$

onde:

A_{c4} = Área do componente c4.

A_{dd+ee} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm.

% EE = Porcentagem de ésteres etílicos de óleos vegetais.

A Figura 33 mostra uma mistura de óleo de soja e ésteres etílicos (bd) com uma concentração de 40 % (m/m) de ésteres etílicos. As linhas vermelhas e os números em vermelho correspondem às integrais dos picos.

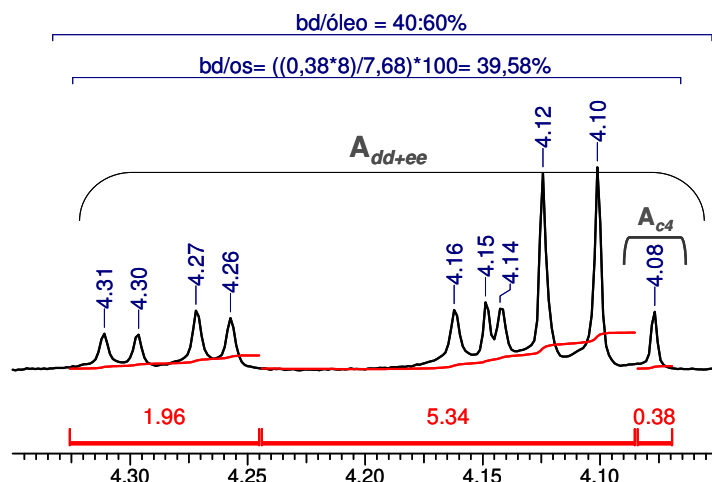


Figura 33. Espectro de RMN-¹H de uma mistura binária composta de 40 % de ésteres etílicos de soja 60 % de óleo de soja.

Para verificar a veracidade do cálculo de conversão pela Equação 21, obtiveram-se espectros de RMN-¹H de misturas de ésteres etílicos em óleo de soja, com proporções de ésteres variando de 1% a 100%. Os valores de composição reais e calculados estão mostrados na Tabela 20 e alguns dos espectros obtidos estão expostos no Anexo 4.

Tabela 20. Composição das misturas binárias (EES / OS) .

Misturas	% EE real	Dp (real)	% EE (RMN)	Dp (RMN)	Erro (%)
EES-1	1,63	0,83	1,15	0,14	± 29,32
EES-2,5	3,04	1,68	2,36	1,30	± 22,44
EES-5	6,02	1,23	7,01	1,68	± 16,30
EES-7,5	8,58	1,25	9,01	1,10	± 5,08
EES-10	13,25	5,52	11,13	1,10	± 16,00
EES-20	22,92	4,90	22,01	1,93	± 3,95
EES-30	33,14	5,76	31,43	1,51	± 5,13
EES-40	43,01	5,84	40,81	1,59	± 5,11
EES-50	53,51	5,86	51,83	1,83	± 3,15
EES-60	62,26	6,28	60,35	2,21	± 3,08
EES-70	71,89	4,84	70,43	3,11	± 2,03
EES-80	82,50	4,57	78,92	5,71	± 4,34
EES-90	91,31	2,30	91,88	1,78	± 0,63
EES-95	94,33	0,09	97,08	2,59	± 2,98

Dp = desvio padrão, % EE real = Porcentagem (m/m) de EE em óleo de soja (pesada em balança analítica), Erro % = ((% EE real) - (% EE (RMN))) / % EE real x 100, OS = Óleo de soja.

O gráfico mostrado na Figura 34 relaciona as porcentagens de EE obtidas por RMN-¹H e as porcentagens de EE reais. Pode-se notar que as misturas com teor de EE acima de 20 % apresentam um erro médio entre as medidas de $\pm 3,4$ %.

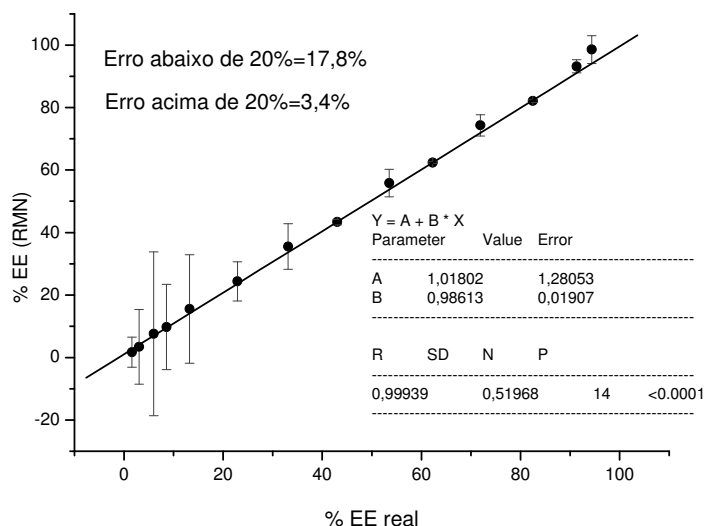


Figura 34. Porcentagens de EE obtidas por RMN-¹H e as porcentagens de EE reais.

Os dados obtidos nesses experimentos de RMN confirmaram que a Equação 21 é adequada e confiável para a determinação das conversões de óleos vegetais em ésteres etílicos. Outra vantagem de se utilizar essa equação é o fato de que as amostras a serem analisadas não precisam ser purificadas, sendo a eliminação do excesso de álcool o único tratamento necessário. A metodologia também mostrou-se válida para amostras purificadas.

Na quantificação da metanólise de óleos vegetais o raciocínio seguido é semelhante ao descrito acima.

$$\% \text{ EM} = [(A_s) / A_{dd+em}] \times 100 \quad \text{Eq. 22}$$

onde:

A_s = Área do singlete ($\text{CH}_3\text{OCO-}$)

A_{dd+em} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,10 ppm mais a área do singlete (A_s).

% EM = Porcentagem de ésteres metílicos de óleos vegetais.

4.4. Catálise básica homogênea

4.4.1. Estudo das conversões nas reações de transesterificação

Na Figura 35 estão mostrados os perfis de conversão em função do tempo das reações de etanolise do óleo de soja refinado, nas quais se utilizou 1 % de KOH e 0,5 % de NaOCH₃ como catalisadores.

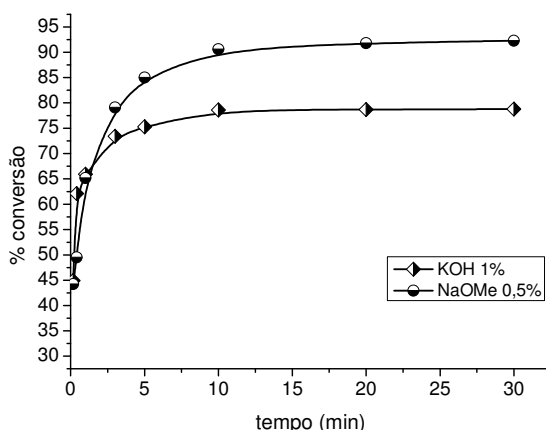


Figura 35. Conversão em ésteres etílicos na etanolise do óleo de soja em função do tempo (70 °C).

Como pode ser observado, a taxa de conversão em ésteres etílicos em função do tempo é muito elevada nos primeiros 10 minutos de reação, sendo que após esse tempo a reação praticamente entra em equilíbrio. Embora a quantidade de NaOCH₃ utilizada tenha sido metade da quantidade de KOH, a conversão atingida após 30 min com metóxido de sódio foi maior – 72 % para KOH e 92 % para o NaOCH₃ –, comprovando o excelente desempenho dos alcóxidos de metais alcalinos como catalisadores para transesterificação de óleos vegetais.

As reações mostradas na Figura 35 foram realizadas com a finalidade de se estabelecer um tempo ótimo para os demais ensaios. Todas as quantificações foram feitas por RMN-¹H utilizando a Equação 21. Na Figura 36 são mostrados espectros parciais de algumas das alíquotas e, como pode ser observado, nos primeiros minutos de reação há uma grande sobreposição dos sinais dos hidrogênios do grupo etóxido dos ésteres com sinais dos hidrogênios do glicerol do óleo de soja e dos intermediários (diglicerídeos e monoglicerídeos).

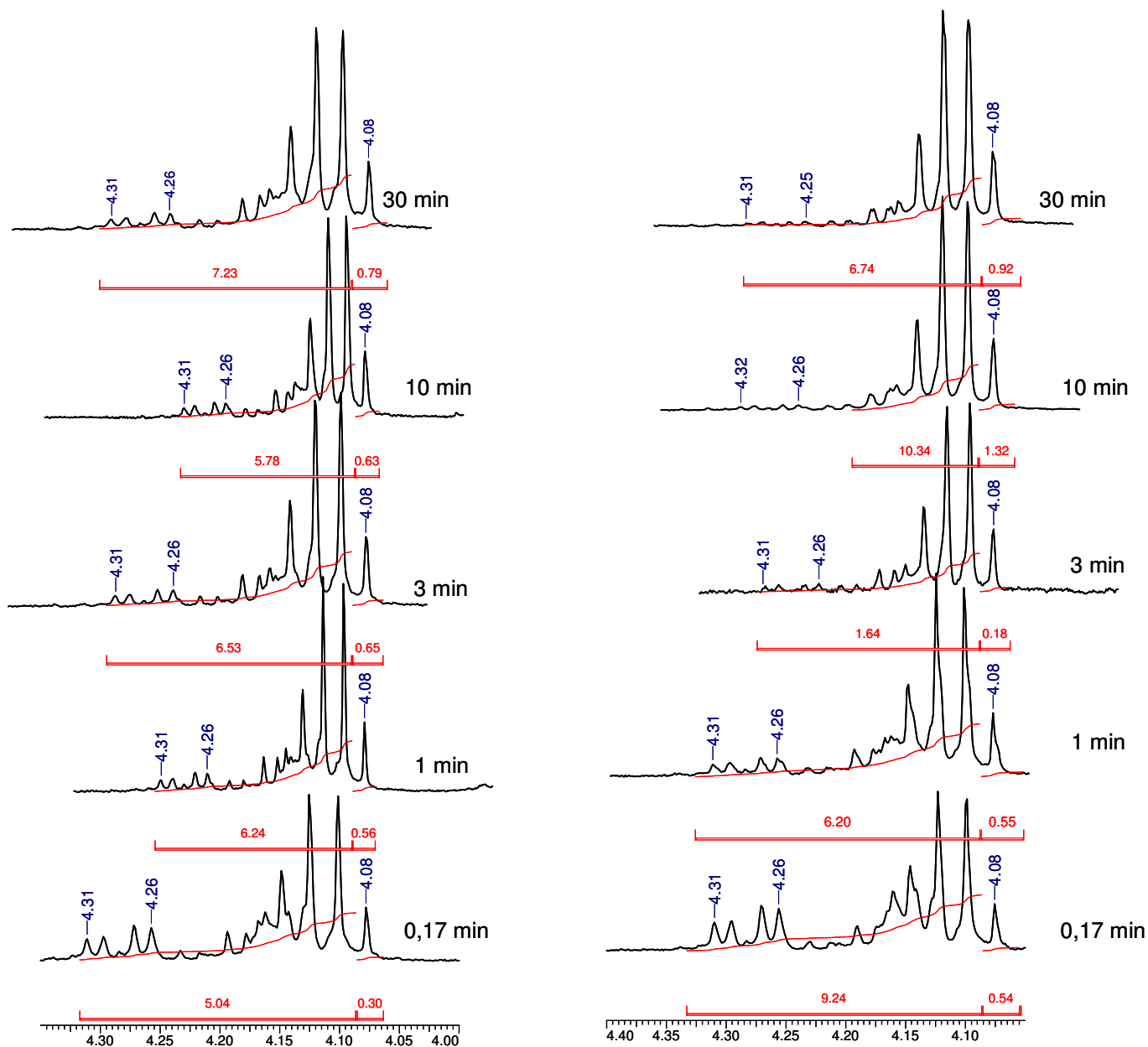


Figura 36. Espectros de RMN- ^1H parciais de algumas das alíquotas (a) KOH e (b) NaOCH_3 .

No entanto, com o passar do tempo os picos referentes aos hidrogênios do reagente e dos intermediários perdem intensidade, comprovando a eficiência da transesterificação.

4.4.2. Purificação dos ésteres etílicos

O principal propósito da etapa de lavagem do biodiesel é a remoção de sabões, do catalisador e de glicerol que tenha ficado eventualmente disperso. Na etanolise de óleos vegetais a separação do glicerol não ocorre tão facilmente e muitas vezes nem ocorre. Nesse caso, a etapa de lavagem do produto torna-se problemática devido à formação de uma emulsão muito estável. A presença de sabões também dificulta a separação do glicerol e favorece a formação de emulsões.

4.4.2.1. Utilização de resinas de troca iônica na neutralização do catalisador básico

A utilização de resinas de estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos (Amberlyst® e Lewatit®) na neutralização do catalisador básico pode ser uma alternativa que reduz os problemas relacionados ao processo de purificação do biodiesel. A eficiência das resinas de troca iônica foi monitorada pela determinação do teor de sabões presente nos ésteres etílicos.

Na Figura 37 está mostrada a diminuição do teor de sabão em função do tempo de agitação da mistura reacional juntamente com as resinas. A eficiência de ambas as resinas na neutralização do catalisador é muito semelhante.

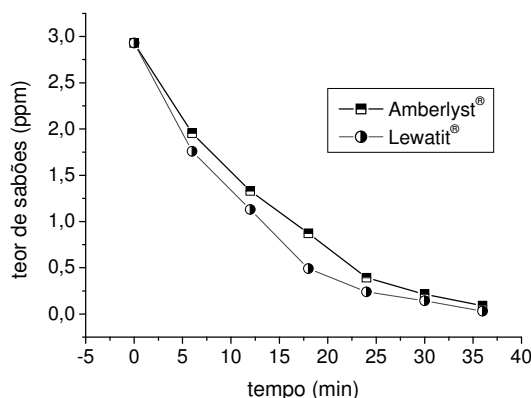


Figura 37. Diminuição do teor de sabão nos ésteres etílicos tratados com Lewatit® e com Amberlyst®

Na Figura 38 estão mostradas as reciclagens das resinas, relacionando a eficiência na neutralização em função do tempo.

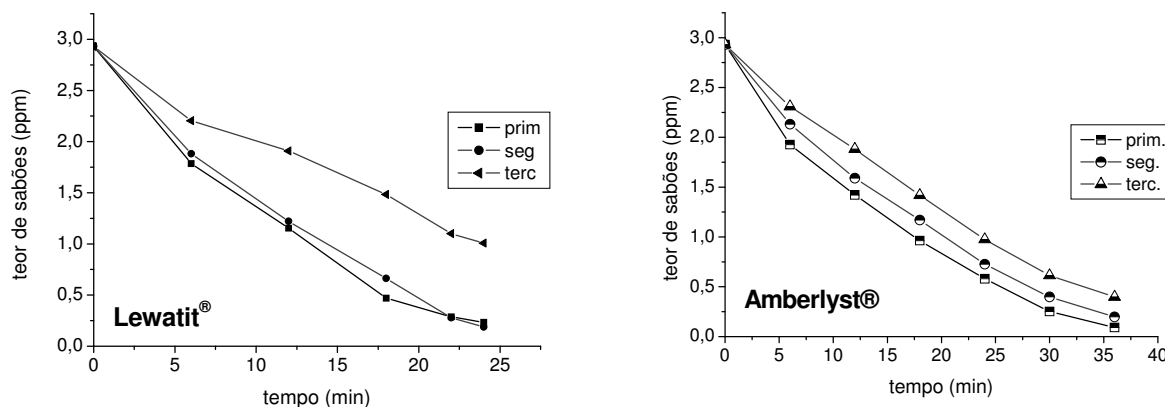


Figura 38: Variação do teor de sabão nos ésteres etílicos em função do tempo e das reciclagens das resinas Lewatit® e Amberlyst®.

Como pode ser observado, na segunda reutilização a resina Lewatit® já havia perdido grande parte de sua capacidade de neutralização. A resina Amberlyst® manteve o desempenho durante duas reutilizações. Esses comportamentos podem ser atribuídos à maior capacidade de troca iônica (miliequivalentes de grupos sulfônicos por grama de resina seca (meq/g)) da resina Amberlyst® (3,8 meq SO₃H/g) em relação à Lewatit® (2,6 meq SO₃H/g)¹⁰⁷.

Quando a capacidade de troca iônica das resinas foi insuficiente para a neutralização dos catalisadores nos períodos estudados, efetuou-se a reativação dos materiais com solução de ácido nítrico 6 mol L⁻¹. A eficiência das resinas na neutralização dos catalisadores em função do número de reaproveitamento foi novamente avaliada e os resultados foram muito similares ao mostrados na Figura 38.

No processo de neutralização do hidróxidos de sódio e do potássio por troca iônica, os prótons da resina são “trocados” por cátions potássio ou sódio, gerando ácidos graxos livres no biodiesel e a quantidade de resina usada deve ser bem avaliada para que a porcentagem de acidez do biodiesel permaneça em níveis toleráveis. Após a troca iônica, os grupos sulfônicos tornam-se sulfonatos de metal alcalino (Na⁺ ou K⁺), então a reativação das resinas pode ser executada empregando, por exemplo, soluções de ácido fosfórico ou ácido nítrico, que restabelecem os grupos SO₃H na resina. Os cátions trocados formam sais do

ácido utilizado no tratamento de reativação e esses sais podem ser utilizados como fertilizantes.

Embora os desempenhos das duas resinas testadas sejam semelhantes, somente a resina Amberlyst® foi utilizada nos ensaios subseqüentes, por não necessitar ativação prévia e apresentar uma capacidade de troca iônica superior.

4.4.2.2. Estratégias de Purificação dos ésteres etílicos

A Tabela 21 mostra as conversões das reações e resume as observações efetuadas durante a separação de fases e lavagem dos ésteres etílicos.

Tabela 21. Conversões e resumo das observações efetuadas durante a purificação dos ésteres etílicos (KOH 1%, NaOCH₃ 0,5 %, 70°C e 40 min).

Ensaio	Estrat.	Conv.(%)	Observações
1bdP1	A	91,7	Mistura reacional límpida. Nenhuma separação de fases. Após a adição de água houve formação de emulsão. Grande volume de água foi gasto na lavagem. Dificuldade de separação das fases orgânica e aquosa. Baixo rendimento.
1bdP2	B		Mistura reacional límpida. Nenhuma separação de fases. Após a neutralização do catalisador houve o turvamento da mistura seguido da separação da glicerina. Pouca emulsão formada durante a lavagem do produto.
1bpP3	C		Idem ao ensaio 1bdP2. Com a evaporação do etanol a fase rica em glicerina aumentou. Pouca emulsão formada durante a lavagem do produto.
2bpP1	A	92,9	Mistura reacional turva. Decantação imediata de uma pequena porção de glicerina após o término da reação. Pouca emulsão formada durante a lavagem do produto.
2bpP2	B		Idem ao ensaio 2bdP1. Com a neutralização do catalisador houve a separação de mais glicerina.
2bpP3	C		Idem ao ensaio 2bdP1. Com a neutralização e evaporação do etanol a quantidade de glicerina separada foi superior aos ensaios 2bdP1 e 2bdP2.
3bdP1	A	96,4	Idem ao ensaio 1bdP1.
3bdP2	B		Idem ao ensaio 2bdP2, porém com formação de emulsão mais densa no processo de lavagem.
3bpP3	C		Idem ao ensaio 2bdP3, porém com formação de emulsão mais densa no processo de lavagem.
4bpP1	A	93,6	Idem ao ensaio 1bdP1.
4bpP2	B		Idem ao ensaio 1bdP2, porém com formação de emulsão mais densa no processo de lavagem.
4bpP3	C		Idem ao ensaio 1bdP3, porém com formação de emulsão mais densa no processo de lavagem.
5bpP	D	91,5	Mistura reacional límpida. Nenhuma separação de fases. Após a neutralização do catalisador houve o turvamento da mistura seguido da separação da glicerina. Com a evaporação do etanol a fase rica em glicerina aumentou e a separação das fases aquosa e orgânica foi muito fácil. A água da lavagem foi muito límpida. Pouca emulsão formada durante a lavagem do produto.

As estratégias utilizadas na indução da separação de fases e lavagem dos ésteres etílicos foram constituídas de uma etapa de indução de separação da glicerina da qual fazem parte os passos 1 e 2 e etapa de lavagem dos ésteres (passo 3) (ver Tabela 10) que consistiu em adicionar lentamente água sobre o produto.

No ensaio 1bdP1, no qual não foi empregado artifício algum para a indução de separação de fases, não houve separação da glicerina. Essa porção permaneceu no funil de separação durante 3 dias sem que houvesse alteração.

No ensaio 5bpP, houve a separação de uma grande quantidade de glicerina após a neutralização do catalisador com a Amberlyst® e no processo de lavagem não houve formação de emulsão.

Nas transesterificações de óleos utilizados em frituras, tanto catalisadas por hidróxido de potássio quanto metóxido de sódio, não houve separação da glicerina após a neutralização. A separação só ocorreu com a evaporação do excesso de etanol. Na Figura 39 estão mostradas as misturas reacionais obtidas nos ensaios 3bdP1, 3bdP2 e 3bdP3.

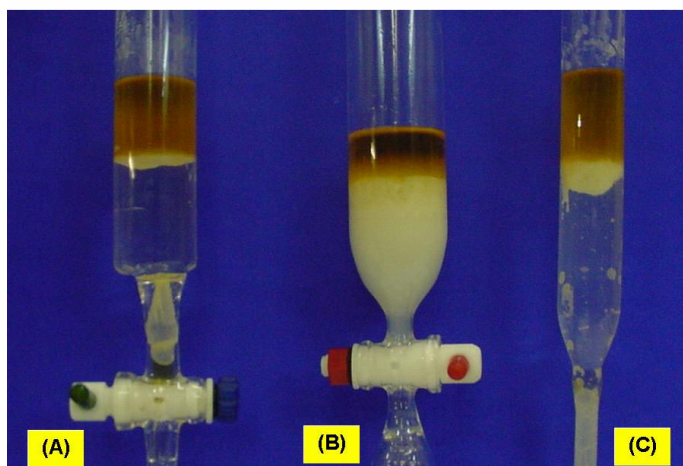


Figura 39. Tratamentos empregados após a transesterificação do óleo de fritura utilizando NaOCH_3 como catalisador: **(A)** neutralização do catalisador, evaporação do etanol e adição de água sobre a mistura final – 3bdP3 –; **(B)** adição de água sobre a mistura final – 1bdP3 – **(C)** neutralização do catalisador e adição de água sobre a mistura final– 2bdP3.

O maior índice de acidez dos óleos utilizados em fritura levou a uma maior produção de emulsão durante o processo de transesterificação, em comparação com o uso de óleo soja refinado. Isso dificultou os processos de separação de fases e de purificação dos ésteres. Sendo assim, a estratégia C foi a mais eficiente na purificação dos ésteres etílicos de óleos utilizados em fritura.

As melhores estratégias empregadas na purificação do biodiesel foram aquelas em que o produto foi lavado após a neutralização do catalisador e evaporação do excesso de etanol, sendo que a neutralização do catalisador básico com resinas de troca iônica tem as vantagens de melhorar a etapa de lavagem dos ésteres etílicos, com pouca ou nenhuma formação de emulsões, e de propiciar reutilizações.

4.4.2.3. Influência do catalisador e da temperatura no rendimento da etanólise de óleo de soja refinado e na purificação dos ésteres etílicos

A Figura 40 mostra um gráfico que relaciona a conversão em ésteres etílicos (%) com quantidade de catalisador empregada.

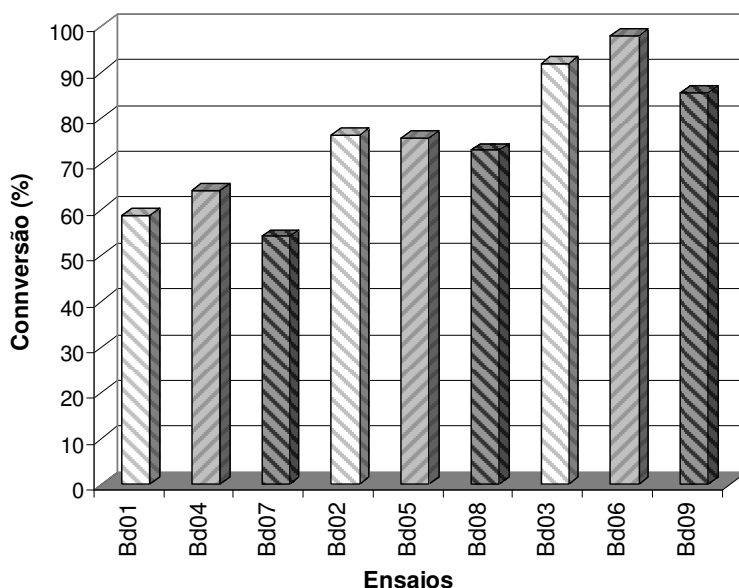


Figura 40. Conversão em ésteres etílicos das reações de etanólise de óleo de soja realizada variando a concentração de catalisador (KOH, NaOH e NaOCH₃) 40 min a 70 °C.

Após o término de cada reação a mistura foi tratada de acordo com estratégia D, descrita no item 4.4.2.2 e rendimento da etapa de lavagem foi determinado segundo a Equação 23.

$$R_m = (m_f / m_i) \times 100 \quad \text{Eq. (23)}$$

onde:

R_m = Rendimento mássico da etapa de lavagem dos ésteres etílicos.

m_i = Massa de ésteres etílicos antes do processo de lavagem.

m_f = Massa de ésteres etílicos depois do processo de lavagem.

Tabela 22. Rendimento mássico da etapa de lavagem dos ésteres etílicos de lavagem e resumo das observações efetuadas durante a purificação dos ésteres etílicos. 70°C e 40 min).

Ensaio	Cat	% cat	R_m (%)	Observações
Bd01	NaOCH ₃	0,25	89,82	Pequena quantidade de glicerina separada. Água de lavagem límpida. Formou uma emulsão pouco espessa.
Bd02		0,50	87,39	Quantidade razoável de glicerina. Água de lavagem límpida. Formou uma emulsão levemente espessa. O volume de emulsão formado foi superior ao do ensaio Bd01.
Bd03		1,00	94,91	Boa separação da glicerina. Água de lavagem límpida. Não formou emulsão
Bd04	NaOH	0,25	88,05	Não houve separação de glicerina. Água de lavagem muito turva. Formou uma grande quantidade de emulsão bastante espessa.
Bd05		0,50	89,35	Pequena quantidade de glicerina separada. Formou uma emulsão levemente espessa. O volume de emulsão formado foi inferior ao do ensaio Bd04.
Bd06		1,00	90,84	Boa separação da glicerina. Água de lavagem muito turva sem emulsão.
Bd07	KOH	0,25	92,21	Pequena quantidade de glicerina separada. Água de lavagem levemente turva. Formou uma emulsão levemente espessa
Bd08		0,50	86,08	Pequena quantidade de glicerina separada. Água de lavagem límpida. Formou uma emulsão levemente espessa, o volume de emulsão formado foi superior ao do ensaio Bd07.
Bd09		1,00	78,57	Pequena quantidade de glicerina separada. Durante a lavagem, toda fase aquosa transformou-se em emulsão.

As maiores conversões foram alcançadas utilizando 1 % de catalisador básico (NaOCH₃, NaOH e KOH). A partir desse resultado, foram realizadas três reações com porcentagem em massa de catalisador igual a 1 % e a temperatura de 25 °C. Em todos os ensaios houve conversão completa, separação espontânea

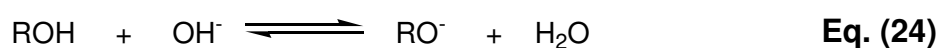
da fase de glicerol, sem a necessidade de neutralizar o catalisador e fazer a evaporação do excesso de etanol.

4.4.2.4. Um aspecto relevante na separação de fases

No item 4.4.2 foram estudadas estratégias de separação entre os ésteres etílicos de óleo de soja e o glicerol, bem como a purificação dos ésteres.

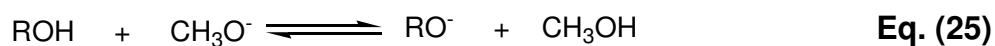
Na reação promovida pelo metóxido de sódio houve a separação de uma parte do glicerol (quantidades variáveis). Porém, com o hidróxido de potássio a separação de fases não ocorreu espontaneamente, ou seja, foi preciso neutralizar o catalisador e evaporar o excesso de etanol. Inicialmente, a diferença no comportamento da separação de fases foi atribuída à natureza química dos catalisadores (hidróxidos e alcóxidos).

O primeiro passo de uma transesterificação via catálise básica é a desprotonação do álcool pela base. Quando um hidróxido é utilizado, há geração de água no meio reacional, Equação 24.



A água formada promove a hidrólise tanto dos ésteres monoalquílicos formados quanto dos glicerídeos (TG, DG e MG), gerando sabões. Os sabões, por sua vez, permitem uma maior solubilização do glicerol nos ésteres etílicos, dificultando o processo de separação de fases.

Na etapa de desprotonação do etanol pelo metóxido de sódio o subproduto formado não é água (Equação 25). Portanto, na transesterificação de triglicerídeos promovida por NaOCH_3 não há reações secundárias causadas pela água liberada na etapa de desprotonação do álcool.



A desprotonação do etanol pelo metóxido libera metanol no meio reacional, que também pode ser desprotonado e, assim, atuar como o nucleófilo da reação de transesterificação de triglicerídeos. Isso é confirmado através de ressonância magnética nuclear, pois sempre que a etanólise é catalisada pelo NaOCH_3

observa-se no espectro de RMN- ^1H um singlete com deslocamento químico em aproximadamente 3,65 ppm. Esse pico é referente aos hidrogênios metoxílicos de ésteres metílicos (Figura 43).

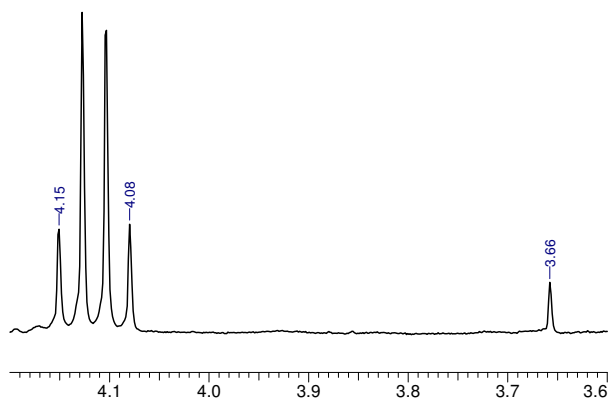


Figura 41. Espectro parcial de RMN- ^1H de ésteres etílicos produzidos através de transesterificação catalisada por metóxido de sódio.

Uma menor quantidade de sabões formada, e a pequena, porém importante, quantidade de ésteres metílicos presente na mistura reacional podem ser os fatores que promovem a separação de parte do glicerol.

Nas reações catalisadas por metóxido de sódio, independente da estratégia de purificação empregada (A, B, C, ver Tabela 10) a quantidade e a estabilidade das emulsões formadas eram muito inferiores em relação às emulsões formadas na purificação das misturas reacionais do processo catalisado por KOH.

No item 4.4.3 as conversões em ésteres etílicos, a separação do glicerol e o comportamento dos ésteres na etapa de lavagem foram avaliados em função do tipo e da quantidade de base usada como catalisador. Nas transesterificações promovidas pelo metóxido de sódio e hidróxido de sódio, a 70 °C, as conversões em ésteres etílicos aumentaram com a quantidade de catalisador. O mesmo comportamento foi observado para o rendimento mássico da etapa de lavagem e para a quantidade de glicerina decantada.

As conversões em ésteres etílicos das reações catalisadas por KOH, a 70 °C, foram diretamente proporcionais à quantidade de catalisador. Mas, a medida que a porcentagem mássica de catalisador aumentou, a formação de emulsão de ésteres etílicos e água na etapa de lavagem também aumentou - esses sistemas

tornaram-se mais espessos e estáveis nessa mesma ordem -. A fase glicerínica separada permaneceu invariável, independente da quantidade de KOH utilizada.

As etanólises a 25 °C catalisadas tanto por metóxido e hidróxido de sódio quanto pelo hidróxido de potássio originaram sistemas que tiveram a separação completa da fase de glicerina e tal separação começou imediatamente após a interrupção da agitação. Para as três reações as conversões foram totais.

Neher *et. al.*⁹² relataram que, em processos catalisados por bases homogêneas, a obtenção de ésteres etílicos é dificultada quando comparada com a obtenção de ésteres metílicos, sendo que o principal motivo para isso é a formação de uma emulsão estável durante a etanólise. O metanol e o etanol não são miscíveis nos triglicerídeos, em temperatura ambiente. Sendo assim, para aumentar a miscibilidade dos reagentes as reações de transesterificação são, em sua grande maioria, promovidas em temperaturas entre 60 e 70 °C e com agitação vigorosa para promover a transferência de fases. Nestas condições comumente ocorre a formação de uma emulsão, que no caso da metanólise é rapidamente quebrada apenas com a interrupção da agitação, levando à coalescência do glicerol. Na etanólise essas emulsões são muito mais estáveis.

As emulsões formadas durante a transesterificação são em parte promovidas pela presença de diglicerídeos e monoglicerídeos, intermediários na álcoolise de triglicerídeos que são bons agentes tensoativos. No processo de alcóolise o catalisador básico é dissolvido no álcool e após a dissolução total do catalisador, a solução alcoólica é misturada aos triglicerídeos. A reação inicialmente é controlada por transferência de fase e no decorrer da reação a concentração dos intermediários diminui, alcançando um nível crítico no qual ocorre a formação de emulsão. Quando as concentrações de MG e DG no meio reacional atingem valores muito baixos, a emulsão reacional é desestabilizada. Todavia, a emulsão formada no curso da etanólise propicia um grande contato do glicerol e dos ésteres etílicos. Sendo a transesterificação uma reação reversível regida pelo princípio de Le Chatelier, a presença do glicerol nessa condição de emulsão desloca o equilíbrio da reação no sentido dos reagentes. Conseqüentemente, a conversão é diminuída e os intermediários tensoativos

permanecerão no sistema em concentrações que permitam a atuação deles como estabilizantes da emulsão.

Um outro fator estabilizador da emulsão reacional é o tamanho da cadeia apolar do etanol, que é grande comparada com a cadeia apolar do metanol.

Retornando às constatações experimentais, a aparência da mistura reacional ao longo da reação é muito relevante. O início da transesterificação de óleos vegetais é caracterizado por mudanças na coloração do sistema reacional. Cessada essa mudança de coloração na metanólise, independentemente da temperatura reacional, o sistema reacional torna-se opalescente. Na etanólise, realizada entre 60 e 70 °C, a mistura reacional torna-se límpida e transparente, como se uma solução tivesse sido formada. Em temperatura ambiente, o término da mudança de coloração na etanólise é seguido por um turvamento da mistura reacional. Seja na metanólise ou na etanólise a opalescência do sistema implica em coalêscencia do glicerol, que se inicia imediatamente com a interrupção da agitação.

Com base na discussão sobre a emulsão formada no sistema reacional da transesterificação de triglicerídeos, sugere-se que na etanólise via catálise básica realizada em temperaturas próximas a 70 °C ocorre a formação de uma microemulsão – sistema transparente e termodinamicamente estável. A microemulsão não permite que o glicerol coalesça, de modo que a conversão em ésteres etílicos é prejudicada e o grau de dificuldade na purificação do produto é aumentado.

Sendo assim, para uma mesma quantidade de catalisador básico homogêneo, seja KOH, NaOH ou NaOCH₃, o fator que influenciou predominantemente na extensão da etanólise do óleo de soja e na subsequente separação da fase rica em glicerol foi a temperatura reacional.

Nas Figuras 42 e 43 estão mostrados os espectros de RMN-¹H dos ésteres etílicos de óleo de soja produzidos utilizando 1 % de KOH a 25 e 70 °C. O espectro do produto do ensaio Bd09 (70 °C) foi obtido depois de sua purificação – neutralização do catalisador, evaporação do excesso do etanol e lavagem com água. Para o ensaio Bd12 (25 °C) esperou-se a decantação da glicerina,

evaporou-se o excesso de etanol e obteve-se o espectro de RMN-¹H dos ésteres etílicos.

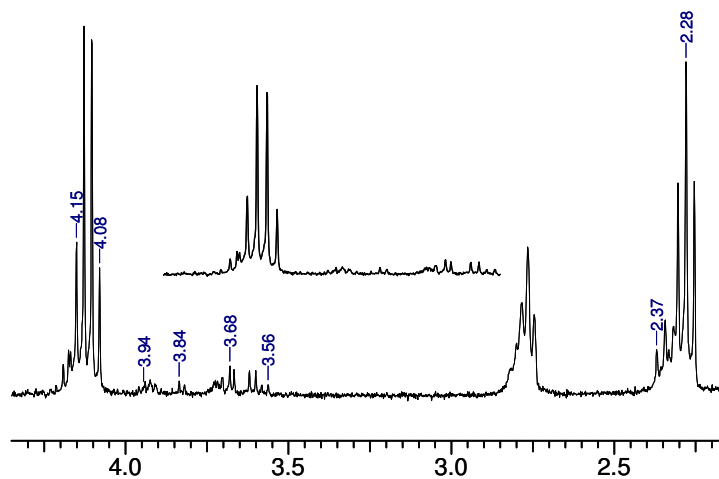


Figura 42. Espectro parcial RMN-¹H do produto do ensaio Bd09, 1 % KOH, 40 min, 70 °C.

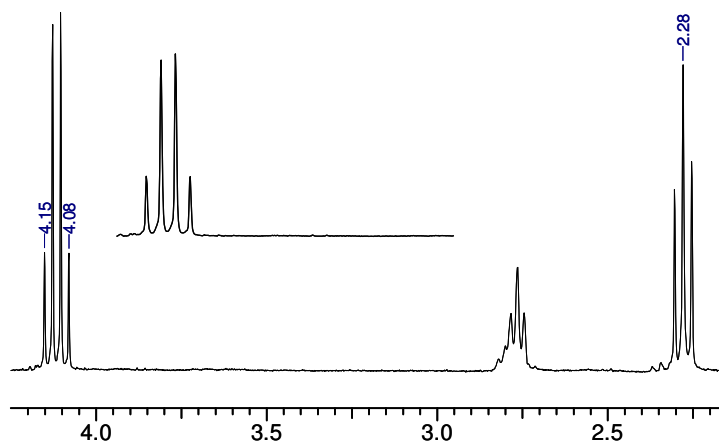


Figura 43. Espectro parcial RMN-¹H do produto do ensaio Bd12, 1 % KOH, 40 min, 25 °C.

É possível observar que não restaram intermediários no produto do ensaio Bd12 e que a conversão foi completa (Figura 42). Por outro lado, no ensaio Bd09

há intermediários e glicerol, fato que é constatado pelo conjunto de sinais na região entre 3,5 e 4,0 ppm (ver atribuições no Anexo 3).

4.5. Catálise ácida heterogênea

4.5.1. Caracterização das zircônias sulfatadas

A Figura 44 mostra os difratogramas da zircônia sulfatada sintetizada pelo método de precipitação (SZ), sintetizada pelo método sem solvente (S-ZrO₂) e zircônia preparada pela calcinação do ZrOCl₂.8H₂O a 600 °C por 5 horas (ZrO₂).

Nos difratogramas do ZrO₂ e da SZ estão presentes os picos das fase tetragonal e monoclinica, porém a calcinação da zircônia (ZrO₂) leva a um material com fase monoclinica predominante, uma vez que essa fase é termodinamicamente mais estável que a fase tetragonal. Por outro lado, a incorporação de íons sulfatos leva a uma estabilização da fase tetragonal da zircônia, o que justifica a predominância dessa fase na SZ¹⁰⁸

A ausência de reflexões no difratograma da S-ZrO₂ indica que esse material é de natureza amorfa, diferente do observado por Sun e colaboradores⁶⁸, que obtiveram um material cristalino constituído apenas pela fase tetragonal.

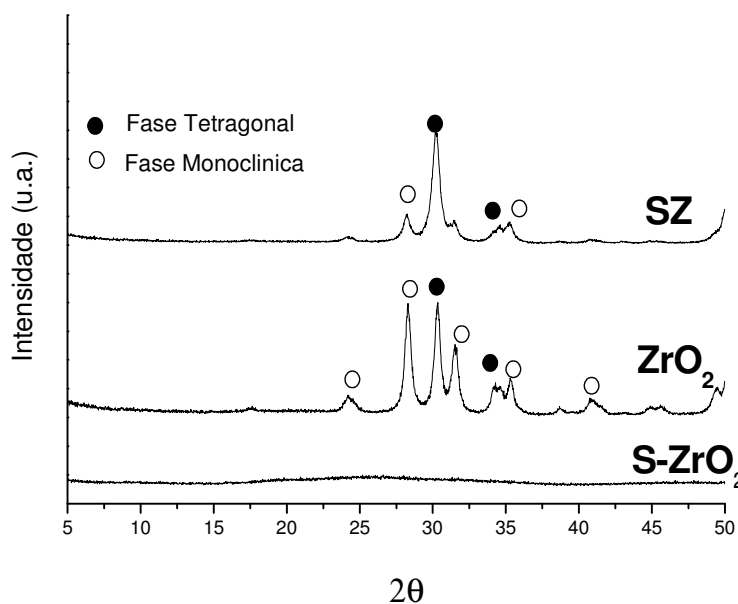


Figura 44. Difratograma de Raios-X das zircônias sulfatadas e do óxido de zircônio.

A Figura 45 mostra as curvas TG da SZ e da S-ZrO₂. As amostras apresentam dois intervalos de perda de massa entre 25 e 400 °C e entre 600 e 900 °C referentes à perda de água e à decomposição dos grupos sulfato, respectivamente. No entanto, a perda de massa por decomposição do sulfato é muito superior na amostra de S-ZrO₂ sendo cerca de 40,7 %, enquanto que na amostra de SZ essa perda de massa é de apenas 2,7 %.

A perda de massa da zircônia sulfatada, sintetizada na ausência de solvente reportada na literatura⁶⁸, foi de apenas 7,7 % na faixa de 600 a 900 °C, enquanto que a zircônia sulfatada convencional teve uma perda de massa igual a 4,3 %⁶⁸. Isso é um indicativo de que não houve uma boa incorporação de sulfato no material aqui descrito, provavelmente devido a uma rampa de aquecimento inadequada.

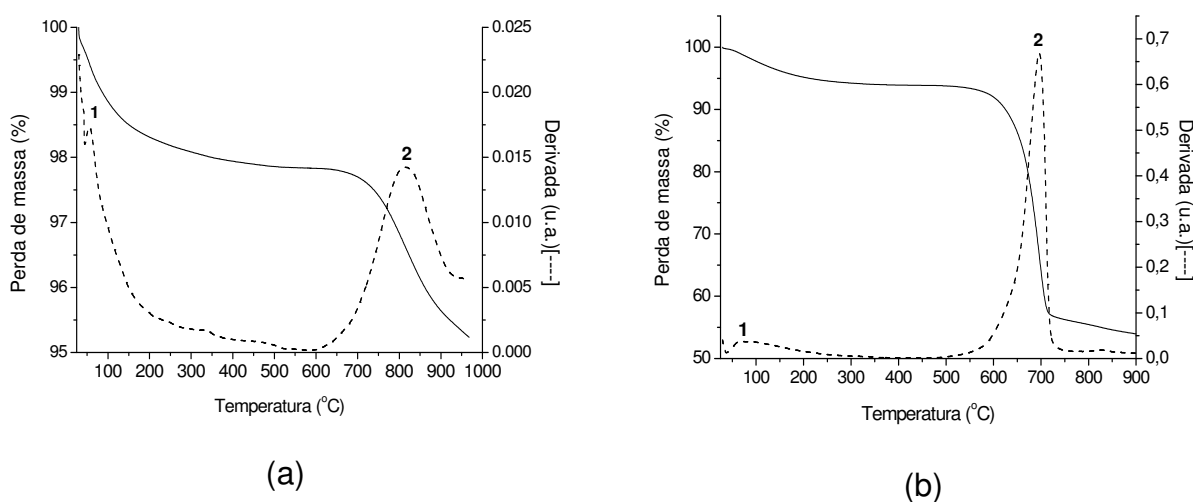


Figura 45. Termogramas das zircônias sulfatadas (a) SZ e (b) S-ZrO₂.

A área superficial da S-ZrO₂ também está diferente do valor encontrado na literatura, conforme indicado na Tabela 23.

Tabela 23. Área superficial das zircônias sulfatadas.

Amostra	BET área superficial (m ² /g) Experimental	BET área superficial (m ² /g) Literatura
SZ	89,2	86,9
S-ZrO ₂	12,6	165,1

É reportada na literatura que a baixa área superficial da zircônia sulfatada é uma limitação para o uso desse material como catalisador^{60,68}. Outro consenso é o de que a presença de uma maior quantidade de fase tetragonal implica em uma maior acidez para a zircônia sulfatada e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica. Porém, observou-se experimentalmente que a zircônia sulfatada (S-ZrO₂) apresenta uma eficiência na promoção da transesterificação de óleo de soja muito superior à da SZ, um material cristalino com predominância de zircônia em fase tetragonal e com área superficial superior. Embora os resultados dessas análises sejam diferentes dos resultados obtidos por Sun *et al.*⁶⁸, os espectros na região do infravermelho indicam que as espécies de enxofre presentes nas zircônia sulfatadas (SZ e S-ZrO₂) são muito semelhantes entre si. Os espectros no IV da literatura (Figura 46) e os espectros no IV dos materiais sintetizados (Figura 47) mostram que as espécies de enxofre são praticamente iguais.

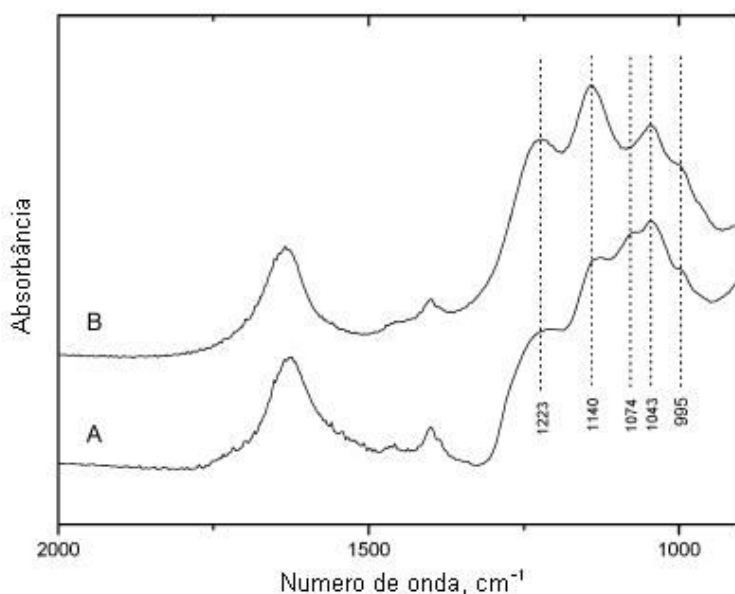


Figura 46. Espectro na região do infravermelho (A) SZ (B) S-ZrO₂⁶⁸.

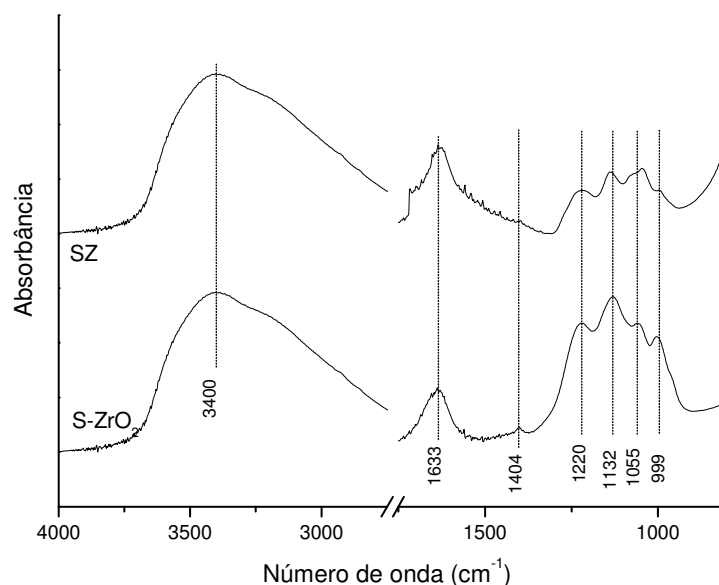


Figura 47. Espectro na região do infravermelho das zircônias sulfatadas preparadas.

Em ambos espectros na região do infravermelho mostrados na Figura 47 há uma banda intensa e larga na região entre 3600 a 3000 cm^{-1} atribuída à hidratação das amostras. A água pode estar adsorvida na superfície do material, porém a banda intensa em 1633 cm^{-1} é atribuída à deformação HOH característica da presença de moléculas de água coordenadas ao material⁶⁷. No espectro da S-ZrO₂ há uma banda muito fraca em 1404 cm^{-1} que pode ser um indício da presença de SO₃¹⁰⁹.

As bandas em 1220, 1132, 1055 e 999 cm^{-1} presentes no espectro da S-ZrO₂ são típicas de íons sulfatos coordenado a cátions zircônio. Essas bandas também estão presentes no espectro no IV da SZ, porém diferenças sutis nas bandas na região entre 1225 – 990 cm^{-1} sugerem que as espécies de enxofre presentes em cada material são ligeiramente diferentes⁶⁸.

4.5.2. Transesterificação do óleo de soja refinado empregando S-ZrO₂ como catalisador ácido heterogêneo

Inicialmente, a S-ZrO₂ foi utilizada na metanólise de óleo de soja sob as mesmas condições da catálise básica homogênea (ver item 3.6.1). A

concentração de catalisador foi de 10 % em relação à massa de óleo, em uma reação de 24 horas a 70 °C. Porém, nessas condições não houve conversão detectável por RMN-¹H.

Outro teste foi realizado a 150 °C e com 45 bar de pressão externa, utilizando 10 % (m /m), durante 24 horas de reação. Neste ensaio atingiu-se uma conversão em torno de 95 % e a partir desse resultado buscaram-se condições reacionais que tornassem o processo mais atrativo e viável. O primeiro parâmetro reacional alterado foi a pressão de gás inerte empregado no processo. Como se constata na Tabela 24, as conversões dos ensaios Bd13 e Bd14 foram próximas, sendo assim optou-se por trabalhar em um sistema sem adição de pressão externa.

Os ensaios em 24, 4 e 2 horas de reação (Bd14, Bd15 e Bd16, respectivamente) apresentaram conversões próximas, fato que permitiu que a variação da quantidade de catalisador fosse realizada fixando o tempo de reação em 2 horas. As concentrações de 10 e 5 % (m/m) de catalisador levaram a conversões elevadas e próximas entre si e a redução na quantidade de catalisador para 2,5 e 1 % implicou em menores conversões.

Os resultados obtidos com a adequação dos parâmetros descritos acima estão expostos na Tabela 24.

Tabela 24. Conversões obtidas nas metanólises de óleo de soja via catálise ácida heterogênea a 150 °C. Variáveis: tempo de reação e concentração de S-ZrO₂.

Ensaio	R. M ^a	% cat	Tempo (h)	conversão
Bd13^b	63,34	10,2	24	94,4
Bd14	56,80	9,80	24	93,7
Bd15	56,80	9,8	4	94,9
Bd16	61,67	10,0	2	95,4
Bd17	60,06	5,0	2	95,8
Bd18	61,48	2,5	2	87,6
Bd19	62,27	1,1	2	86,7

^a R.M. = Razão molar metanol / óleo de soja, ^b = Bd13 realizada sob pressão de 45 bar

Para os ensaios seguintes a razão molar metanol : óleo de soja foi reduzida para cerca de 30 : 1, a quantidade de catalisador foi fixada em 5 % e a

temperatura e o tempo de reação foram variados. Na Figura 48 estão mostradas as conversões em ésteres metílicos em função da temperatura de reação e na Figura 49 estão ilustrados os espectros parciais de RMN- ^1H destes ensaios.

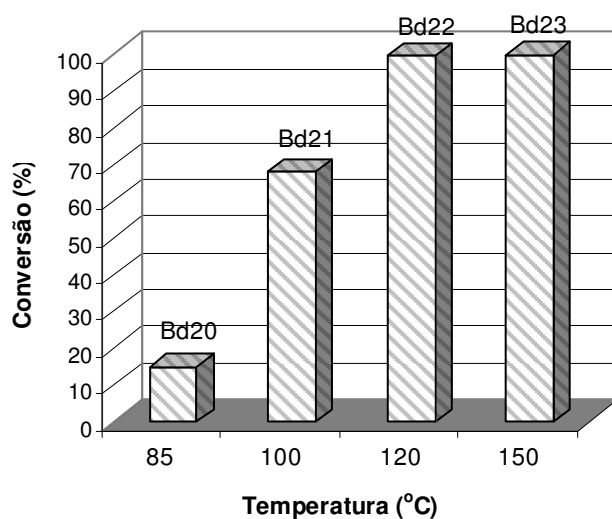


Figura 48. Conversões nas metanólises realizadas com 5 % (m / m) de S-ZrO₂ em diferentes temperaturas e 2 horas de reação.

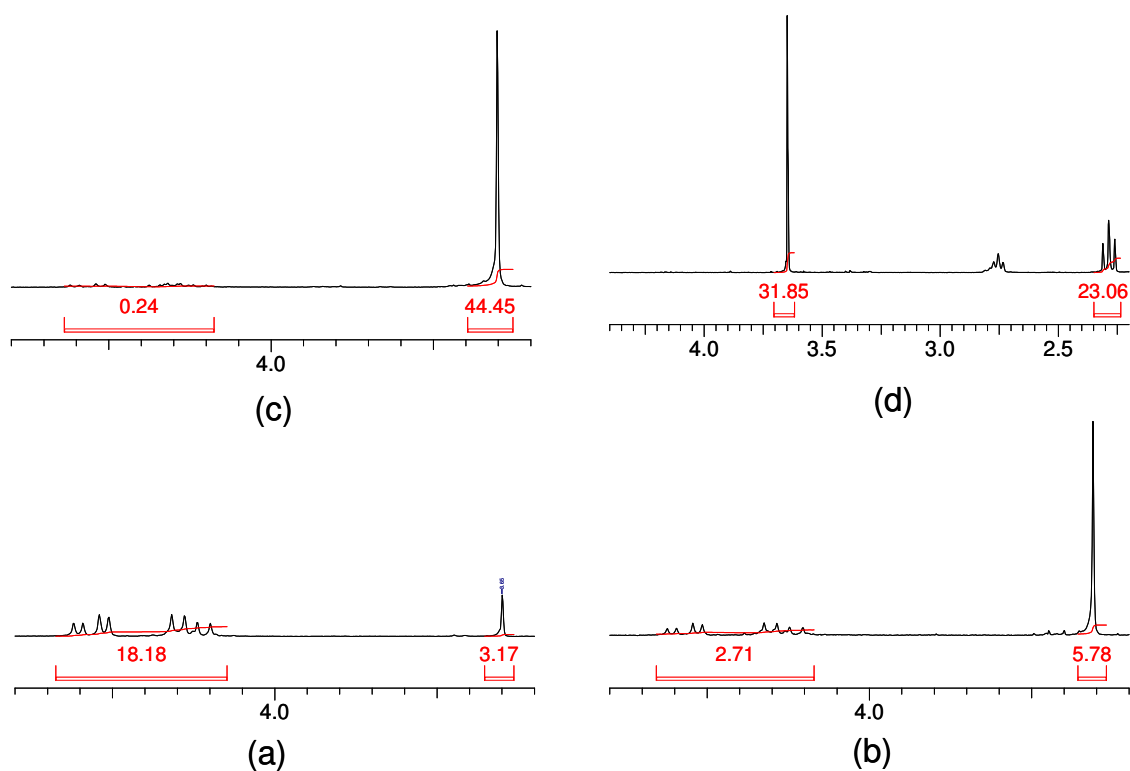


Figura 49. Espectros de RMN- ^1H parciais dos produtos obtidos nos ensaios (a) Bd20, (b) Bd22, (c) Bd23 e (d) Bd24.

A atividade catalítica da S-ZrO₂ mostrou-se muito dependente da temperatura reacional, porém acima de 120 °C as conversões sofreram acréscimos desprezíveis, o que mostra que há uma temperatura ótima em que a zircônia sulfatada tem um desempenho máximo. As conversões das reações realizadas a 120 e 150 °C foram muito próximas e muito elevadas (99,4 e 99,8 %, respectivamente), devido a essa similaridade, a otimização do tempo de reação foi realizada nestas duas temperaturas (Figura 50)

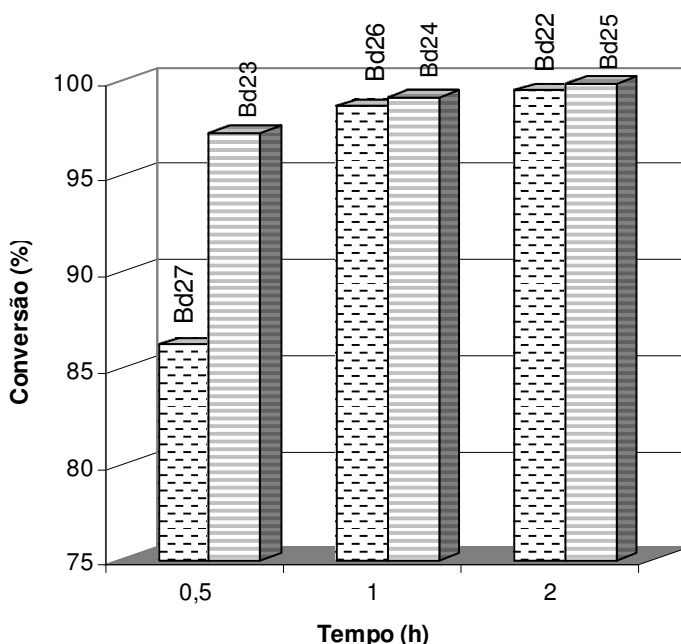


Figura 50. Conversões nas metanólises realizadas com 5 % (m / m) de S-ZrO₂, variando do tempo de reação a 120 °C (Bd27, Bd26 e Bd22) e a 150 °C (Bd23, Bd24 e Bd25).

Embora as reações realizadas a 150 °C levassem a conversões ligeiramente superiores (com exceção das reações realizadas em 30 minutos), optou-se por realizar as metanólises com os catalisadores heterogêneos a 120 °C durante 1 hora devido ao melhor aspecto e à coloração dos ésteres metílicos produzidos nessa temperatura.

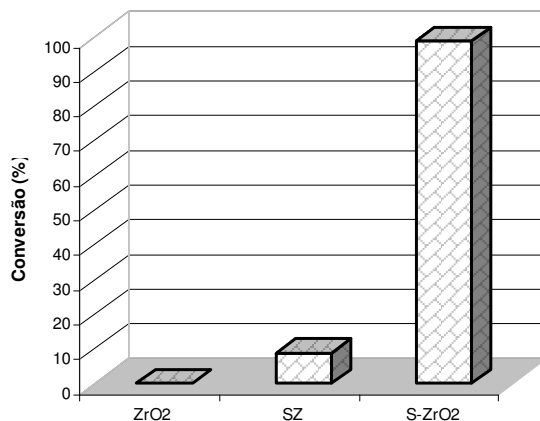


Figura 51. Conversões nas metanólises realizadas a 120 °C durante 1 h com 5 % (m / m) de S-ZrO₂, ZrO₂ e SZ.

Os resultados obtidos mostraram que a zircônia não sulfatada (ZrO₂) não foi ativa na metanólise de óleo de soja nas condições reacionais otimizadas. A zircônia sulfatada sintetizada por um método convencional (SZ) apresentou uma atividade catalítica insatisfatória (8,5 % de conversão), muito menor que a da S-ZrO₂ (98,6 % de conversão).

A zircônia sulfatada sintetizada segundo o método de Sun *et al.*⁶⁸ apresentou um ótimo desempenho, atingindo conversões muito elevadas mesmo em reações de 30 minutos. O único inconveniente desse catalisador é a sua rápida desativação. O material fresco leva a conversões acima de 98 %. Na primeira reciclagem a conversão cai para 35,6 %, na segunda para 11,9 e na terceira, 5,7 %, como mostra a Figura 51.

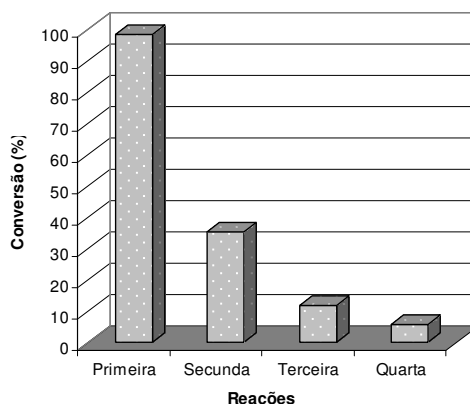


Figura 52. Reciclagem da S-ZrO₂. Condições: 120 °C, 1h, 5 % cat (m/m).

Na Figura 53 estão mostradas as conversões da etanólise do óleo de soja. Apesar de ser menos ativa do que na metanólise de óleo de soja, a zircônia sulfatada ($S\text{-ZrO}_2$) também apresentou um bom desempenho na etanólise.

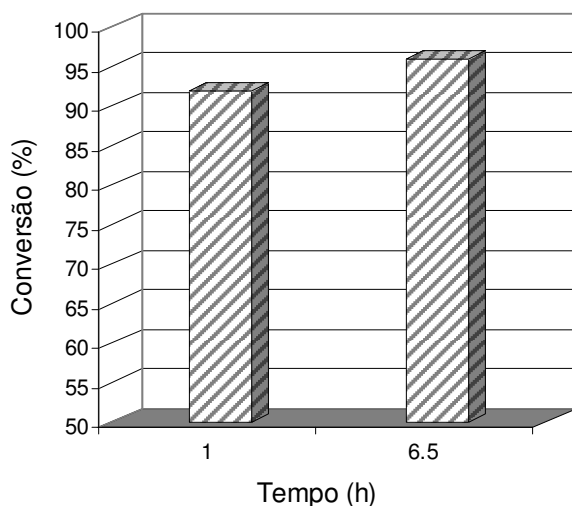


Figura 53. Conversões nas etanólises realizadas a 120 °C durante 1 h e 6,5 h com 5 % (m / m).

Os desempenhos da zircônia sulfatada ($S\text{-ZrO}_2$) e de um catalisador comercial à base de nióbio produzido pela Oxiten (ácido niobídico suportado em grafite) foram comparados na esterificação de ácido oléico com metanol e na transesterificação do óleo de soja. Todas as reações foram conduzidas a 150 °C utilizando-se dois períodos de reação: duas e quatro horas. Tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de nióbio converteram o ácido oléico em oleato de metila, porém o catalisador comercial não foi ativo na transesterificação do óleo de soja.

Com essa comparação constatou-se que a zircônia sulfatada é um material versátil, uma vez que catalisa não só reações de transesterificação, mas também reações de esterificação.

5. Conclusões

A determinação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos por RMN- ^1H e o emprego dessa técnica para monitorar as conversões nas reações de alcoólises de triglicerídeos é um método simples, rápido e confiável, que dispensa padrões de referência e curvas de calibração para a quantificação das reações. Porém, é uma análise restrita a grandes universidades ou centros de pesquisa nos quais haja espectrômetros de RMN.

Na catálise básica, a taxa de conversão da transesterificação em função do tempo é muito elevada nos primeiros minutos de reação. Deste modo, não há problemas relevantes que gerem desafios ou novas pesquisas sobre a etapa de alcoólise dos triglicerídeos. Porém, quando o etanol é empregado na síntese do biodiesel, a separação da glicerina do meio reacional é um grande desafio, pois a sua presença no estágio anterior ao processo de lavagem do produto gera uma grande quantidade de emulsão que juntamente com a presença de sabões causa diminuição considerável no rendimento e maior consumo de água na purificação do biodiesel.

Encontrar uma maneira de se obter os ésteres etílicos, com pequenas perdas de massa, com um elevado grau de pureza e sem sabões foi um desafio. As melhores estratégias empregadas na purificação do biodiesel foram aquelas em que o produto foi lavado após a neutralização do catalisador e evaporação do excesso de etanol, sendo que a neutralização do catalisador básico com resinas de troca iônica tem as vantagens de melhorar a etapa de lavagem dos ésteres etílicos, com pouca ou nenhuma formação de emulsões, e de propiciar reutilizações.

A procedência do óleo utilizado na alcoólise não leva a diferenças significativas nas conversões. Entretanto, a etapa de lavagem e purificação do produto final foi mais crítica quando empregado óleo utilizado em frituras, uma vez que houve maior formação de emulsões durante a lavagem dos ésteres etílicos.

As conversões das etanólises de óleo de soja realizadas a 70 °C foram diretamente proporcionais à concentração de catalisador e os melhores resultados foram cerca de 85 % (KOH), 97 % (NaOH) e 93 % (NaOCH₃).

Nas reações promovidas pelo metóxido de sódio e hidróxido de sódio, o rendimento mássico da etapa de lavagem e a quantidade de glicerina decantada aumentaram com a concentração de catalisador. Nas reações catalisadas por KOH, a 70 °C, à medida que a porcentagem mássica de catalisador aumentou, a formação de emulsão de ésteres etílicos/água na etapa de lavagem também aumentou e a fase glicerínica separada permaneceu invariável, independente da quantidade de KOH utilizada.

Nas etanólises do óleo de soja feitas em temperatura ambiente (25 °C) e 1 % (m/m) de catalisador as conversões foram completas, com a separação espontânea da fase de glicerol, sem a necessidade de neutralizar o catalisador e realizar a evaporação do excesso de etanol. Portanto, conclui-se que para uma mesma quantidade de catalisador básico homogêneo, seja KOH, NaOH ou NaOCH₃, o fator que influenciou predominantemente na extensão da etanólise do óleo de soja e na subsequente separação da fase rica em glicerol foi a temperatura reacional.

O emprego da S-ZrO₂ como catalisador ácido heterogêneo gerou produtos com conversões superiores às obtidas com o emprego de catalisadores básicos homogêneos utilizando condições reacionais moderadas. Em 1 hora de reação a 150 °C e em 1 hora a 120 °C as conversões atingidas foram de 99,1 % e 98,6 %, respectivamente. A conversão na etanólise, sob a mesma condição, foi de 92 %.

Na comparação dos desempenhos da zircônia sulfatada (S-ZrO₂) e de um catalisador comercial à base de nióbio (ácido niobídico suportado em grafite) na esterificação de ácido oléico com metanol e na transesterificação do óleo de soja foi constatado que zircônia sulfatada é um material versátil, uma vez que catalisa não só reações de transesterificação, mas também reações de esterificação, diferentemente do catalisador a base de nióbio que é ativo apenas nas reações de esterificação.

A transesterificação via catálise ácida heterogênea é interessante, pois pode ser utilizada não só na síntese do biodiesel, mas na indústria oleoquímica em geral, na qual a síntese de ésteres graxos de álcoois primários é de extrema relevância.

6. Referências

- [1] C. Maia; *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).
- [2] F. Birol; *Oxford Rev. Econ. Pol.* **21** (2005) 145.
- [3] U. Schuchardt, M. Ribeiro, A.R. Gonçalves; *Quim. Nova* **24** (2001) 247.
- [4] C. Izique; *Revista FAPESP* **12** (2005) 22.
- [5] M.C. Cenamo; *Mudanças climáticas, o protocolo de Kyoto e o mercado de carbono*, disponível em http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/protocolo_quioto.pdf.
- [6] S.Nonhebel; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **9** (2005) 191.
- [7] H.A. Aksoy, I. Becerik, F. Karaosmanoglu, H.C. Yamaz, H. Civelekoglu; *Fuel* **69** (1990) 600.
- [8] R. Stone; *Introduction to Internal Combustion Engines*, 2^a ed., Society of Automotive Engineers (1992).
- [9] S. Braun, L. Gorenstin, A.M. Schmal; *Quim. Nova* **27** (2003) 472.
- [10] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn; *Fuel Process. Technol.* **47** (1996) 1.
- [11] F.D. Gunstone; *An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides*, Chapman & Hall, London (1967) 2.
- [12.] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower; *Introduction to Organic Chemistry*, 4^a ed., Macmillan, New York (1992).
- [13] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelein, J. Falbe; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 41.
- [14].F.D. Gunstone, J.L. Harwood, P. Padley; *The Lipid Handbook*, 2^a ed., Chapman and Hall, London (1994).
- [15] K.-H. Wagner, F. Wotruba, I. Elmadfa; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103** (2001) 746.
- [16] K.F. Mattil, F.A. Norris, A.J. Stirton, D. Swern; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 3^a ed., John Willey & Sons, London (1964).
- [17] L.P. Ramos, A.K. Domingos, K.T. Kucek, H.M. Wilhelm, *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* **31** (2003) 28.
- [18] F.D. Gunstone, F.B. Padley; *Lipid Technologies and Applications*, M.Dekker: New York (1997) cap. 30, 31.
- [19].E.G. Shay; *Biomass Bioenerg.* **4** (1993) 227.
- [20].G. Tashtoush, M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh, *Appl. Therm. Eng.* **23** (2003) 285.
- [21].A.W. Schwab, G.J Dykstra, E. Selke, S.C. Sorenson, E.H Pryde; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **65** (1988) 1781.
- [22] R. Prasad, A. Srivastava; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **4** (2000) 111.
- [23] P.M.G. Felizardo; *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2003).
- [24] F.R. Ma, M.A. Hanna; *Bioresour. Technol.* **1** (1999) 70.
- [25].B. Freedman, W.F. Kwolek, E.H. Pryde; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62** (1985) 663.
- [26] R.M. Vargas, R. Sercheli, U. Schuchardt; *J. Braz. Chem. Soc.* **9** (1998) 199.
- [27] D. Urioste; *Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, (2004).
- [28] A.Corma; *Chem. Rev.* **95** (1995) 559.
- [29]J.A. Arcos, M. Bernabé, C. Otero; *Biotechnol. Bioeng.* **57** (1998) 505.

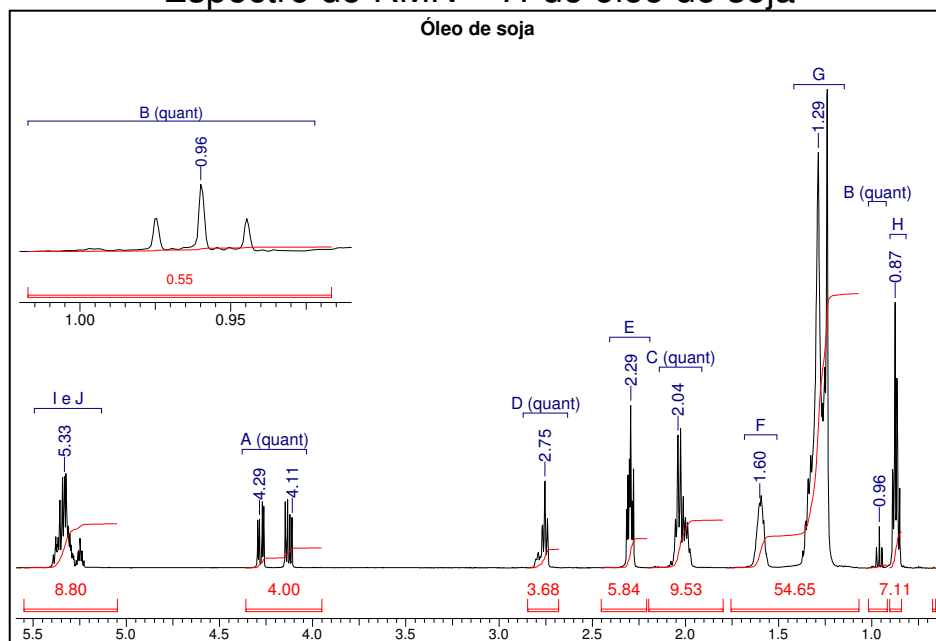
- [30] (a) W.S. Gibbons, H.M. Patel, R.P. Kusy; *Polymer* **38** (1997) 2633; (b) E.A.A. Yousef, A.E. Hussain, Z.E. Shueb; *J Sci. Ind. Res. India* **60** (2001) 383.
- [31] E.J.S. Parente; *Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado*, Unigráfica, Fortaleza, (2003).
- [32] G. Kildiran, S.Ö. Yücel, S.Türkay; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 225.
- [33] S. Siler-Marinkovic, A. Tomasevic; *Fuel* **77** (1998) 1389.
- [34] J.B. Andrade, A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A.P. Pereira; *J. Braz. Chem. Soc.* **16** (2005) 1313.
- [35] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil; *Bioresour. Technol.* **92** (2004) 297.
- [36] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63** (1986) 1375.
- [37] A.V. Tomasevic, S.S. Marinkovic; *Fuel Process. Technol.* **81** (2003) 1.
- [38] http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylEsterofRapeOil.pdf, acessado em abril 2004.
- [39] K.T. Kucek; *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2004).
- [40] J.M. Enciner, J.F. Gonzalez, J.J. Rodriguez, A. Tajedor; *Energ. Fuels* **16** (2002) 443.
- [41] V. Gerpen, B. Shanks, R. Prusko, D. Clements, G. Knothe; *Biodiesel Production Technology*, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado (2004).
- [42] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard; *J. Mol. Catal.* **99** (1995) 65.
- [43] F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamu, S. Einloft, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80** (2003) 601.
- [44] F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamu, C. Wolf, P.A.Z. Suarez; *J. Mol. Catal.* **29** (2004) 209.
- [45] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff; *Appl. Catal. A-Gen.* **257** (2004) 213.
- [46] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard; *J. Mol. Catal.* **109** (1996) 37.
- [47] S.K.F. Peter, R. Ganswindt, H.P. Neuner, E. Weidner; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104** (2002) 324.
- [48] R.S. Monteiro, R.S. Cruz; Resumo da 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador, Brazil (2004).
- [49] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata; *Catal. Commun.* **5** (2004) 721.
- [50] S. Gryglewicz; *Bioresour. Technol.* **70** (1999) 249.
- [51] G.J. Suppes, K. Bockwinkel, S. Lucas, J.B. Botts, M.H. Mason, J.A. Heppert; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **78** (2001) 139.
- [52] G.J. Suppes, A.D. Mohanprasad, E. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff; *Appl. Catal., A-Gen.* **257** (2004) 213.
- [53] H-J. Kim, B-S. Kang, M-J. Kim, Y.M. Park, D-K. Kim, J-S. Lee, K-Y. Lee; *Catal. Today* **93** (2004) 315.
- [54] C.R. Bayense; European Pat. 0 623 581 A2 (1994).
- [55] G.R. Peterson, W.P. Scarrah; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **6** (1984) 1593.
- [56] I. K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S-Y. Lin, B. Shanks; *J. Catal.* **219** (2003) 329.
- [57] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge; *Catal. Today* **106** (2005) 190.
- [58] P. De Filippis, C. Borgianni, M. Paolucci; *Energ. Fuels* **19** (2005) 2225.
- [59] D.Y. Ganapati, J.N. Jayesh; *Micropor. Mesopor. Mat.* **33** (1999) 1.
- [60] A. Corma; *Curr. Opin. Solid St. M.* **2** (1997) 63.
- [61] C. Morterra, G. Cerrato; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 2825.
- [62] A. Corma, H. Garcia; *Chem. Rev.* **103** (2003) 4307.

- [63] K. Arata, M. Hino, *Appl. Catal.* **59** (1990) 197.
- [64] A. Corma, V. Fornés, M.I. Juan-Rajadell, J.M.L. Nieto; *Appl. Catal. A-Gen.* **116** (1994) 151.
- [65] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J.M.L. Nieto, A. Martinez, C. Martinez; *Appl. Catal. A-Gen.* **111** (1994) 175.
- [66] D.A. Ward, E.I. Ko; *J. Catal.* **157** (1995) 321.
- [67] S. Ardizzzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, F. Portab; *J. Catal.* **227** (2004) 470.
- [68] Y. Sun, S. Ma, Y. Du; *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 2567.
- [69] S.Z.M. Shamshuddin; *Synlett* **2** (2005) 361.
- [70] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda; *J. Biosci. Bioeng.* **92** (2001) 405.
- [71] R.D. Schmid, R. Verger; *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1609.
- [72] Y. Watanabe, Y. Shimada, A. Sugihara, Y. Tominaga; *J. Mol. Catal. B-Env.* **17** (2002) 151.
- [73] S. Shah, S. Sharma, M.N. Gupta; *Energ. Fuels* **18** (2004) 154.
- [74] M. Isso, B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, S. Shetha; *J. Mol. Catal. B-Env.* **16** (2001) 53.
- [75] L.A. Nelson, T.A. Foglia, W.N. Marmer; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 1191.
- [76] J.V. Gerpen; *Fuel Process. Technol.* **86** (2005) 1097.
- [77] C.L. Peterson, J.L. Cook, J.C. Thompson, J.S. Taberski; *Appl. Eng. Agric.* **18** (2002) 5.
- [78] H. Nouredini, D. Hordey, V. Medikonduru; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75** (1998) 1775.
- [79] A. Bouaid, Y. Diaz, M. Martinez, J. Aracil; *Catal Today* **106** (2005) 193.
- [80] G. Knothe, R.O. Dunn, M.O. Bagby; *Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*, publicação do Center for Agricultural Utilization Research, Department of Agriculture, Peoria. Disponível em http://journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf, acessado em janeiro de 2005.
- [81] M.M. Conceição, R.A. Candeia, H.J. Dantas, L.E.B. Soledade, V.J. Fernandes, A.G. Souza; *Energ. Fuels* **19** (2005) 2185.
- [82] K.S. Tyson, J. Bozell, R. Wallace, E. Petersen, L. Moens; *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, (2004).
- [83] J.M. Encinar, J.F. González, A.R. Reinares; *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 5491.
- [84] G. Knothe, K.R. Steidley; *Fuel* **84** (2005) 1059.
- [85] N. Ladommatos, M. Parsi, A. Knowles; *Fuel* **75** (1996) 8.
- [86] R.L. McCormick, M.S. Graboski, T.L. Alleman, A.M. Herring; *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 1742.
- [87] G. Knothe; *Fuel Process. Technol.* **86** (2005) 1059.
- [88] G. Knothe, A.C. Matheus, T.W. Ryan; *Fuel* **82** (2003) 971.
- [89].(a) ASTM D 1541 – 97: *Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils*.(b) ASTM D1962-85 *Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials*. (c) ASTM D 445 – 1997 *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*. (d) ASTM D 446 – 1995 *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers*.
- [90] R.A. Ferrari, V.S. Oliveira, A. Scabio; *Sci. Agric.* **62** (2005) 291.
- [91] M. Mitilbath; *Bioresour. Technol.* **56** (1996) 7.
- [92] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **10** (2006) 248.
- [93] K.S. Tyson, J. Bozell, R. Wallace, E. Petersen, L. Moens; *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, (2004).
- [94]. <http://www.ipef.br/>, acessada em dezembro 2004.

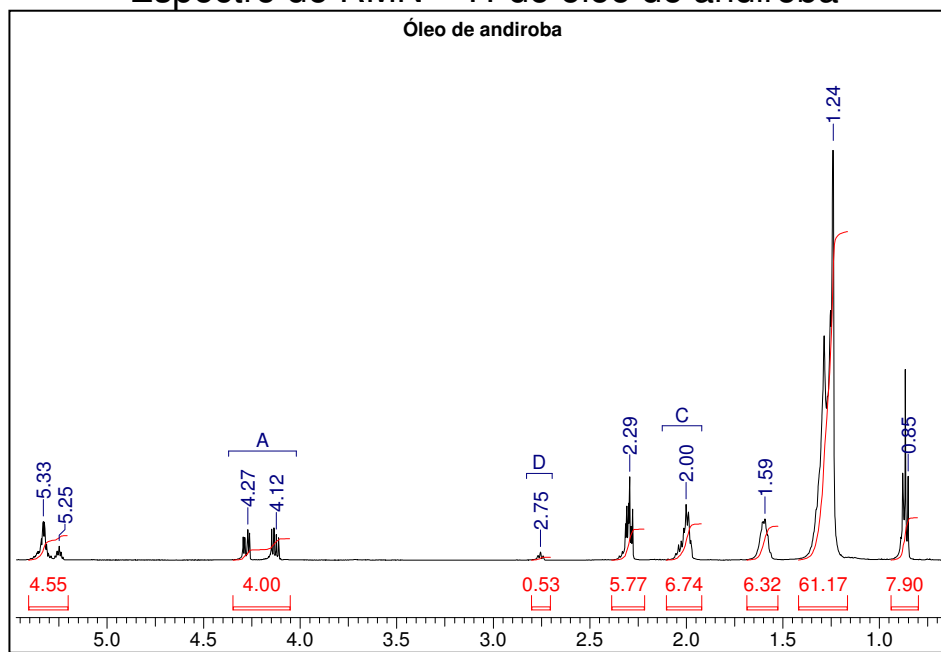
- [95] P.C.R. Lima; *O biodiesel e a inclusão social*, Consultoria legislativa – Câmara dos Deputados, Brasília, (2004).
- [96] O.A.C. Antunes; *Quim. Nova* **28** (2005) Suplemento, S64.
- [97] <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html>, acessada em fevereiro de 2006.
- [98] C. L. Peterson, T. Hustrulid; *Biomass Bioenerg.* **14** (1998) 91.
- [99] L.V. Cocks, C.V. Rede; *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts*, Academic Press, London (1966).
- [100] *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 5^a ed., AOCS, Champaign (1998).
- [101] R.B. Gore, W.J. Thomson; *Appl. Catal. A-Gen.* **168** (1998) 23.
- [102] R.A. Ferrari, V.S. Oliveira, A. Scabio; *Quim. Nova* **28** (2005) 19.
- [103] Resolução ANP Nº 42, de 24.11.2004 - DOU 9.12.2004 e Portaria ANP No 255, de 15.9.2003.-DOU. 16.9.2003, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, disponível em:
[http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/p_anp%20255%20-%202003.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2003/setembro/p_anp%20255%20-%202003.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)
- [104] H.A. Baldotto; *Avaliação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (tiac) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé (2004).
- [105] B.O. Gelbard, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2** (1995) 1239.
- [106] G. Knothe; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (2000) 489.
- [107] F.M.B Coutinho, M.L. Aponte, C.C.R. Barbosa, V.G. Costa, E.R. Lachter, D.Tabak; *Polímeros* **13** (2003) 141.
- [108] B.M. Reddy, P.M. Sreekanth, P. Lakshmanan; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **237** (2005) 93.
- [109] X. Li, K. Nagaoka, L.J. Simon, R. Olindo, J.A. Lercher, A. Hofmann, J. Sauer; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16153.

Anexo 1:

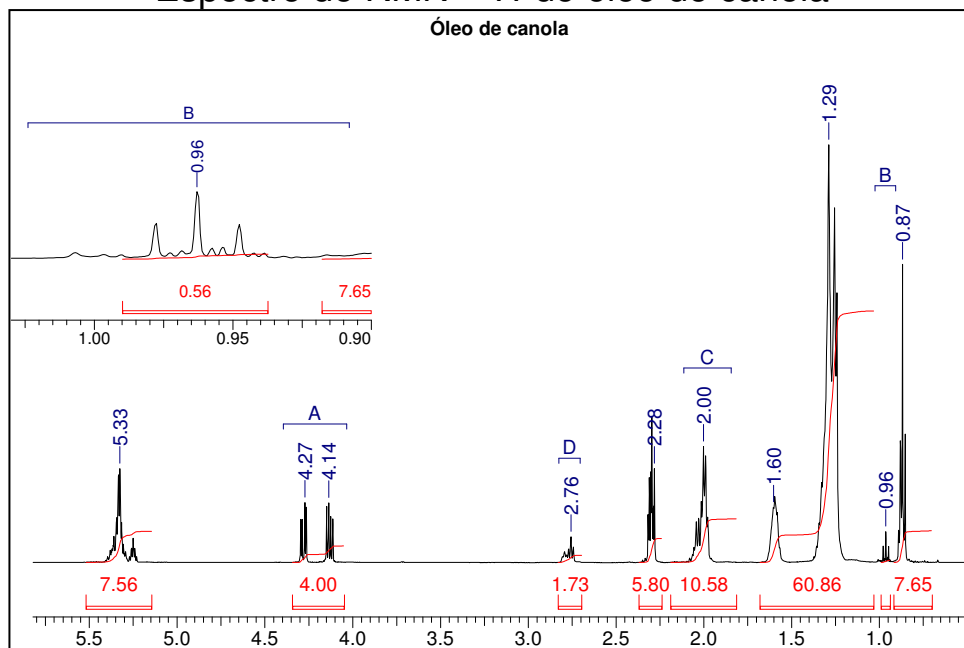
Espectro de RMN ^1H do óleo de soja



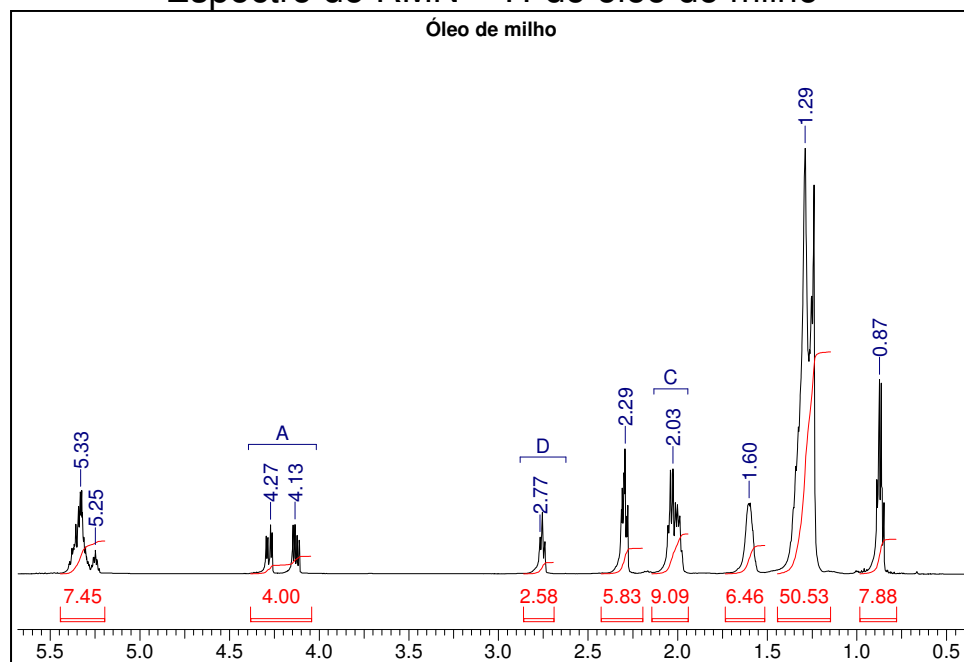
Espectro de RMN ^1H do óleo de andiroba



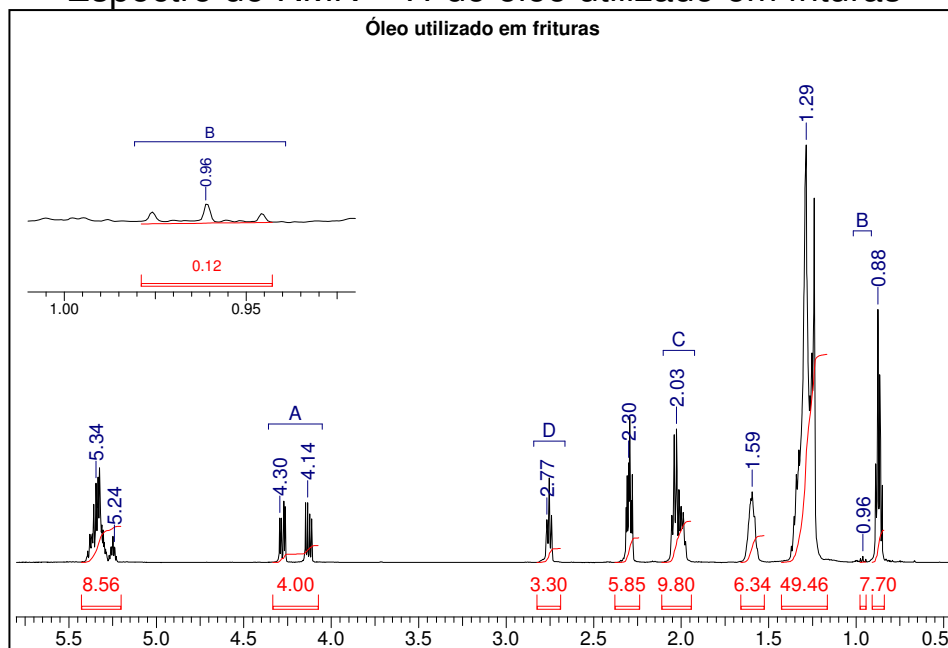
Espectro de RMN ^1H do óleo de canola



Espectro de RMN ^1H do óleo de milho

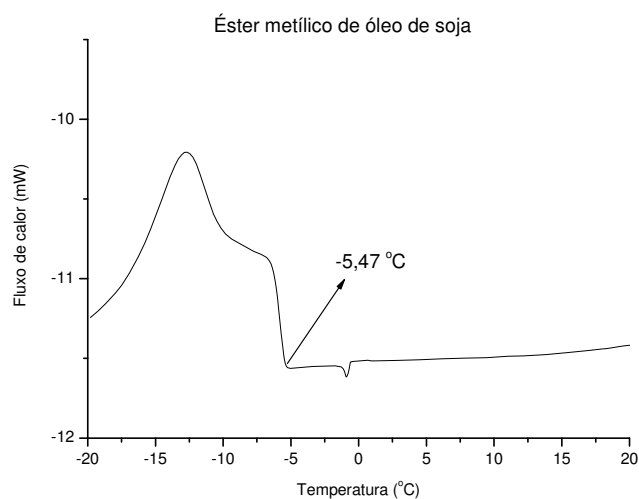


Espectro de RMN ^1H do óleo utilizado em frituras

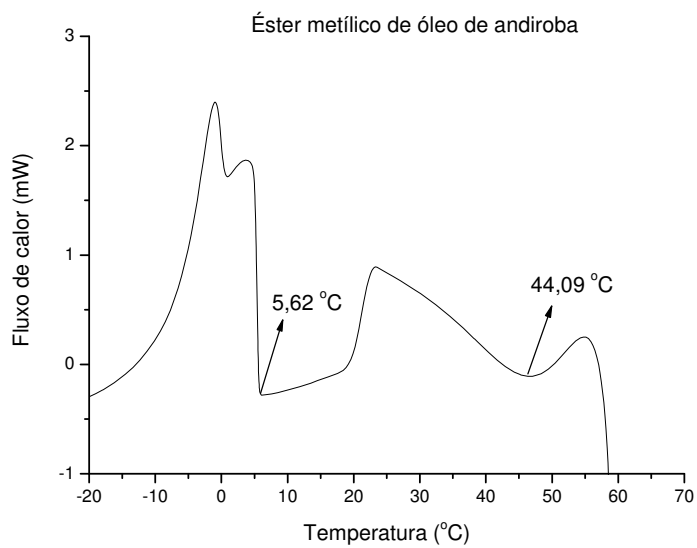


Anexo 2

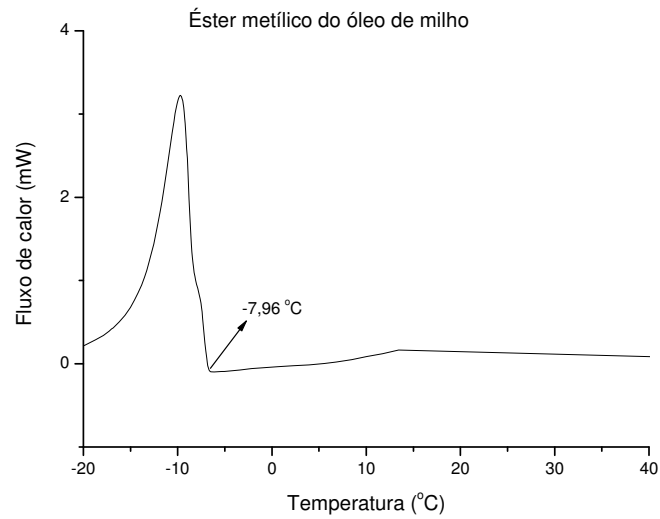
Curva DSC dos ésteres metílicos do óleo de soja



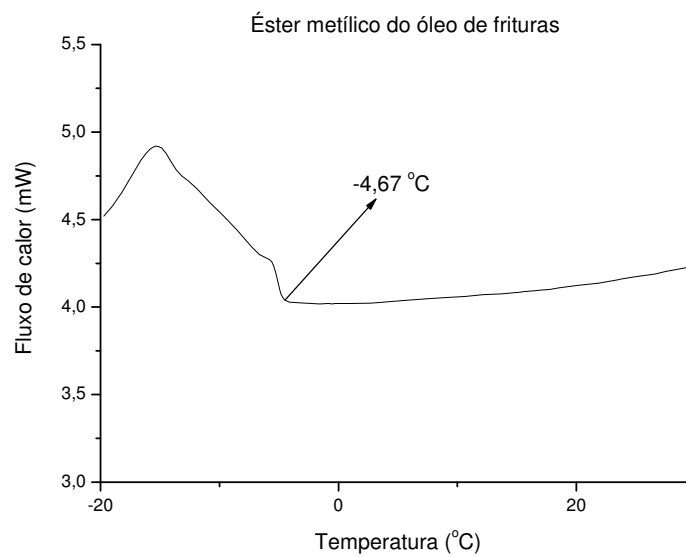
Curva DSC dos ésteres metílicos do óleo de andiroba



Curva DSC dos ésteres metílicos do óleo de milho



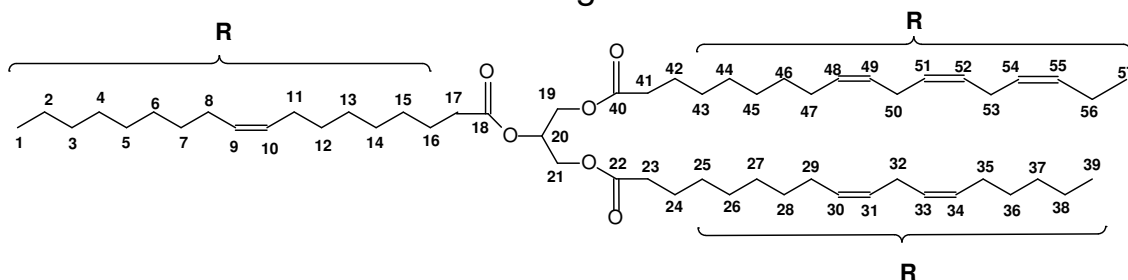
Curva DSC dos ésteres metílicos do óleo utilizado em frituras



Anexo 3

As atribuições dos espectros obtidos por ressonância magnética nuclear estão descritas a seguir.

Estrutura de um triglicerídeo modelo



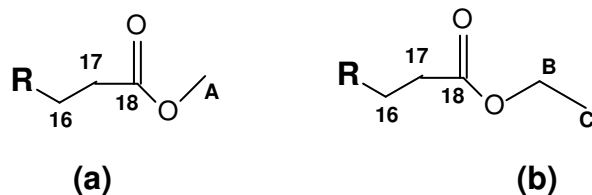
Óleo de soja

RMN-¹H * (CDCl₃): 5,41 - 5,22 ppm (**m** H₉, H₁₀, H₃₀, H₃₁, H₃₃, H₃₄, H₄₈, H₄₉, H₅₁, H₅₂, H₅₄ e H₅₅ vinílicos e H₂₀ carboxílico); 4,31 – 4,10 ppm (**dd** H_{19a}, H_{19b}, H_{21a} e H_{21b} glicerínico); 2,76 ppm (**t** H₃₂, 50 e 53 bis-alílicos); 2,30 ppm (**t** H₁₇, 23 e 41 α- carbonílicos); 2,02 ppm (**m** H₈, 11, 29, 35, 47 e 56 alílicos) 1,60 (**m** H₁₆, 24 e 42 β-carboílicos) 1,30 ppm (**m** hidrogênios metilênicos), 0,96 ppm (**t** H₅₆ α-metílico) e 0,87 ppm (**m** H_{1,39} e 57 metílicos)

RMN-¹³C (CDCl₃): 173,16 ppm (C₂₀ carboxílico); 172,76 ppm (C_{19, 21} carboxílico); 131,91 – 127,09 ppm (C_{9, 10, 30, 31, 33, 34, 48, 49, 51, 52, 54 e 55} vinílicos); 68,86 ppm (C₂₀ glicerínico); 62,07 ppm (C_{19, 21} glicerínico); 34,00 – 20,52 ppm (carbonos metilênicos, alílicos e bis-alílicos) e 14,04 ppm (C_{1, 39 e 57} carbonos metílicos)

* **m** = multipeto, **dd** = duplo dupeto, **t** = tripeto, **s** = singleto e **q** = quarteto

Estrutura de um (a) éster metílico e (b) éster etílico



Ésteres metílicos

RMN-¹H (CDCl₃): 5,41 - 5,22 ppm (*m* hidrogênios vinílicos); 3,64 ppm (*s* H_A metóxílicos, Figura jj); os demais hidrogênios geram sinais com mesmo deslocamento químico e consequentemente mesma atribuição que os hidrogênios do óleo de soja

RMN-¹³C (CDCl₃): 174 ppm (C₁₈ carboxílico); 51,39 ppm (C_A metóxido); 131,91 – 127,09 ppm (carbonos vinílicos); 34,00 – 20,52 ppm (carbonos metilênicos, alílicos e bis-alílicos) e 14,04 ppm (carbonos metílicos).

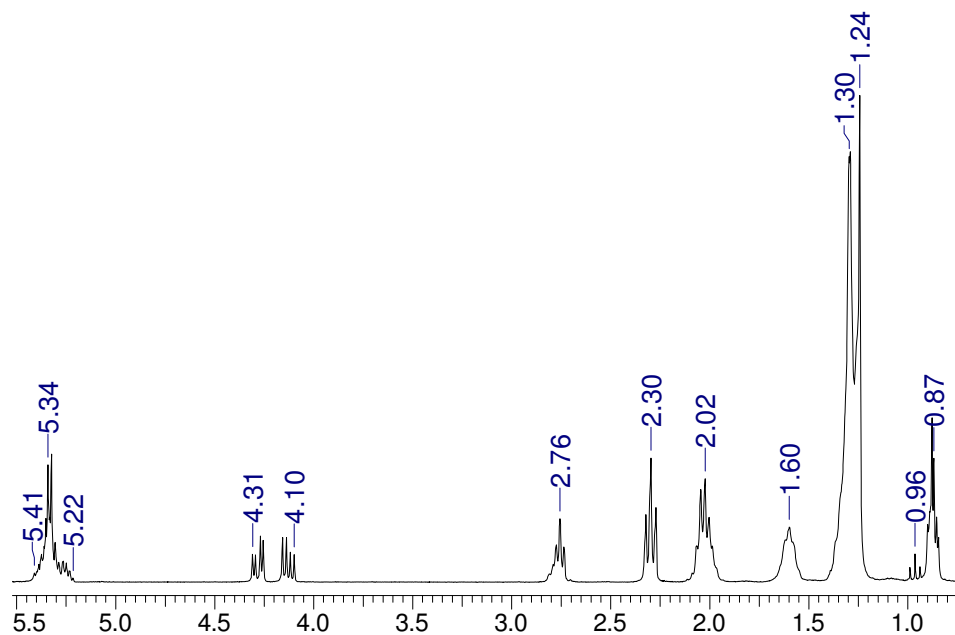
Ésteres etílicos

RMN-¹H (CDCl₃): 5,41 - 5,22 ppm (*m* hidrogênios vinílicos); 4,14 - 4,07 ppm (*q* H_B etóxido, Figura jj); os demais hidrogênios geram sinais com mesmo deslocamento químico e consequentemente mesma atribuição que os hidrogênios do óleo de soja e dos ésteres metílicos.

RMN-¹³C (CDCl₃): 173,79 ppm (C₁₈ carboxílico); 60,09 ppm (C_B etóxido); 131,91 – 127,09 ppm (carbonos vinílicos); 34,00 – 20,52 ppm (carbonos metilênicos, alílicos e bis-alílicos) e 14,04 ppm (carbonos metílicos).

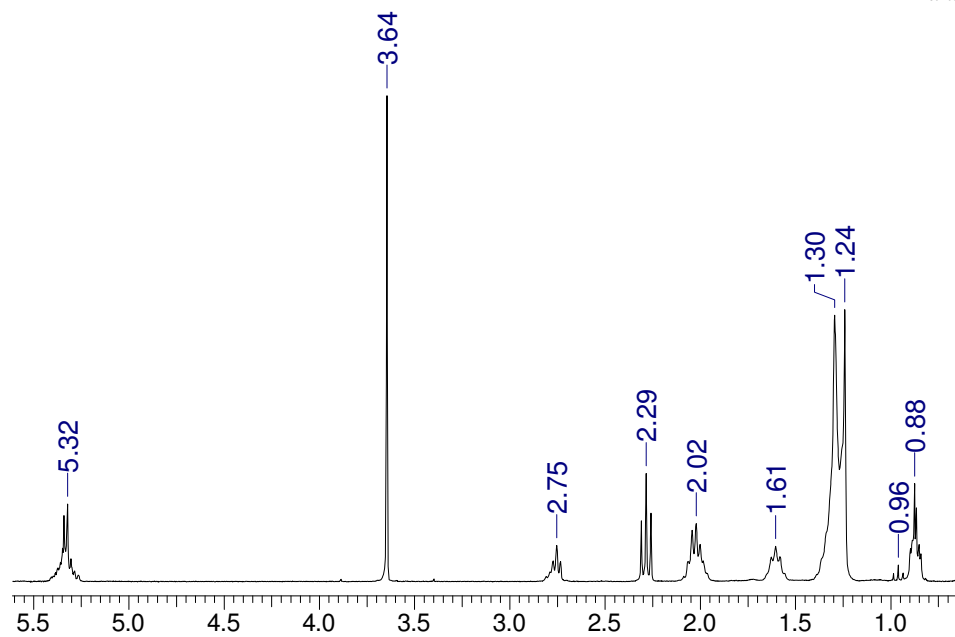
Espectro de RMN ^1H do óleo de soja

2 Feb 2006

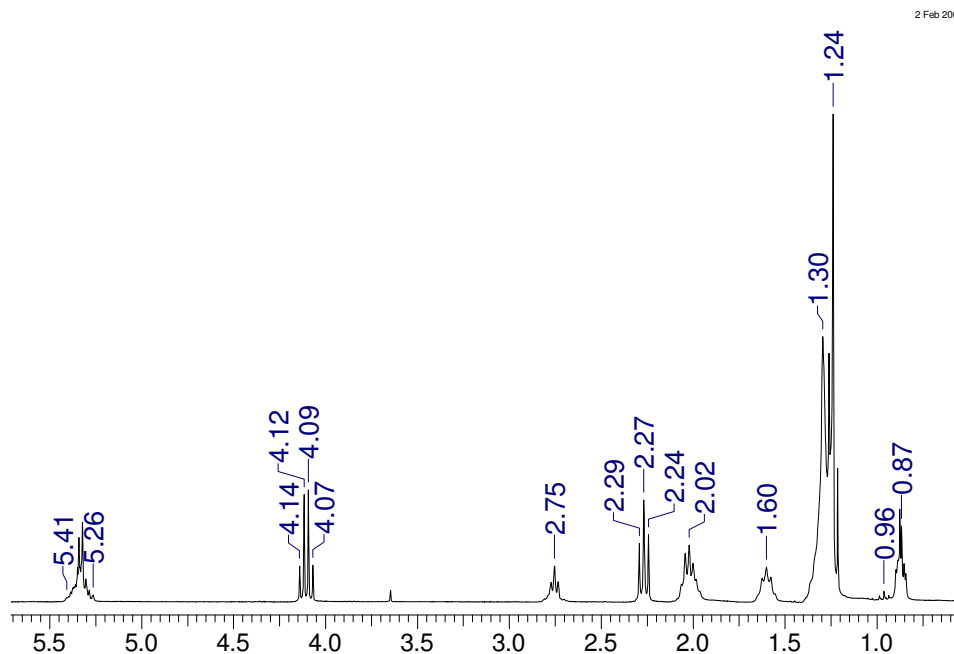


Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos de óleo de soja

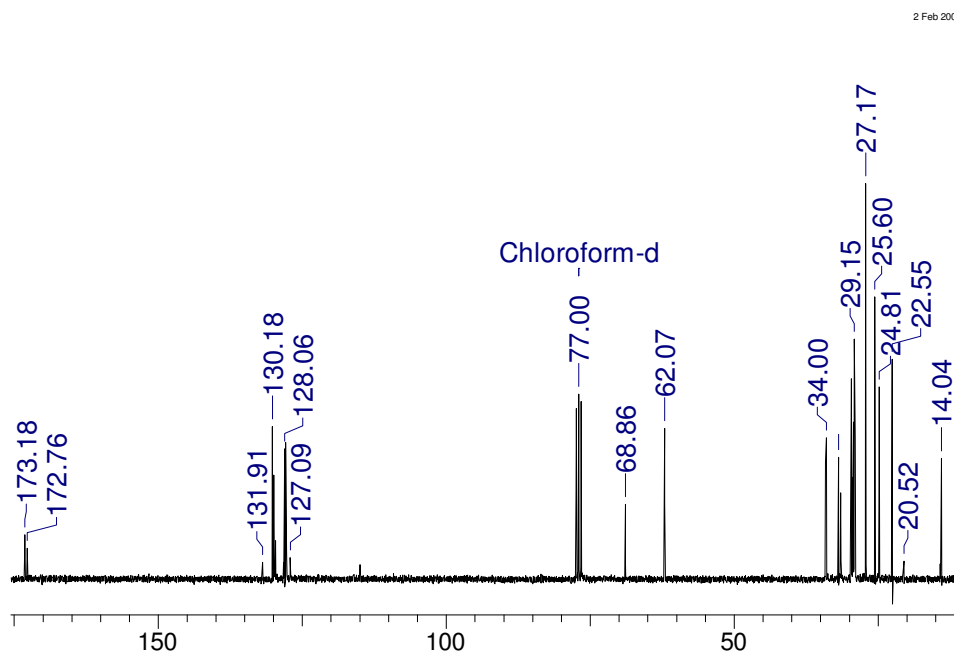
2 Feb 2006



Espectro de RMN –¹H dos ésteres etílicos de óleo de soja

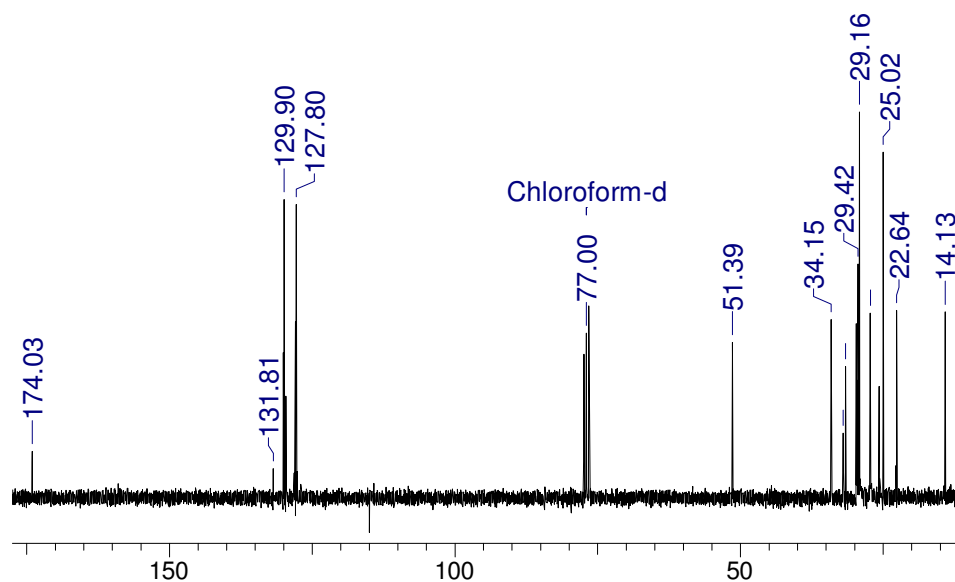


Espectro de RMN –¹³C do óleo de soja

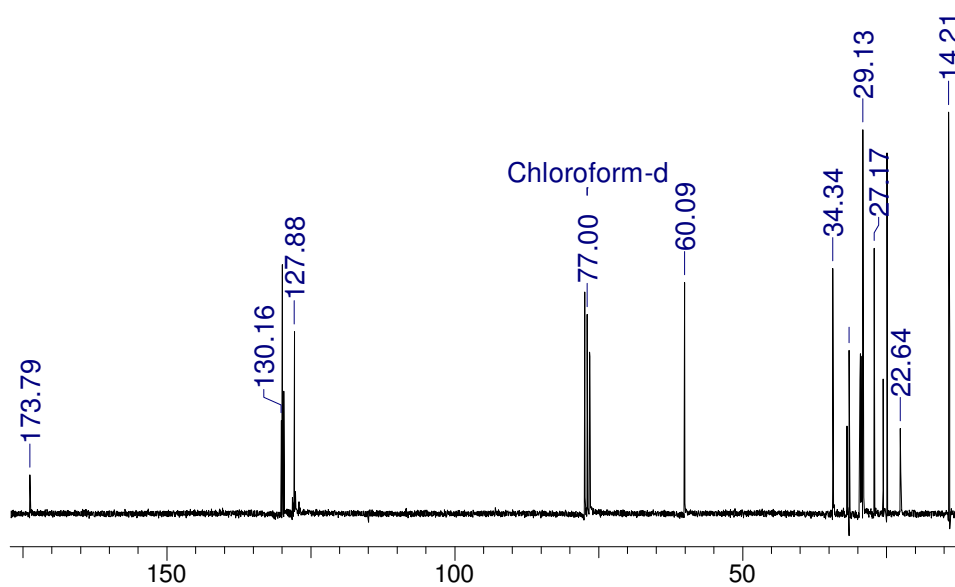


Espectro de RMN –¹³C dos ésteres metílicos de óleo de soja

2 Feb 2006

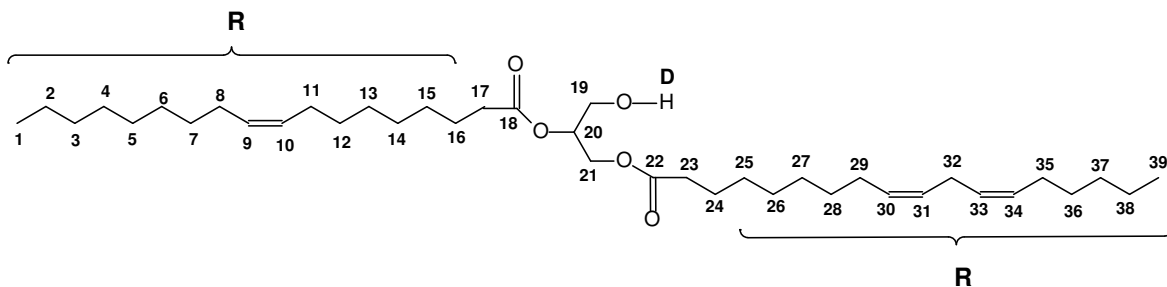


Espectro de RMN –¹³C dos ésteres etílicos de óleo de soja

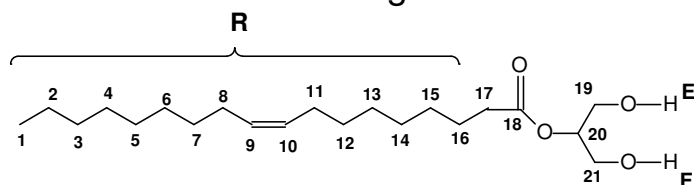


Espectros de RMN – ^1H e RMN – ^{13}C simulados para um diglicerídeo e um monoglicerídeo e sua respectivas representações estruturais.

Estrutura de um diglicerídeo modelo



Estrutura de um monoglicerídeo modelo



RMN- ^1H

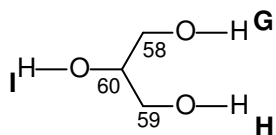
Diglicerídeos: 5,08 ppm (H_{20}); 4,40 – 4,14 ppm (H_{21}); 3,85 – 3,59 ppm (H_{19}); 2,30 ppm (H_D). **Monoglicerídeos:** 4,36 – 4,10 ppm (H_{20}); 3,95 – 3,55 ppm (H_{19} e H_{21}); 3,44 ppm (H_E e H_F).

RMN- ^{13}C

Mono- e Diglicerídeos: 64 – 69 ppm (C_{19} , C_{20} e C_{21})

Os demais hidrogênios e carbonos geram sinais com mesmo deslocamento químico e mesma atribuição que os hidrogênios e carbonos de um triglicerídeo.

Estrutura do glicerol

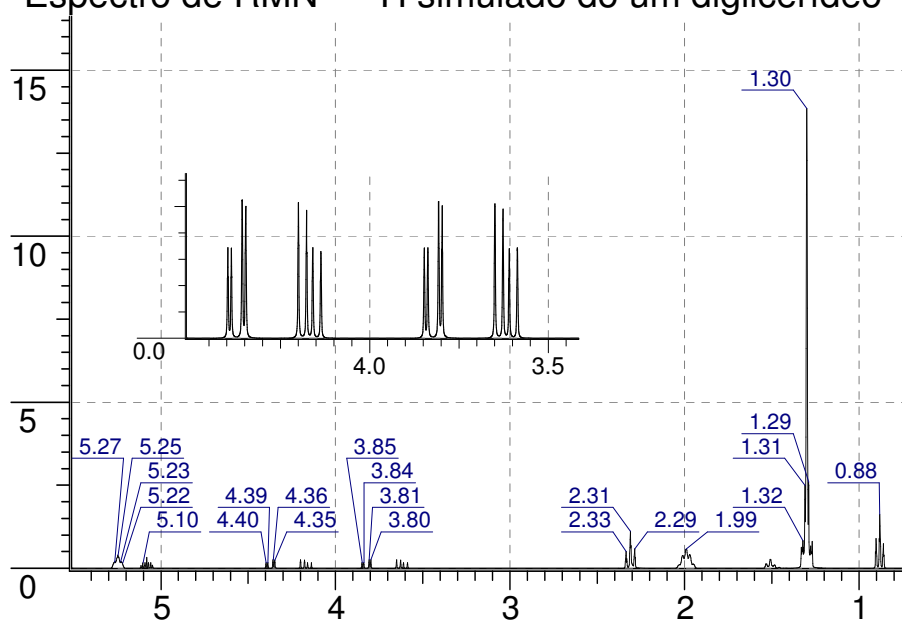


Glicerol

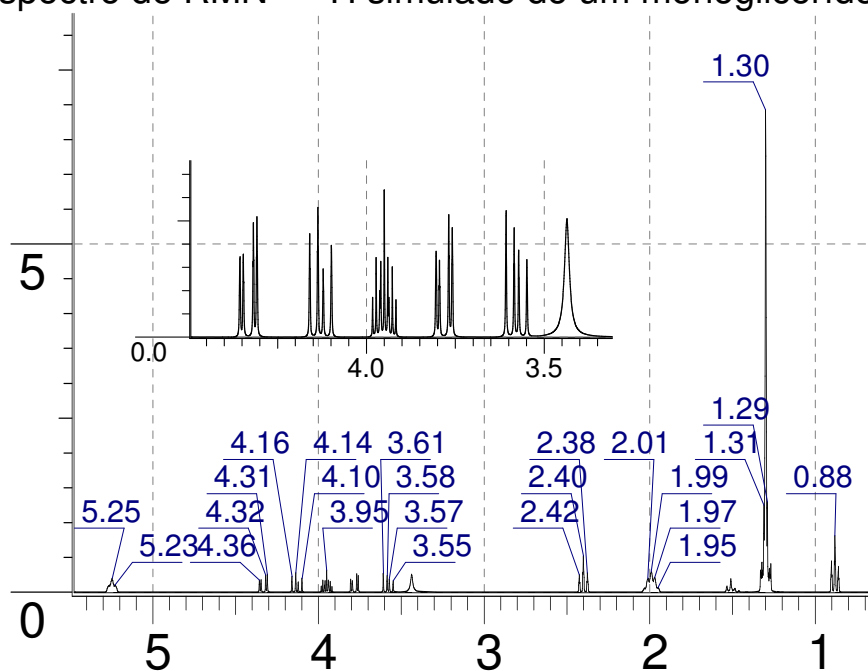
RMN- ^1H 4,64 ppm (H_G , H_H e H_I); 3,81 – 3,52 ppm (H_{58} , H_{59} e H_{60}).

RMN- ^{13}C 76,40 ppm (C_{60}); 66,47 ppm (C_{58} e C_{59}).

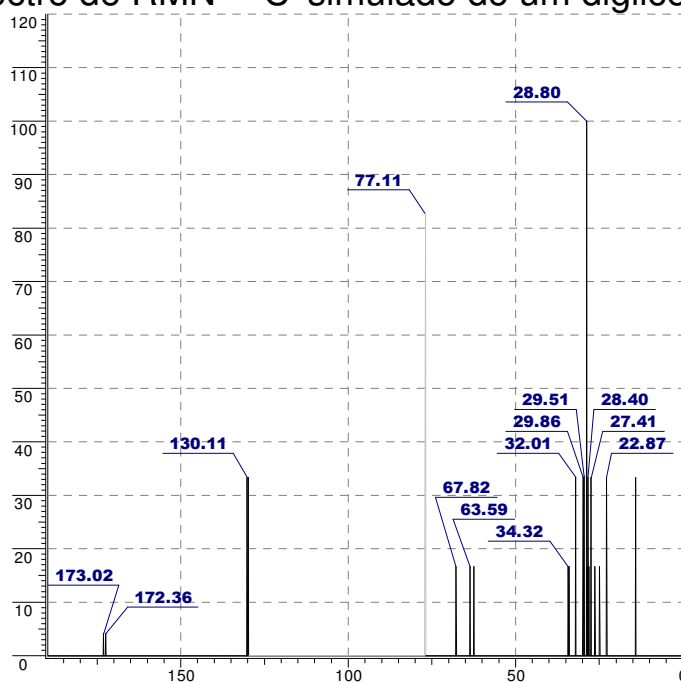
Espectro de RMN – ^1H simulado do um diglicerídeo



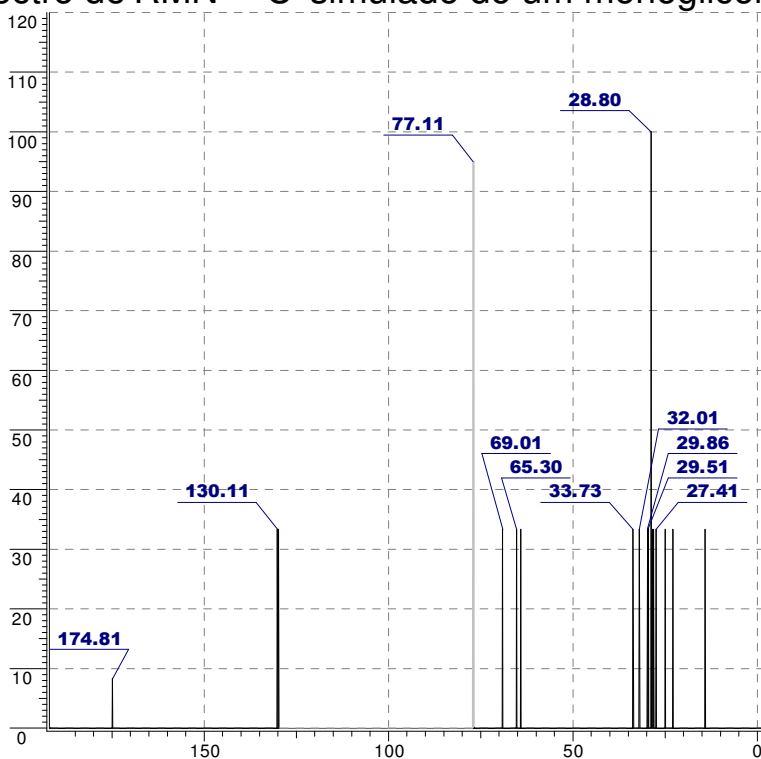
Espectro de RMN – ^1H simulado do um monoglicerídeo



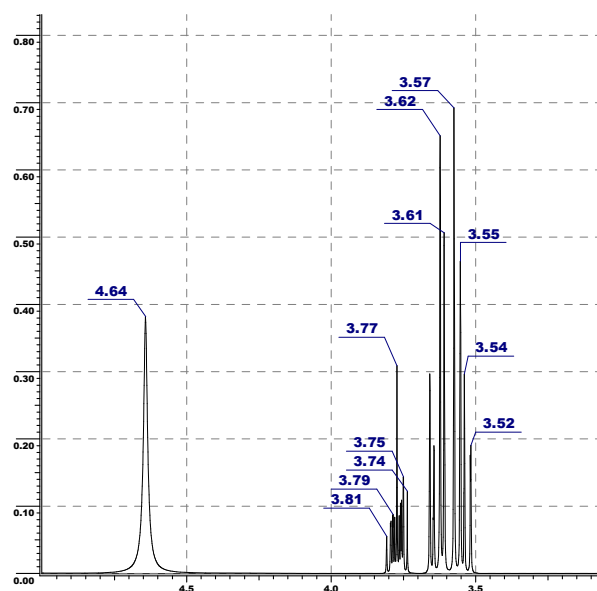
Espectro de RMN-¹³C simulado do um diglicerídeo



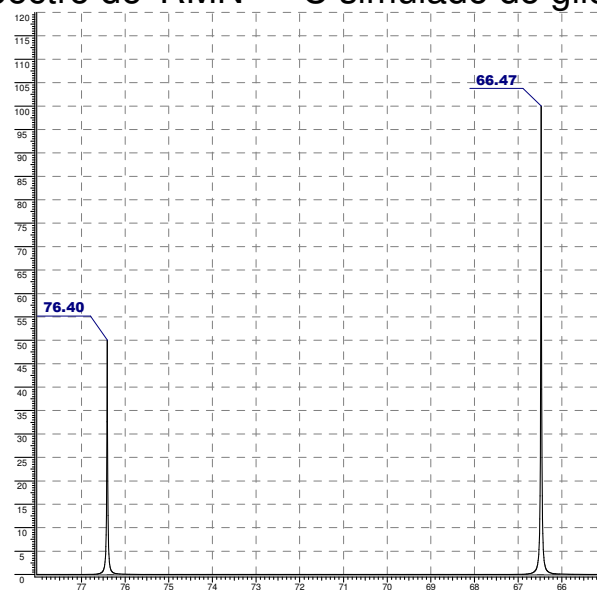
Espectro de RMN-¹³C simulado do um monoglicerídeo



Espectro de RMN – ^1H simulado do glicerol

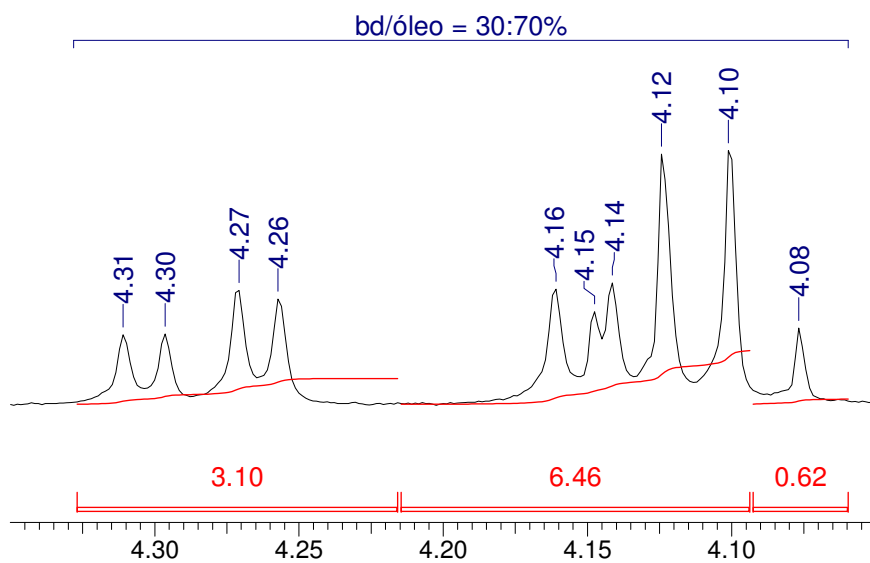
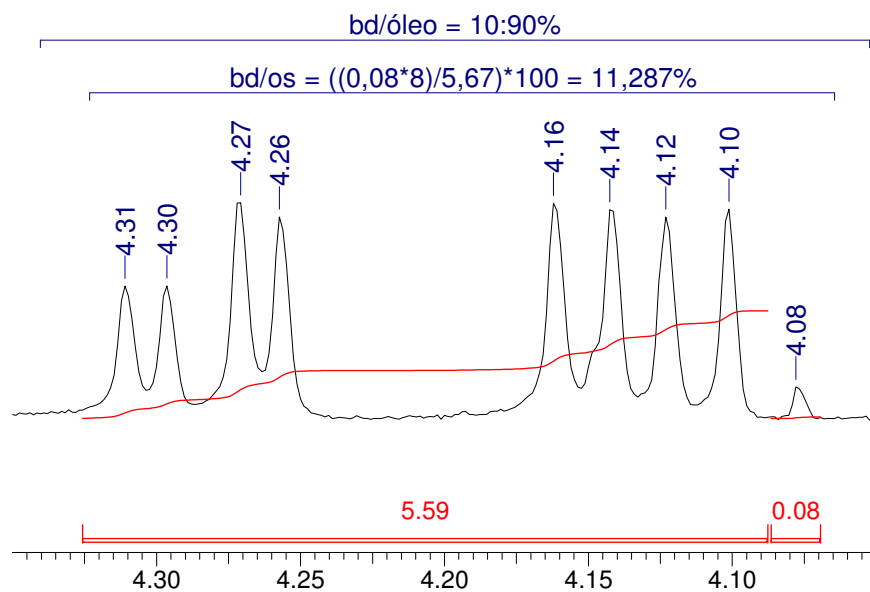


Espectro de RMN– ^{13}C simulado do glicerol



Anexo 4

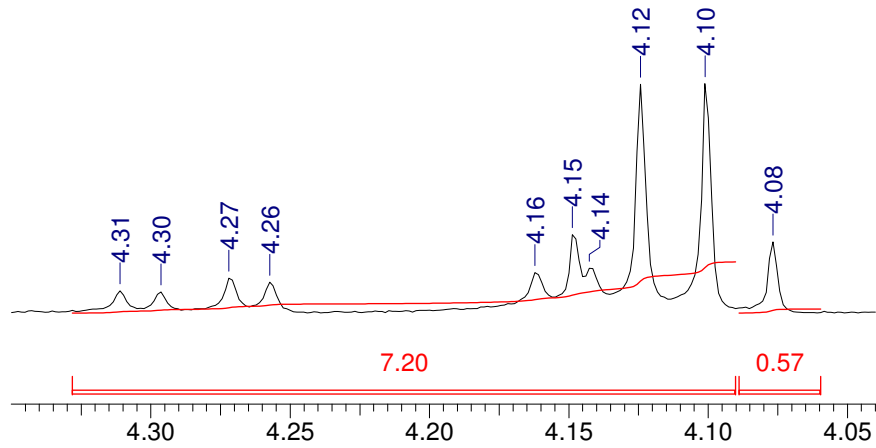
Misturas binárias de éster etílico de soja em óleo de soja.



q/t = 0,808

bd/óleo = 60:40%

bd/os = $((0,56 \cdot 8) / 7,72) \cdot 100 = 58,03\%$



bd/óleo = 80:20%

bd/os = $((0,62 \cdot 8) / 6,25) \cdot 100 = 79,36\%$

