



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

“Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a
produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais”

Letícia Ledo Marciniuk

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Campinas, 27 de fevereiro de 2007

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

M332c	<p>Marciniuk, Letícia Ledo.</p> <p>Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p>Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.</p> <p>Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Biodiesel. 2. Catálise. 3. Catalisadores heterogêneos ácidos. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: New heterogenous acid catalysts for the production of methyl and ethyl esters from vegetable oils.

Palavras-chaves em inglês: Biodiesel, Catalysis, Acid heterogeneous catalysts

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química Inorgânica

Banca examinadora: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt (orientador), Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos (IQ-UFPR).

Data de defesa: 27/02/2007.

Dedico este trabalho aos meus pais, Melécio e Zelite, que tanto incentivaram meus estudos e estiveram sempre presentes, mesmo que a mais de 900 km de distância.

Não vim até aqui pra desistir agora (...)

Minhas raízes estão no ar

Minha casa é qualquer lugar

Se depender de mim, eu vou até o fim

Voando sem instrumentos

Ao sabor do vento

Se depender de mim, eu vou até o fim.

Até o fim

(Engenheiros do Hawaii)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por permitir que este sonho seja realizado.

Aos meus pais Melécio e Zelite e irmãos Geovana e Junior, que sempre foram meu “porto seguro”, conselheiros fiéis. Nas horas mais difíceis, quando cheguei a pensar em desistir, bastavam simples palavras de carinho para que todo meu medo desaparecesse e tivesse de volta minha serenidade e coragem para começar tudo de novo.

À minha irmã e eterna companheira de quarto, Fernanda, pela amizade mais do que verdadeira e presença tão importante em minha vida, sempre tentando me animar e mostrar que a vida não precisa ser levada tão a sério.

Às minhas “irmãzinhas” da República “Casa da Mãe Joana”, das quais sentirei muita saudade: Karina, pelas conversas, ombro amigo, conselhos e cervejinhas; Lettícia, pela alegria mais que contagiante e personalidade ímpar, a quem tenho grande admiração; Ana Carolina, pelo companheirismo, carinho, paciência e deliciosos almoços; Daniela, pelas risadas e momentos tão agradáveis, apesar de passarmos pouco tempo juntas. E é claro, aos agregados, Mexicano, Ékler e Fred, pelo carinho, risadas e presenças tão queridas, que sempre me fizeram sentir como se realmente formássemos uma grande família.

Ao meu amigo e querido orientador Ulf, por quem tenho uma grande admiração e respeito, por todos os ensinamentos, conselhos, carinho, amizade e paciência que a mim dedicou durante todo esse tempo.

Ao Juliano, que estive ao meu lado durante grande parte da realização deste trabalho, por todos os momentos maravilhosos e divertidos que passamos juntos, por todo o amor, carinho, compreensão, sinceridade, respeito e principalmente, paciência, que sempre teve comigo e que nos fez manter um relacionamento tão agradável mesmo à distância.

Aos meus amigos do laboratório Phoenix, dos quais sentirei muita falta, em especial à Camila, uma amiga muito especial, e ao Jordan, que sempre me ajudaram muito e foram verdadeiros orientadores para mim; ao Bob, pela amizade tão sincera; ao Bio, pelos esforços em me desencalhar; ao Rafa, pelos conselhos e amizade tão verdadeira; ao Jean, pelas palhaçadas e tantas risadas; ao Chiquinho e Pinhal, pelas

brincadeiras que sempre divertiram todos no laboratório, ao João e Heitor, pela amizade e ao Roberto, pela ajuda tão importante em minhas análises. Com muito carinho, ainda, ao Rick, Ícaro, Leandro, Fernando, Juliana, Pipoca, Cléber, Henrique, Vinhado e Renato.

À minha grande amiga Cristiane, que sempre esteve presente, tanto nas horas boas, quanto nas mais difíceis.

Aos “irmãos” da República “Curva de Rio”, Marcelo e Ricardo, pela amizade, respeito e companheirismo.

À minha querida vó Maria, a quem amo muito e que me ensinou os grandes valores desta vida.

Aos professores Fred, Luzia e Reis e à Angélica, Sidney, Marinaldo, Maria e Alex pela amizade e momentos tão agradáveis no laboratório.

À dona Vera, que sempre se preocupou comigo e me adotou como neta e por quem tenho um carinho muito especial.

À todos os funcionários, professores e amigos que fizeram parte da minha vida neste período de estudos na UNICAMP que, de alguma forma, influenciaram na realização deste trabalho.

Ao CNPq, que proporcionou a ajuda financeira aos meus estudos e todo o bandeirão de cada dia.

Em especial, à professora Maria Helena Sarragiotto, da Universidade Estadual de Maringá, que despertou em mim o amor à pesquisa e sempre acreditou na realização deste sonho.

CURRÍCULO ACADÊMICO

Formação Acadêmica

Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790
87020-900 Maringá, PR

Período: mar/2000 – dez/2003

Iniciação Científica

Síntese de guanidinas monoterpênicas

Orientadora Dra. Maria Helena Sarragiotto
Química Orgânica - Laboratório de Produtos Naturais

Período: jan/2003 – dez/2003

Projeto de Extensão

Salas- ambiente para o Ensino de Ciências

Orientadora Dra. Vilma Nurnenberg
Química Orgânica

Período: abril/2000 – fev/2001

Congresso - resumos simples em anais de eventos

Garcia, C.M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L.L.; Schuchardt, U.; *Alcólise de óleo de soja via catálise ácida heterogênea*, XX SICAT – Simpósio Iberoamericano de Catálise, Gramado, **2006**.

Garcia, C.M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L.L.; Schuchardt, U.; *Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida*, II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, Piracicaba, **2006**.

Garcia, C. M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L. L.; Schuchardt, U.; *Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida*, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Book Abstract - I Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, v.2(**2006**)300 - 303.

Trabalhos publicados ou submetidos para publicação

Marciniuk, L.L.; Garcia, C.M.; Muterle, R.B.; Schuchardt, U.; *Catalisadores sólidos para produção de biodiesel*, Revista Biodiesel,8,**2006**.

Rinaldi, R.; Garcia, C.M.; Marciniuk, L.L.; Rossi, A.V.; Schuchardt, U.; *Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral*, Quim. Nova,**2006**. (submetido)

Garcia, C.M., Teixeira, S.; Marciniuk, L.L.; Schuchardt, U.; *Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia*, Bioresource Technology (submetido).

Propriedade Intelectual

Schuchardt, U; Garcia, C.M.; Marciniuk, L.L; Muterle, R.B.; *Processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais com ou sem ácidos graxos livres utilizando catalisadores sólidos a base de fósforo e metais trivalentes*, Pedido de patente PI 10600105-0, depositada no INPI em 13 de janeiro de **2006**.



Número (21) - -

DEPÓSITO Pedido de Patente ou de Certificado de Adição	 PI0600105-0	depósito / /
---	---	--------------

Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito)

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

1.1 Nome: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

1.2 Qualificação: 1.3 CGC/CPF: 46068425000133

1.4 Endereço completo: CIDADE UNIVERSITÁRIA "ZEFERINO VAZ" - DISTRITO DE BARÃO GERALDO, EM CAMPINAS - SP.

1.5 Telefone: 0 XX 19 3788.5015

FAX: 0 XX 19 3788.5210

continua em folha anexa

2. Natureza:

2.1 Invenção 2.1.1. Certificado de Adição 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: **INVENÇÃO**

3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão do pedido nº. , de .

5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:

Nº de depósito Data de Depósito (66)

6. Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

continua em folha anexa

7. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s) (art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT

7.2 Qualificação: BRAS, PROF. SOLT

7.3 Endereço: INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 1/2)

Catalisadores heterogêneos ácidos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais

Autor: Letícia Ledo Marciniuk

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

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

Resumo

Cinco catalisadores heterogêneos ácidos a base de fosfato e metais trivalentes foram sintetizados para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. Os difosfatos ácidos de lantânio, cério, samário, alumínio e ferro foram sintetizados pela reação de soluções ácidas de cloretos ou óxidos dos metais trivalentes com pirofosfato de sódio e caracterizados por TG, área superficial, DRX, IV, análise elementar e RMN-³¹P e ²⁷Al. Esses compostos mostraram-se altamente eficientes tanto nas reações de transesterificação de óleos vegetais quanto na esterificação de ácidos graxos livres, com rendimentos em ésteres superiores a 95 %. As condições reacionais foram estudadas com óleo de soja e difosfato ácido de lantânio, sendo 2 h de reação na metanólise e 1,5 h na etanólise, 175 °C, razão molar de óleo:metanol 1:12 e óleo:etanol 1:9 e 5 % (m/m) de catalisador. Os sólidos não perdem suas atividades catalíticas na presença de água, comprovado pelos rendimentos em ésteres de 90 e 97 % para as reações do óleo de soja com álcoois etílicos 80 e 95 %, respectivamente. Os sólidos podem ser reciclados, porém, perdem suas atividades catalíticas a partir da segunda reutilização, devido à lixiviação de fosfatos. Provavelmente, tanto a catálise homogênea quanto a heterogênea estão presentes neste processo.

Palavras chaves: Transesterificação; Biodiesel; Catalisadores heterogêneos ácidos.

New heterogeneous acid catalysts for the production of methyl and ethyl esters from vegetable oils

Author: Letícia Ledo Marciniuk
Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
P.O. Box 6154 – ZIP Code 13083-970 – Campinas, SP

Abstract

Five phosphate-based trivalent metal heterogeneous-acid catalysts have been synthesized for the production of methyl and ethyl ester from vegetable oils. Acids lanthanum, samarium, cerium, aluminum and iron diphosphate were prepared by reacting a sodium diphosphate solution and an acid solution of the trivalent metal chloride or oxide and characterized by TGA, surface area, XRD, FTIR, elemental analysis, NMR-³¹P and ²⁷Al. These compounds were applied in the production of biodiesel. They are highly active even for the simultaneous transesterification of vegetable oils and esterification of free fatty acids, with yields above 95 %. The reaction conditions were optimized for soybean oil and acid lanthanum diphosphate at 175 °C, for 2 h reaction for methanolysis and 1.5 h for ethanolysis, molar ratio of methanol:oil 12:1 and ethanol:oil 9:1 and 5 % (w/w) of catalyst. The solids are efficient in the presence of water given yields in esters of 90 and 97 % for the transesterification of soybean oil with 80 and 95 % hydrated ethanol, respectively. The catalysts can be recycled, however, they lose their catalytic activities from the second re-use, due to leaching of the phosphate. Probably, both homogeneous and heterogeneous catalysis are involved in this process.

Keywords: Transesterification; Biodiesel; Acid heterogeneous catalysts.

ÍNDICE

	Lista de Tabelas	xvi
	Lista de Figuras	xvii
1	Introdução	01
1.1	Combustíveis	01
1.1.1	Óleo diesel	02
1.2	Biomassa	03
1.2.1	Óleos Vegetais	04
1.2.2	Composição dos óleos vegetais e gorduras animais	04
1.2.3	Degradação térmica de óleos comestíveis	05
1.2.4	Óleos vegetais como combustíveis	06
1.2.5	Processos de transformação dos óleos vegetais	09
1.3	Biodiesel	11
1.3.1	Transesterificação dos óleos vegetais	11
1.3.2	Parâmetros reacionais	12
1.3.3	Catálise homogênea básica	12
1.3.4	Catálise homogênea ácida	17
1.3.5	Catálise enzimática	20
1.3.6	Catálise heterogênea	20
1.3.6.1	Principais aplicações dos fosfatos	24
1.3.6.2	Difosfatos ácidos de metais de terras-raras	25
1.3.7	Escolha das matérias-primas	26
1.3.7.1	Álcool	26
1.3.7.2	Óleos vegetais	27
1.3.8	Aspectos tecnológicos	29
1.3.9	Aspectos econômicos e sociais	30
1.3.10	Aspectos ambientais	31
1.3.11	História do Biodiesel no Brasil	32
2	Objetivos	34

3	Parte Experimental	35
3.1	Reagentes	35
3.2	Análise das matérias-primas	35
3.2.1	Massa molar média do óleo de soja	35
3.2.2	Índice de acidez dos óleos e gorduras	36
3.3	Síntese dos catalisadores	37
3.4	Caracterização dos catalisadores	37
3.4.1	Difração de Raios-X	37
3.4.2	Espectroscopia no Infravermelho	38
3.4.3	Análise de Área Superficial	38
3.4.4	Ressonância Magnética Nuclear de sólidos	38
3.4.5	Análise Termogravimétrica	38
3.5	Transesterificação de óleos vegetais	39
3.5.1	Procedimento geral	39
3.5.2	Estudo das melhores condições reacionais	39
3.5.3	Reação consecutiva dos ésteres formados	40
3.5.4	Reação com outros substratos graxos	40
3.6	Reciclagem dos catalisadores	40
3.7	Teste de lixiviação	41
3.8	Caracterização dos catalisadores usados	41
3.9	Análise do glicerol formado	41
4	Resultados e Discussão	42
4.1	Caracterização dos catalisadores	42
4.1.1	Difração de Raios-X	42
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho	45
4.1.3	Análise de Área Superficial	46
4.1.4	Ressonância Magnética Nuclear de sólidos	46
4.1.5	Análise Termogravimétrica	51
4.2	Transesterificação de óleos vegetais	53
4.2.1	Estudos das melhores condições reacionais	54
4.2.1.1	Metanólise	54

4.2.1.2	Reações consecutivas dos ésteres formados	58
4.2.1.3	Reações com outros substratos graxos	59
4.3	Reciclagem dos catalisadores	61
4.3.1	Teste de lixiviação	63
4.4	Caracterização dos catalisadores usados	64
4.5	Análise do glicerol	70
5	Conclusão	73
6	Bibliografia	75
7	Anexos	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificações de alguns óleos vegetais <i>in natura</i> e do óleo diesel	07
Tabela 2	Teor de óleo para diferentes oleaginosas	27
Tabela 3	Porcentagem dos ácidos graxos presentes no óleo de soja e suas respectivas massas molares	35
Tabela 4	Áreas superficiais dos difosfatos ácidos de metais trivalentes	46
Tabela 5	Conversões em ésteres nas metanólises e etanólises do óleo de soja	58
Tabela 6	Índice de acidez de alguns óleos e gorduras e porcentagem de acidez em ácido oléico.	60
Tabela 7	Análise elementar dos catalisadores difosfatos ácidos de lantânio e alumínio após uma reação de transesterificação do óleo de soja.	66
Tabela 8	Perda de massa na faixa de 40– 200 °C para o difosfato ácido de alumínio antes e após reações de transesterificação do óleo de soja	69
Tabela 9	Análise elementar da fase glicerínica recuperada da metanólise do óleo de soja com catalisador a base de lantânio e dados teóricos referentes ao glicerol	70
Tabela 10	Quantificação dos elementos encontrados na para a fase glicerínica recuperada da metanólise de óleo de soja com o catalisador a base de lantânio.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das moléculas de tri-, di- e monoacilglicerídeos em que R1, R2 e R3 representam grupos alquila.	04
Figura 2	Transesterificação de óleos vegetais.	11
Figura 3	Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica.	13
Figura 4	Reações secundárias da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica formando sabões: (a) saponificação do éster formado e (b) neutralização dos ácidos graxos livres.	14
Figura 5	Reação do metóxido de sódio com etanol formando metanol e etóxido de sódio.	15
Figura 6	(a) Reação do álcool com hidróxido de sódio formando o alcóxido de sódio e água; (b) reação de hidrólise do éster; (c) reação do carbonato de potássio com álcool.	15
Figura 7	Esquemática do processo de produção de biodiesel por catálise homogênea básica.	16
Figura 8	Mecanismo da reação de transesterificação de óleo vegetal por catálise ácida.	18
Figura 9	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres.	19
Figura 10	Reações de hidrólise do triacilglicerídeo, formando ácidos carboxílicos e glicerol.	19
Figura 11	Esquemática do processo de produção de biodiesel em batelada utilizando-se catalisadores heterogêneos ácidos.	24
Figura 12	Estrutura dos difosfatos ácidos de lantânio e samário: as moléculas de oxigênio (em azul) representam as ligações com outros ligantes de difosfato ácido metálico formando um sistema cristalino. Todos os oxigênios encontram-se tricoordenados, exceto os das moléculas de água.	25
Figura 13	Difratogramas de Raios-X: (a) difosfatos ácidos de samário, cério e	43

lantânio; (b) pirofosfato de sódio; (c) difosfatos ácidos de ferro e alumínio. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 14	Difratogramas de Raios-X de: (a) $\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico; (b) SmHP_2O_7 ortorrômbico; (c) $\text{SmHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ triclinico.	44
Figura 15	Espectros na região do infravermelho dos catalisadores difosfatos ácidos de samário, lantânio, ferro, cério e alumínio.	45
Figura 16	Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de samário (III).	47
Figura 17	Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de lantânio (III).	48
Figura 18	Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de cério (III).	49
Figura 19	Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de alumínio (III).	50
Figura 20	Espectro de RMN- ^{27}Al do difosfato ácido de alumínio (III).	50
Figura 21	Termograma do difosfato ácido de lantânio (III).	51
Figura 22	Termograma do difosfato ácido de cério (III).	52
Figura 23	Termograma do difosfato ácido de samário (III).	52
Figura 24	Termograma do difosfato ácido de ferro (III).	53
Figura 25	Termograma do difosfato ácido de alumínio (III).	53
Figura 26	Conversão em ésteres metílicos em função da temperatura. Condições reacionais: 2 h, razão molar óleo:metanol 1:64 e 10 % (m/m) de catalisador de lantânio e pressão endógena.	55
Figura 27	Conversão em ésteres metílicos em função do tempo. Condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador de lantânio.	55
Figura 28	Conversão em ésteres metílicos em função da razão molar óleo:metanol. Condições reacionais: 175 °C, 2 h e 10 % (m/m) de catalisador de lantânio, pressão endógena.	56
Figura 29	Conversão em ésteres metílicos em função da massa de catalisador de lantânio (m/m) em relação à massa do óleo de soja. Condições reacionais: 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, pressão endógena.	57
Figura 30	Conversões das metanólises e etanólises consecutivas do óleo de	59

soja com catalisador difosfato ácido de lantânio. Condições reacionais: (metanólise) 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador; (etanólise) 175 °C, 1,5 h, razão molar óleo:etanol 1:9, 5 % (m/m) de catalisador.

- Figura 31** Conversões em ésteres das metanólises de óleos e gorduras. 61
Condições reacionais: 175 °C, 2 h, razão molar material graxo:metanol 1:12; 5 % (m/m) de catalisador de lantânio.
- Figura 32** Conversão em ésteres em função do número de reações (ciclos) 62
utilizando-se o mesmo catalisador. Condições reacionais: (metanólise) 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador de alumínio; (etanólise) 175 °C, 1,5 h, razão molar óleo:etanol 1:9, 5 % (m/m) de catalisador de alumínio.
- Figura 33** Conversão em ésteres em função do tempo reacional para reações: 63
com catalisador; teste de lixiviação, sendo o catalisador retirado após 30 min. Condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo:metanol 1:12, 5 % (m/m) de difosfato ácido de lantânio.
- Figura 34** Difratomogramas de Raios-X do difosfato ácido de lantânio antes e 65
depois de uma reação de transesterificação de óleo de soja. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ.\text{min}^{-1}$.
- Figura 35** Difratomogramas de raios-X do difosfato ácido de alumínio antes e 66
depois de uma reação de transesterificação de óleo de soja. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ.\text{min}^{-1}$.
- Figura 36** Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de lantânio (III) após a 67
reação de transesterificação de óleo de soja.
- Figura 37** Espectro de RMN- ^{27}Al do difosfato ácido de alumínio (III) após a 68
reação de transesterificação de óleo de soja.
- Figura 38** Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 1 reação. 69
- Figura 39** Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 2 reações. 69
- Figura 40** Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 3 reações. 70
- Figura 41** Espectro de RMN- ^{31}P para a fase glicérica recuperada da 72
metanólise de óleo de soja com o catalisador a base de lantânio.

1. INTRODUÇÃO

Apontado como um dos principais motivos de guerras e conflitos ocorridos no mundo, a limitação das reservas petrolíferas vem despertando o interesse de diversos pesquisadores na busca de fontes alternativas e renováveis de energia. O efeito estufa, o desenvolvimento do setor primário, a fixação do homem no campo e a crescente preocupação com o meio ambiente fazem com que o investimento na pesquisa, produção e divulgação dessas novas fontes se espalhem por todo o mundo¹.

Como substitutos do petróleo, outros combustíveis fósseis como o gás natural e o carvão mineral poderiam ser utilizados. No entanto, apesar de possuírem reservas muito maiores, são de difícil transformação em matéria-prima para a indústria química e não iriam resolver o outro grande problema relacionado ao petróleo: o impacto ambiental pela liberação de gases sulfurados na sua queima ou transformação².

Desde a década de 70, com a primeira crise do petróleo, o homem passou a valorizar as diferentes formas de energia e a posicioná-las em relação de destaque frente aos bens de sua convivência³. A partir desta época, pesquisas sobre as fontes renováveis de energia foram intensificadas, valorizando-se a energia proveniente da força dos ventos, marés e biomassa. É neste contexto que essa última vem ganhando cada vez mais destaque como principal substituto do petróleo.

1.1. Combustíveis

De um modo geral, os combustíveis destinados à geração de energia e aquecimento industrial apresentam características básicas e importantes, das quais podem ser destacadas: baixo custo por conteúdo energético, disponibilidade, facilidade de transporte e armazenamento, possibilidade de utilização dentro de tecnologias existentes, baixo custo operacional e de investimento⁴. Os derivados de petróleo, durante muitos anos, vêm preenchendo a maioria destes requisitos, sendo o tipo mais utilizado de combustível industrial.

1.1.1. Óleo Diesel

O diesel é um combustível derivado do petróleo constituído predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos de 9 a 28 átomos de carbono. É um produto inflamável, tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico⁵. Pode ser utilizado em motores de combustão interna* empregados nas mais diversas aplicações: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas, locomotivas, navios e aplicações estacionárias, como os geradores de energia elétrica, por exemplo.

O óleo diesel é produzido pelo refino do petróleo, sendo destilado em temperaturas na faixa de 160 a 410 °C (a gasolina é obtida na faixa de 80 a 120 °C). Outros compostos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos podem ainda estar presentes no óleo diesel⁶. Este tipo de combustível possui um alto teor de enxofre, que varia de 0,1 a 0,5 %, podendo ser encontrado na forma de mercaptanas ou dissulfetos.

A combustão do óleo diesel leva a emissão de vários compostos, entre eles: CO; CO₂; hidrocarbonetos (em média, mais pesados do que os das emissões à gasolina); óxidos de nitrogênio (NO_x); materiais particulados (MP); aldeídos; amônia; benzeno; cianetos; tolueno; hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA)⁶ e óxidos de enxofre, SO₂ e SO₃ que, em presença de umidade, formam o ácido sulfúrico - principal responsável pela formação de “chuvas ácidas”. Além disso, podem levar à formação de H₂S ou outros compostos danosos à saúde e de forte odor⁴.

Os MP ou fuligens produzidas por uma máquina diesel consistem, basicamente, em aglomerados de partículas de carbono e de hidrocarbonetos, SO₃ ou ácido sulfúrico e água, adsorvidos ou condensados sobre essas partículas⁶. Esses depósitos são formados pela combustão incompleta do óleo. Como a maioria da frota nacional de motores a diesel é composta por veículos antigos, grandes quantidades de MP são formadas. Além do mais, o diesel comercializado no país possui um alto teor de enxofre, aumentando a emissão de compostos poluentes.

* Os motores de combustão interna mais difundidos são os movidos a diesel (combustão por compressão) e do tipo Otto (combustão por ignição).

Como se pode perceber, os impactos ambientais provenientes do uso deste combustível fóssil, por si só, já justificariam a necessidade de sua substituição, mesmo que parcial, por outras fontes energéticas menos poluentes.

Economicamente, esta idéia ainda pode ser reforçada pelo fato de que o óleo bruto 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 maturação⁸. Isto significa que mesmo que o Brasil alcance sua independência na produção de petróleo, ainda sim precisaria continuar importando o óleo diesel.

1.2. Biomassa

Para um país tropical como o Brasil, é favorável a utilização de recursos renováveis como matérias-primas para produção de insumos químicos e combustíveis. Além de renovável, a biomassa reduz a poluição, pois seus principais componentes são formados a partir de gás carbônico e água, usando a luz solar como fonte de energia⁷. Este aspecto a posiciona como uma fonte de energia estratégica para a solução de problemas relacionados ao aquecimento global. Se considerarmos que durante a queima de combustíveis derivados da biomassa, o gás carbônico emitido para a atmosfera seja absorvido por fotossíntese para o crescimento de outras fontes da mesma, o balanço de massa de CO₂ é mais favorável a ser nulo. No entanto, para isso ser real, é necessário que haja um consumo sustentável de biomassa, sem que seu estoque diminua ao decorrer do tempo, como vem acontecendo na maioria dos países em desenvolvimento⁸.

A biomassa pode ser utilizada diretamente, pela sua queima, ou indiretamente, através de processos químicos, termoquímicos ou biológicos. Dentre eles, destacam-se as reações de esterificação e transesterificação, a hidrólise ácida ou enzimática, a pirólise, a gaseificação, a liquefação, extrações com fluido supercrítico, digestão anaeróbica e fermentação. Nestes processos, podem ser utilizados como matéria-prima diversos resíduos agrícolas, causadores de graves problemas ambientais em relação à estocagem, como é o caso do bagaço da cana¹.

A produção anual de biomassa é estimada em 170 bilhões de toneladas, sendo que apenas 3,5 % desse total (seis bilhões de toneladas) são utilizados na forma de madeira,

grãos e alimentos. O restante compõe um enorme estoque de origem renovável que pode ser utilizado na produção de combustíveis e insumos para a indústria química⁹. Se considerarmos apenas a biomassa proveniente de atividades agroindustriais, ou seja, resíduos agrícolas, florestais e agropecuários, poderemos estimar o potencial combustível desse material equivalente a milhões de litros de petróleo ao ano¹⁰. Todo esse potencial vem despertando uma especial atenção à biomassa.

1.2.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais, dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, vêm ganhando destaque cada vez maior nos programas energéticos atuais. Eles proporcionam uma geração descentralizada de energia, fazendo com que locais mais afastados e regiões menos abastadas possam ser beneficiadas. Sua produção significa também um apoio à agricultura familiar e valorização das potencialidades regionais¹⁰.

1.2.2. Composição dos óleos vegetais e gorduras animais

Os óleos e as gorduras são constituídos basicamente de triacilglicerídeos e pequenas quantidades de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Triacilglicerídeos são ésteres contendo três moléculas de ácidos graxos (ácidos de cadeia carbônica longa) e uma molécula de glicerol. Os di- e monoacilglicerídeos são ésteres constituídos por uma molécula de glicerol a qual duas ou uma molécula de ácido graxo encontra-se ligada, respectivamente¹¹ (Figura 1).

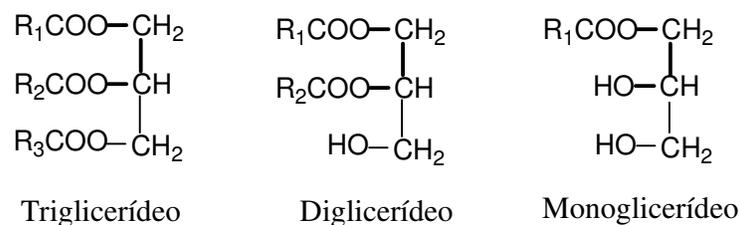


Figura 1: Representação das moléculas de tri-, di- e monoacilglicerídeos em que R1, R2 e R3 representam grupos alquila¹¹.

Os óleos vegetais e as gorduras animais são, na maioria, misturas complexas de triacilglicerídeos simples e mistos. São compostos hidrofóbicos e apolares. Podem conter o mesmo ácido graxo nas três posições, sendo chamados de triacilglicerídeos simples; no

entanto, a maioria é mista. Possuem pequenas quantidades de ácidos graxos livres* (geralmente 1 a 5 %, responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras); fosfolipídios; carotenos (responsáveis pela coloração dos óleos); glicolipídeos; esteróis; tocoferóis e traços de água¹².

Existe uma grande variedade de ácidos graxos que se diferem entre si pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo grau de saturação da mesma¹³.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, insolúveis em água, com suas propriedades físicas determinadas, principalmente, pelo comprimento da cadeia e grau de insaturação da mesma. Essas características interferem, principalmente, no ponto de fusão e solubilidade desses compostos.

À temperatura ambiente, os ácidos graxos saturados de 12:0 (12 átomos de carbono e nenhuma insaturação) a 24:0 possuem consistência cerosa, enquanto os insaturados, de mesmo comprimento, são líquidos. Assim, os triacilglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado, e os compostos sólidos ou pastosos à temperatura ambiente são chamados de gorduras, havendo a predominância de ácidos graxos saturados.

1.2.3. Degradação térmica de óleos comestíveis

A fritura é um dos métodos mais populares de preparação de alimentos. Neste processo o óleo é mantido a altas temperaturas (160 – 200 °C), servindo de meio de transferência de calor para os alimentos. Geralmente, em restaurantes ou em uso doméstico, o mesmo óleo de fritura é reutilizado por vários dias, ou até mesmo armazenado por várias semanas.

Quando submetidos a repetidos processos de fritura por imersão, os óleos vegetais sofrem diversas mudanças em suas composições¹⁴, entre elas: aumento da viscosidade e do calor específico; mudança na tensão superficial; mudança de cor (escurecimento do óleo); rancificação; aumento da acidez e da tendência a formar espumas.

Durante o processo de fritura por imersão, os óleos e as gorduras estão susceptíveis a reações termolíticas, oxidativas e hidrolíticas.

* Os ácidos graxos livres presentes nos óleos, geralmente, são decorrentes do processo de extração dos óleos vegetais.

As reações termolíticas ocorrem na ausência de oxigênio e a altas temperaturas, formando uma série de compostos como alcanos, alcenos, ácidos graxos, monóxido e dióxido de carbono, entre outros.

As reações oxidativas são as principais responsáveis pelas modificações das características físico-químicas e organolépticas dos óleos. Elas podem ser aceleradas com o uso de altas temperaturas¹⁵. Os ácidos graxos insaturados podem reagir com oxigênio molecular formando hidroperóxidos e muitos outros compostos¹⁴.

As reações hidrolíticas ocorrem devido a formação de vapor durante a preparação dos alimentos, causando a hidrólise dos triacilglicerídeos e conseqüente formação de ácidos graxos livres, glicerol, mono- e diacilglicerídeos¹⁴.

Os destinos finais desses óleos usados são, em geral, a produção de sabão, massa de vidraceiro e ração animal¹⁵. Todavia, grandes quantidades de óleos são descartadas em esgotos domésticos, representando um grave problema de contaminação ambiental¹⁴.

O uso de óleos residuais para produção de ração animal está proibido em muitos países. No processo de fritura, alguns compostos prejudiciais à saúde são formados e ao serem utilizados como aditivos na alimentação de animais domésticos podem retornar ao homem, através da cadeia alimentar.

Diversos estudos relatam como impróprio o processamento de alimentos em óleos e gorduras já utilizadas. Sabe-se que o aquecimento descontrolado desses óleos pode resultar na formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, irritantes gastrointestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos¹⁵.

Além disso, a ingestão de gorduras oxidadas pode levar a uma peroxidação dos cromossomos e pouco se sabe sobre o efeito cumulativo da ingestão contínua e prolongada de compostos de maior toxicidade, como os monômeros cíclicos e hidrocarbonetos poliaromáticos que podem ser formados durante o processo de fritura¹⁵.

1.2.4. Óleos vegetais como combustíveis

Diversos estudos sobre a utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis vêm sendo desenvolvidos. No entanto, a avaliação da qualidade carburante

dos óleos requer a identificação analítica de diversas propriedades, entre elas, o poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa.

A potência máxima atingida pelo motor é determinada pelo calor de combustão ou poder calorífico do combustível utilizado e o seu poder de autoinflamação e combustão são definidos pelo índice de cetano. Esses valores representam o desempenho global dos motores, assim como a partida a frio, ruído e gradiente de pressão¹⁵. Quando comparados ao óleo diesel, os óleos vegetais apresentam menor calor de combustão e índice de cetano semelhante, como podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações de alguns óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel¹⁵.

Características	Óleo vegetal					Óleo diesel*
	mamona	babaçu	dendê	soja	piqui	
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25 °C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0-4,3
Destilação de 90 % (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1,0	0,5	1,0	nd	2,0	2,0

*Especificações cuja densidade foi determinada a 20 °C.

O funcionamento do sistema de injeção de um motor a diesel está diretamente relacionado com a viscosidade – medida da resistência interna ao escoamento de um líquido – do combustível utilizado. 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 atomização 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 as reduções nas emissões de fumaça e de materiais particulados e um melhor desempenho no consumo de combustível.

Quando comparados ao óleo diesel, os valores de viscosidade dos óleos vegetais mostram-se bastante elevados. O óleo de mamona, por exemplo, apresenta uma viscosidade de 285 cSt (a 37,8 °C), quase 100 vezes maior que do óleo diesel, 2,0 – 4,3 cSt (a 37,8 °C)¹⁵. A alta viscosidade desses óleos impede sua combustão total, podendo ocasionar a formação de depósitos de carbono no interior do motor. Esses problemas também podem estar relacionados com a baixa volatilidade e alta massa molar do óleo, devido às grandes cadeias carbônicas dos triacilglicerídeos⁸.

Por conterem ácidos graxos de cadeia carbônica predominantemente insaturada, os óleos vegetais podem sofrer reações de oxidação, mesmo a temperatura ambiente, e decomposição térmica ao serem aquecidos a temperaturas próximas de 250 °C, como já foi mencionado. Isso pode levar a formação de compostos poliméricos através de reações de condensação. Esses compostos são responsáveis pelo aumento da temperatura de destilação e do nível de fumaça do motor. Além disso, causam a diminuição da viscosidade do óleo lubrificante e da potência do motor, pela queima incompleta de produtos secundários. Estes problemas não são observados com o uso do óleo diesel, já que este é estável à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio¹⁵.

Outra propriedade a ser analisada é o ponto de névoa – temperatura inicial de cristalização do óleo – que é normalmente maior para o óleo vegetal do que para o óleo diesel. Isso faz com que o primeiro sofra efeitos de solidificação e, conseqüentemente, influencie de forma negativa no funcionamento do motor¹⁵.

Todas as características citadas podem ainda levar a outras desvantagens:

- Ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos mesmos (no caso de óleos insaturados);
- Obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;

- Comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção^{10,16};
- Produção de acroleína – uma substância altamente tóxica e cancerígena – formada pela decomposição térmica do glicerol¹⁷.

As pesquisas sobre o uso direto de óleos vegetais em motores a diesel mostram uma série de desvantagens que colocariam em risco o bom funcionamento desses motores. Duas alternativas a esses problemas seriam a modificação dos óleos vegetais visando a similaridade ao óleo fóssil ou a adaptação dos motores diesel já existentes para a combustão eficiente de óleos vegetais *in natura*. Esta última, no entanto, representaria um grande desafio para a indústria automobilística.

Por conseguinte, diversos estudos vêm sendo realizados para de se desenvolver um derivado de óleo vegetal, cujas propriedades e desempenho se aproximem do óleo diesel derivado de petróleo¹⁶.

1.2.5. Processos de transformação dos óleos vegetais

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis semelhantes ao óleo diesel, destaca-se a pirólise, ou craqueamento térmico, que é a conversão de uma substância pela aplicação de energia térmica, isto é, pelo aquecimento da mesma, na ausência de ar ou oxigênio, em temperaturas superiores a 450 °C, podendo o processo ser ou não catalisado¹⁸.

Diferentes tipos de compostos podem ser produzidos pela decomposição térmica dos triacilglicerídeos, incluindo alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carboxílicos e aromáticos, dependendo do tipo de óleo a ser decomposto. Do óleo de soja, por exemplo, tem-se, após a pirólise, um material contendo 79 % de átomos de carbono e 12 % de hidrogênio, apresentando baixa viscosidade e alto número de cetano quando comparado ao óleo puro¹⁹. O número de cetano é de 43, mais alto que do óleo vegetal puro (36 - 39) e a viscosidade de 10,2 cSt a 38 °C, menor que a do óleo (36,8 cSt). No entanto, esse valor é maior que o requerido para o óleo diesel (2,0 – 4,3 cSt)²⁰. As concentrações de enxofre, água, sedimentos e cobre são aceitáveis, porém, os níveis de cinzas, resíduos de carbono e ponto de ignição não são satisfatórios para o uso desses compostos em motores a diesel¹⁸.

Como os produtos gerados são similares aos derivados de petróleo – tanto diesel quanto gasolina – o processo pode levar à geração de um combustível mais equivalente à gasolina do que ao diesel, não sendo vantajoso seu uso em motores de combustão por compressão.

Outro processo estudado é o uso de microemulsões. São dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas de óleo vegetal ou óleo diesel, álcool (metanol ou etanol) e um surfactante.

O objetivo desse processo é diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais através da adição de solventes orgânicos, solucionando os problemas relacionados a esta propriedade. No entanto, seu uso a longo prazo leva a formação de depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes¹⁷.

Com o mesmo objetivo, foram estudadas as diluições de óleos vegetais em óleo diesel. No entanto, os problemas referentes ao uso direto desses óleos continuaram a existir, pois provocavam o espessamento do óleo lubrificante do motor devido às reações de oxidação e polimerização do óleo vegetal dissolvido no mesmo.

Uma reação química que vem sendo amplamente utilizada como modificação de óleos vegetais é a transesterificação. Nesta reação, um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos²¹. Dentre os processos citados, sem dúvida, este é o mais apropriado, já que os ésteres formados a partir desses óleos possuem propriedades muito semelhantes às do óleo diesel, sendo chamados de biodiesel (ésteres monoalquílicos de óleos vegetais).

Outra reação muito importante é a esterificação, uma reação entre um ácido e um álcool levando à formação de um éster e água. Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais podem ser esterificados por catálise ácida para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e água. Essa reação é de extrema importância, já que através dela, os óleos vegetais com elevados teores de ácidos graxos - como os do Norte e Nordeste do Brasil, óleos de fritura e gordura animal - poderiam ser utilizados como matéria prima para produção de biodiesel.

Atualmente, a Petrobrás tem produzido um novo tipo de combustível conhecido como H-Bio, obtido a partir da mistura de óleo mineral com óleos vegetais (10 a 18 %),

na presença de hidrogênio. O óleo vegetal ou gordura animal é misturado com frações de diesel fóssil para ser convertido em unidades de hidrotreatamento nas refinarias. Desta maneira, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no óleo diesel de petróleo²². De acordo com os resultados fornecidos pela Petrobrás, esses compostos contribuem para a melhoria da qualidade do óleo diesel final, em destaque, o aumento do número de cetano e a redução da densidade e do teor de enxofre. Porém, não pode ser considerado um combustível completamente limpo, já que envolve a liberação de gás carbônico em sua produção através da reação de reforma para obtenção do hidrogênio.

1.3. Biodiesel

De acordo com a definição adotada pelo Programa Nacional de Biodiesel²³, trata-se de um “combustível obtido de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais”, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel)¹⁵. Quimicamente falando, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos e pode ser produzido através de uma reação de transesterificação de óleos ou gorduras ou esterificação de ácidos graxos livres²¹.

1.3.1. Transesterificação dos óleos vegetais

A produção de biodiesel pode ocorrer pela reação de um mol de triacilglicerídeo com três mols de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, gerando uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol³, como mostra a Figura 2. A reação pode ser chamada de metanólise ou etanólise, conforme o álcool utilizado e pode ocorrer na presença de um catalisador ácido ou básico.

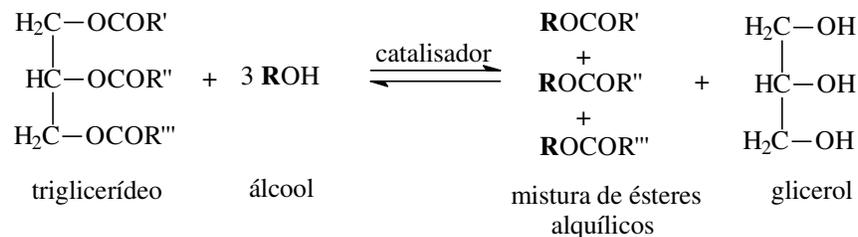


Figura 2: Transesterificação de óleos vegetais²¹.

O processo global é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados como intermediários²⁴.

Essa reação pode ser influenciada por vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador (ácido ou básico) e quantidade utilizada; a razão molar de óleo vegetal/ álcool; temperatura; pureza de reagentes e acidez dos óleos vegetais, entre outros.

1.3.2. Parâmetros reacionais

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de L^ê Chatelier¹⁰. Assim, a conversão da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, através da otimização de todas as variáveis como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido ou básico e a quantidade de reagentes.

Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão em ésteres dessa reação é a razão molar óleo vegetal:álcool, sendo que um excesso do álcool desloca o equilíbrio para a direita, no sentido dos produtos. A razão molar pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade⁸. Quando o glicerol permanece em solução, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão em ésteres.

A temperatura e o tempo reacional podem aumentar essas conversões. Temperaturas elevadas permitem conversões superiores em menores tempos. Porém é preciso avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo⁸.

A agitação dos reagentes é outro aspecto importante para a obtenção de altas conversões. No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão das gotículas de glicerol no meio reacional, fazendo com que a separação do mesmo seja mais demorada.

1.3.3. Catálise homogênea básica

Por se tratar de um processo simples, a catálise homogênea básica ainda prevalece como a tecnologia mais empregada pela indústria.

Os catalisadores básicos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos convencionais - H_2SO_4 , HCl , entre outros. A catálise homogênea básica proporciona uma conversão em ésteres muito elevada. Mesmo à temperatura ambiente é uma reação de transesterificação mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida. Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos e os alcóxidos, sendo o primeiro de baixo custo e, portanto, economicamente viável para o processo.

Segue abaixo o mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais catalisada por uma base:

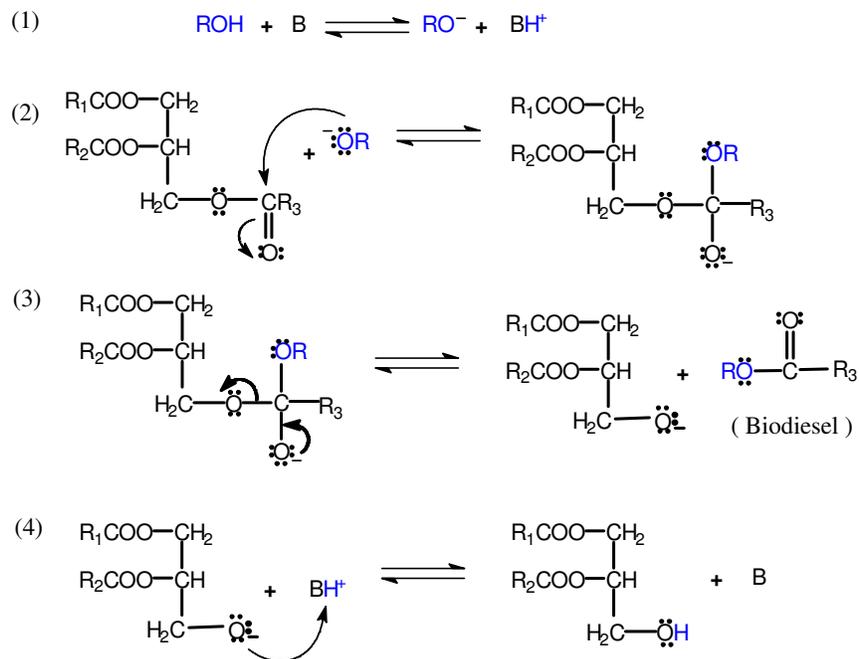


Figura 3: Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica²¹.

O 1º passo é a reação entre a base e o álcool, ocorrendo a protonação do catalisador e a formação do alcóxido. No 2º passo é demonstrado o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico e, em seguida, o ânion do diacilglicerídeo e o éster monoalquílico (passo 3). Por último, ocorre a desprotonação do catalisador, sendo este regenerado e assim condicionado à reação com uma segunda molécula de álcool. O ciclo catalítico reinicia-se até que os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol.

A catálise homogênea básica apresenta a desvantagem de produzir sabão através de reações secundárias: neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triacilglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 4). Essas reações são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol²¹.

Desta forma, o fator limitante do processo é a purificação do biodiesel e não a sua produção em si. Uma perda na conversão em ésteres e a elevação dos custos do sistema são outras conseqüências deste problema.

A produção de sabão leva a formação de géis, aumentando a viscosidade dos produtos. 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 com a diminuição da conversão do biodiesel⁸. Em reações de transesterificação com catalisadores alcalinos é necessário o uso de óleos com baixos teores de água (< 0,05 %) e de ácidos graxos (< 0,5 %) para evitar reações secundárias e o consumo do catalisador ao neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo.

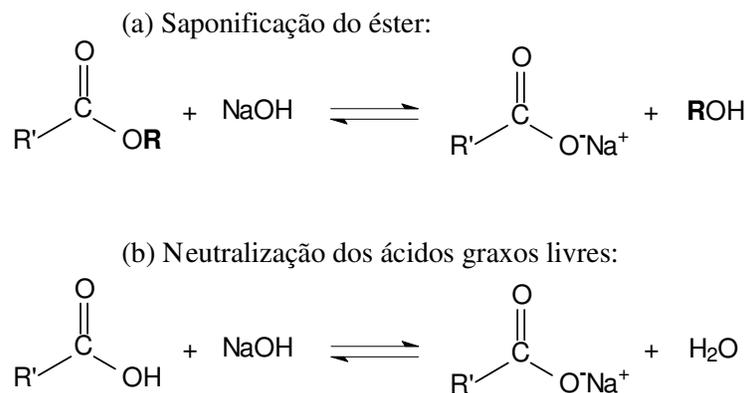


Figura 4: Reações secundárias da transesterificação de óleos vegetais por catálise básica formando sabões: (a) saponificação do éster formado e (b) neutralização dos ácidos graxos livres²¹.

Os alcóxidos de metais alcalinos como o CH_3ONa , por exemplo, são os catalisadores básicos mais ativos pois promovem reações com altas conversões em ésteres (> 98 %) em pouco tempo de reação (30 min) e condições brandas. Têm a vantagem de não gerar água em sua reação com o álcool, conforme mostra a Figura 5. No entanto, eles são desativados na presença da mesma, necessitando que os reagentes utilizados - álcool e óleo - sejam isentos de água. Além disso, são tóxicos e mais caros que seus respectivos hidróxidos.



Figura 5: Reação do metóxido de sódio com etanol formando metanol e etóxido de sódio.

Os hidróxidos de metais alcalinos, além de serem mais baratos que os alcóxidos, também atingem altas conversões em ésteres ao aumentar a concentração de catalisador para 1 a 2 %. No entanto, ao reagirem com o álcool, levam à formação de água no meio reacional (Figura 6a), o que pode ocasionar a hidrólise dos ésteres formados (Figura 6b) e a conseqüente formação de sabões²¹.

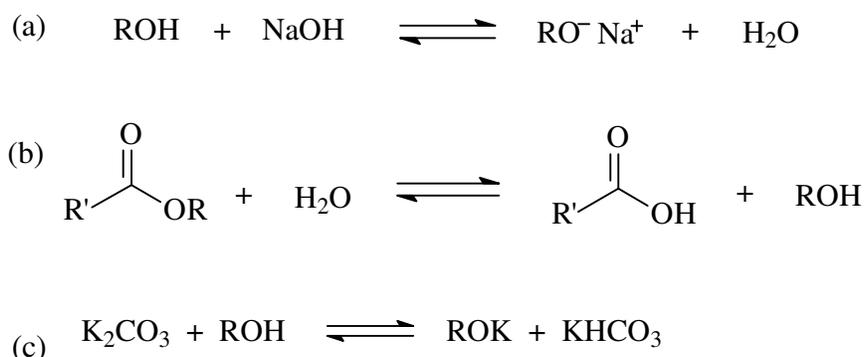


Figura 6: (a) Reação do álcool com hidróxido de sódio formando o alcóxido de sódio e água; (b) reação de hidrólise do éster; (c) reação do carbonato de potássio com álcool²¹.

O uso de carbonato de potássio pode reduzir a formação de sabão, já que a reação desse catalisador com o álcool produzirá o alcóxido e bicarbonato de potássio, ao invés de água (Figura 6c). No entanto, para atingir altas conversões, é necessária uma concentração de 2 ou 3 % de catalisador²¹.

O uso industrial da catálise homogênea básica em batelada pode ser representado de acordo com a Figura 7. Neste tipo de processo, o óleo é colocado no reator e em seguida, são adicionados o álcool e o catalisador. A agitação é mantida constante durante toda reação. Terminada a mesma, a agitação é cessada e a mistura reacional é bombeada para um decantador ou para uma centrífuga. O excesso de álcool é eliminado através de evaporação. Por fim, se faz a neutralização do catalisador, lavagem dos produtos e estocagem do biodiesel e do material recuperado.

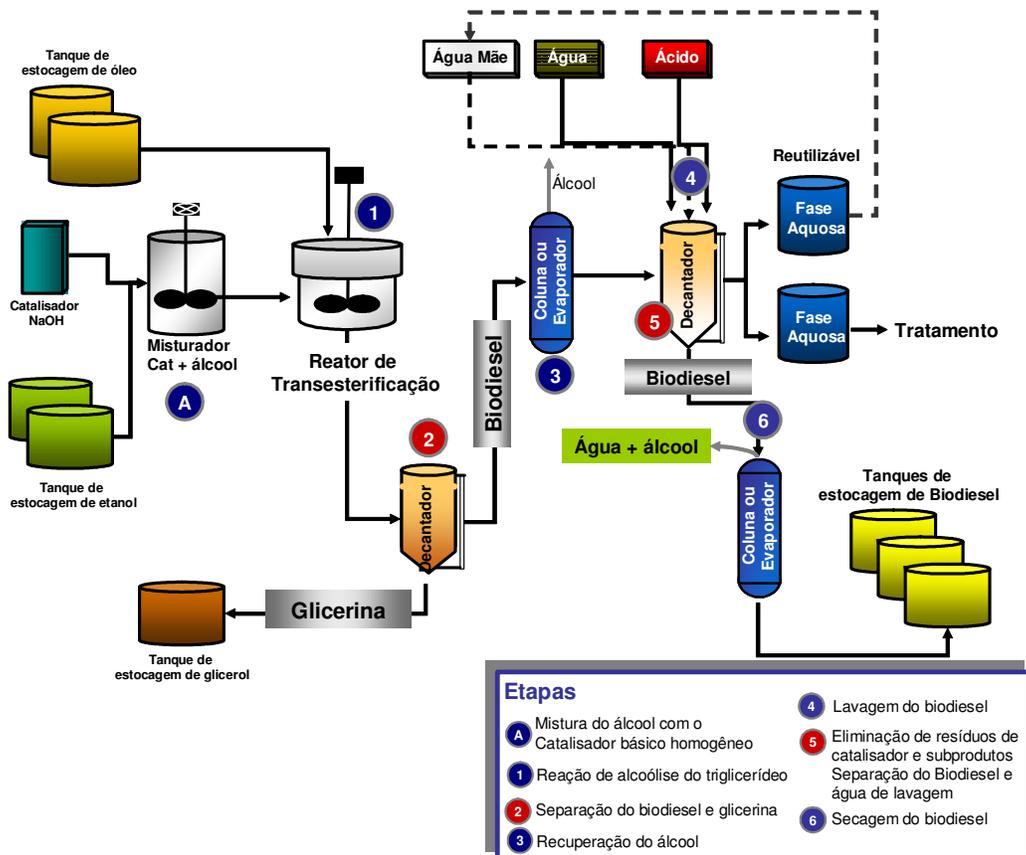


Figura 7: Esquemática do processo de produção de biodiesel por catálise homogênea básica.

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos ocorra sob condições brandas, como pressão atmosférica e baixas temperaturas (25 a 70 °C), vários parâmetros reacionais tais como tipo de catalisador, razão molar álcool:óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto na reação quanto no processo de separação do glicerol e dos ésteres monoalquílicos. O aumento da temperatura, por exemplo, favorece a cinética dessa reação, porém, como a saponificação é uma reação endotérmica, ela é favorecida nessa condição. Desta forma, o uso de temperaturas mais baixas favorece a formação dos produtos, porém, exigirá um tempo reacional maior para que altas conversões sejam atingidas.

1.3.4. Catálise homogênea ácida

Uma alternativa para evitar a formação de sabão é o uso da catálise ácida. Os ácidos de Bronsted são os mais utilizados. Dentre eles, destacam-se os ácidos clorídrico, sulfúrico e sulfônico²⁰. Eles promovem altas conversões em ésteres, mas as reações são mais lentas do que na presença de catalisadores alcalinos. Além disso, requerem temperaturas mais altas, geralmente superiores a 100 °C²¹.

O mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 8. No primeiro passo há a protonação do grupo carbonílico e formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível o ataque nucleofílico do álcool. Tem-se, nessa etapa, a formação de um intermediário tetraédrico (2), seguido de um rearranjo intermolecular (3) que permite a eliminação do diacilglicerídeo (4). Por fim, tem-se a desprotonação da carbonila e formação do éster alquílico (5), regenerando o catalisador.

Os di- e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Os ácidos catalisam, ainda, a esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais e gorduras animais produzindo ésteres alquílicos e aumentando, conseqüentemente, a conversão em biodiesel²⁰.

Apesar de ser uma reação simples, a transesterificação é preferível frente à esterificação, pois os triacilglicerídeos são mais disponíveis do que os ácidos graxos livres²⁰.

O mecanismo da esterificação de um ácido graxo está esquematizado na Figura 9. As primeiras etapas do mecanismo desta reação são muito semelhantes às etapas da transesterificação dos triacilglicerídeos. A diferença é que na etapa 4, ocorre a eliminação de uma molécula de água ao invés do glicerol. Em seguida, tem-se a desprotonação do éster formado e recuperação do catalisador.

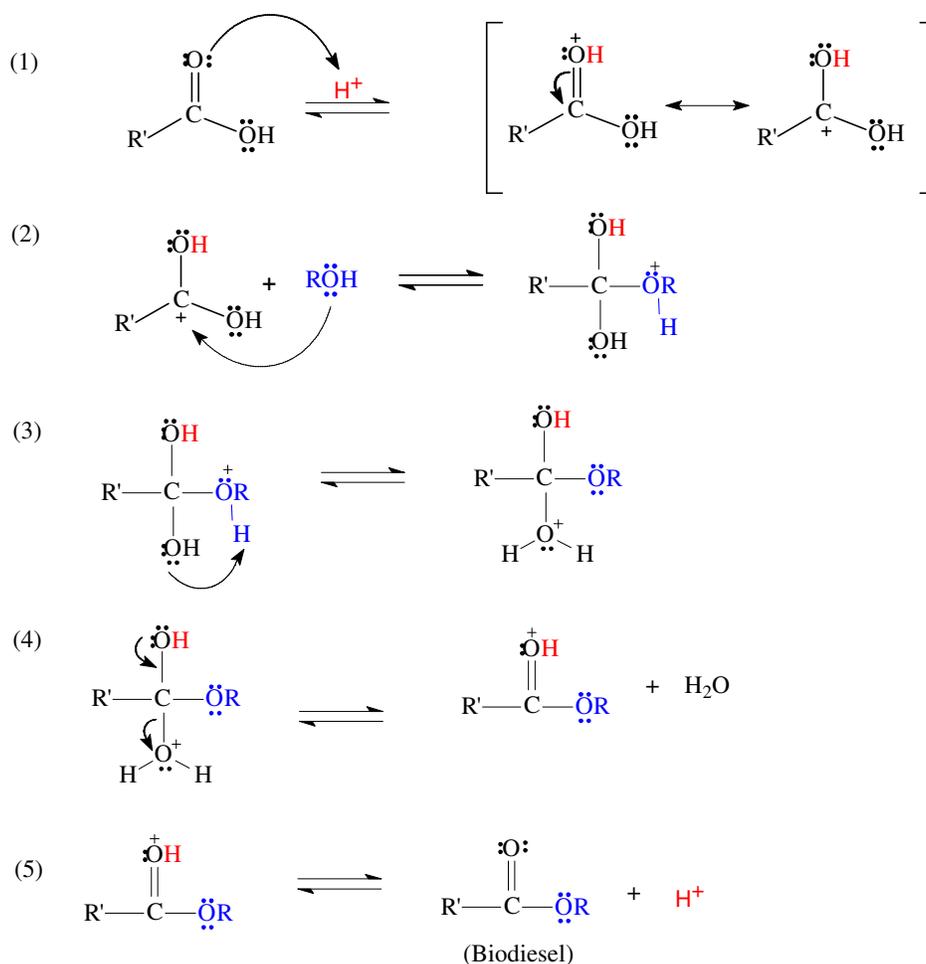


Figura 9: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres²⁵

De acordo com esse mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion com a água presente no meio reacional. Isto sugere que a catálise ácida deve ser realizada na ausência de água para evitar, ao máximo, a competitiva formação do ácido carboxílico e a conseqüente redução da conversão em ésteres. A possível reação secundária é a hidrólise de triacilglicerídeos ou do éster formado, conforme Figura 10.

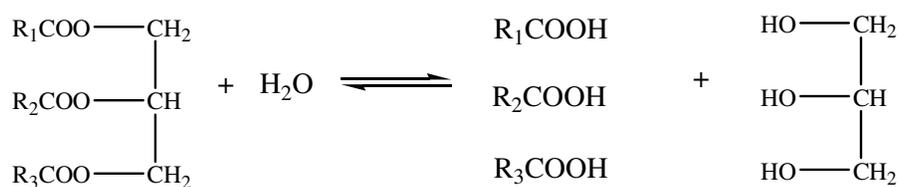


Figura 10: Reações de hidrólise do triacilglicerídeo, formando ácidos carboxílicos e glicerol.

1.3.5. Catálise enzimática

As enzimas são, razoavelmente, estáveis e, frequentemente, tolerantes a solventes orgânicos. São regioseletivas e/ou enantiosseletivas, o que as tornam ferramentas valiosas para a síntese orgânica²¹.

As lipases constituem o grupo mais importante dos biocatalisadores para aplicações biotecnológicas. Elas podem ser facilmente manipuladas e formam uma classe de enzimas que catalisam as reações de hidrólise de triacilglicerídeos e apresentam diversas aplicações como, por exemplo, na indústria de detergentes, alimentos, farmacêutica, biocombustíveis, biosensores, cosméticos e perfumaria.

Nestas reações, os tri-, di- e monoacilglicerídeos são, primeiramente, hidrolisados, formando-se ácidos graxos que, em seguida, reagem com o álcool, levando a formação de ésteres monoalquílicos.

Watanabe *et al.*²⁶ usaram a enzima lipase da *Candida antarctica* imobilizada como biocatalizador para a conversão de óleo de soja em biodiesel. Os resultados mostraram conversões superiores a 95 %. Royon *et al.*²⁷ estudaram a metanólise do óleo de semente de algodão com esta mesma enzima e *t*-butanol como solvente. Observou-se uma conversão de 97 % após 24 h a 50 °C com uma mistura reacional contendo 32,5 % *t*-butanol, 13,5 % de metanol, 54,0 % de óleo e 0,017 g da lipase.

No entanto, a catálise enzimática ainda não é considerada viável em escala industrial, devido aos elevados custos envolvidos nos processos e aos longos períodos requeridos para as reações. A maior vantagem desses catalisadores é que eles podem ser reutilizados várias vezes sem perder atividade, apresentando altas conversões em ésteres.

1.3.6. Catálise heterogênea

O uso de catalisadores homogêneos tanto básicos quanto ácidos na transesterificação de óleos vegetais envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, podendo significar uma perda na conversão da reação.

Uma alternativa a esse problema seria o uso de catalisadores heterogêneos, pois apresentam diversas vantagens frente à catálise homogênea. Dentre estas podem ser destacadas a obtenção de uma fração glicerínica mais pura e uma provável diminuição nos custos de produção devido à redução do número de operações associadas. O uso

desses catalisadores pode ainda viabilizar a produção de biodiesel através de processo contínuo com reatores de leito fixo.

Alguns óleos vegetais apresentam altos teores de ácidos graxos livres, o que compromete o uso da catálise básica. Desta forma, os catalisadores heterogêneos ácidos são os substitutos mais promissores dos catalisadores homogêneos básicos, pois podem ser empregados na transesterificação de óleos vegetais com elevados teores de ácidos graxos livres e na catálise ácida *in situ*, ou seja, no óleo cru.*

Para o Brasil, rotas tecnológicas que empreguem esses catalisadores são de extrema relevância, já que alguns óleos vegetais, principalmente os produzidos com matérias-primas do Norte e Nordeste do país, possuem uma elevada quantidade de ácidos graxos livres, viabilizando, ainda, o uso de óleos usados em fritura e gorduras animais.

Na literatura, foram reportados inúmeros catalisadores heterogêneos como as zeólitas²⁸, titano-silicatos²⁹, resinas de troca iônica³⁰, sílicas mesoporosas funcionalizadas³¹, sólidos superácidos³², entre outros.

Schuchardt *et al.*³³ pesquisaram uma família de bases não-iônicas, as guanidinas, inicialmente usadas para catálise homogênea e que, posteriormente, foram heterogeneizadas e utilizadas em reatores contínuos. Altas conversões foram obtidas, mas, os catalisadores precisavam ser ativados com metóxidos, o que os tornavam industrialmente inviáveis³³, já que o uso direto de metóxidos como catalisadores homogêneos seria mais vantajoso.

Diversos sais insolúveis de aminoácidos foram usados na metanólise de triacilglicerídeos. Alguns sais metálicos de cobre, cádmio, lantânio, zinco, níquel, cobalto, cálcio, magnésio e ferro foram testados. A metanólise catalisada por arginato de zinco atingiu as melhores conversões (superiores a 80 %), com uma razão molar óleo/metanol 1:6 e temperaturas superiores a 130 °C²⁰.

Misturas de óxidos heterogêneos também foram estudadas, entre elas: 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 MgO. Sob as condições de 8 h reacionais a 70 °C e uma razão em massa de 4,5:6,0:0,3 de metanol, óleo de soja e

* A extração do óleo e produção dos ésteres ocorrem no mesmo processo com o álcool atuando em dois papéis: o de solvente extrator e na esterificação.

catalisador, respectivamente, as melhores conversões em ésteres metílicos foram de 81 % com La_2O_3 (10 %)-MCM-41, 76 % com $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ e 67 % ao utilizar-se CaO^{20} .

Zircônia-alumina dopada com tungstênio (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO), e zircônia sulfatada sobre alumina (SZA) também se mostraram altamente ativos na metanólise do óleo de soja, porém, sob temperaturas superiores a 250 °C e tempo reacional de 20 h. As conversões obtidas foram: 90 % com WZA, 75 % com STO e 67 % utilizando-se SZA³².

Garcia *et al.*³⁴ estudaram o emprego de zircônias sulfatadas ativas tanto em reações de transesterificação quanto de esterificação. As condições reacionais de 1 h a 150 °C e a 120 °C levaram a conversões da metanólise do óleo de soja de 99,1 % e 98,6 %, respectivamente, e na etanólise a 150 °C, a conversões de 92,0 %.

A transesterificação do óleo de soja com carbonato de cálcio apresentou conversões de 95 % a 260 °C e 18 min de reação. O uso do catalisador durante semanas não levou a perdas em sua atividade²⁰. Sólidos básicos como zeolitas NaCsX, hidrotalcitas e MgO são ativos apenas quando se utilizam altas razões molares óleo/álcool (1:75 a 1:275)²⁶.

Ratnasamy *et al.*³⁵ desenvolveram complexos bimetálicos de cianeto (Fe-Zn) que se mostraram altamente ativos tanto na transesterificação de óleos vegetais quanto na esterificação dos ácidos graxos livres. Esses catalisadores são resistentes à presença de água e podem ser reutilizados sem perdas significativas de suas atividades. Apresentaram conversões de 99 % a 145 °C em 8 h reacionais na metanólise de óleos vegetais.

Dalai *et al.*²⁵ testaram a impregnação de ácido 12-tungstofosfórico em quatro diferentes suportes: zircônia, sílica, alumina e carvão ativado e utilizaram os sólidos na transesterificação de óleo de canola contendo 20 % (m/m) de ácidos graxos livres. A maior conversão foi obtida com o suporte de zircônia: 90 % a 200 °C, razão molar óleo: metanol de 1:9 em 10 h reacionais.

Mittelbach *et al.*³⁶ compararam a atividade de uma série de aluminossilicatos com ácido sulfúrico a uma razão molar de óleo:álcool de 30:1. Entre os catalisadores testados, o ácido sulfúrico mostrou a maior atividade. A maioria dos catalisadores precisou ser reativada com a impregnação desse ácido. A montmorilonita KSF ativada apresentou conversão de 100 % após 4 h reacionais a 220 °C e 52 bar. No entanto, a lixiviação do

sulfato compromete a reutilização desse catalisador. Além disso, as impregnações de ácido sulfúrico, que devem ser feitas a cada reutilização do sólido, tornam o uso dessa argila inviável economicamente³⁷.

A patente US 5908946³⁸ descreve o processo de produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos a partir de óleos vegetais e álcoois primários utilizando-se catalisadores heterogêneos de aluminatos de zinco. O processo pode ser contínuo ou em batelada. Porém, a presença de traços de água no meio reacional desfavorece a produção, apresentando-se como uma desvantagem ao processo.

Kaita *et al.*³⁹ desenvolveram fosfatos de alumínio, gálio e ferro com várias razões molares metal/ ácido fosfórico (1:3 a 1:0,01) para a metanólise de óleos vegetais sob altas temperaturas reacionais (acima de 200 °C) e razão molar de óleo:metanol 1:60. Os catalisadores apresentaram conversões inferiores a 70 %.

Os catalisadores de nióbio (NB-340[®]) utilizados pela indústria CBMM apresentam uma conversão inferior a 80 % na esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo de palma a 130 °C e razão molar óleo/ metanol de 1:3, de acordo com os dados fornecidos pela empresa.

O uso industrial da catálise heterogênea ácida necessitaria de algumas modificações nas plantas convencionais de produção de biodiesel, como mostra a Figura 11.

A mudança principal seria a implementação de um reator para que a reação pudesse ocorrer a altas temperaturas sob sistema fechado, significando um maior gasto energético na etapa da produção do biodiesel, compensado, porém, com a diminuição das etapas de separação das fases e lavagens dos produtos.

De certa maneira, todos os catalisadores citados apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo.

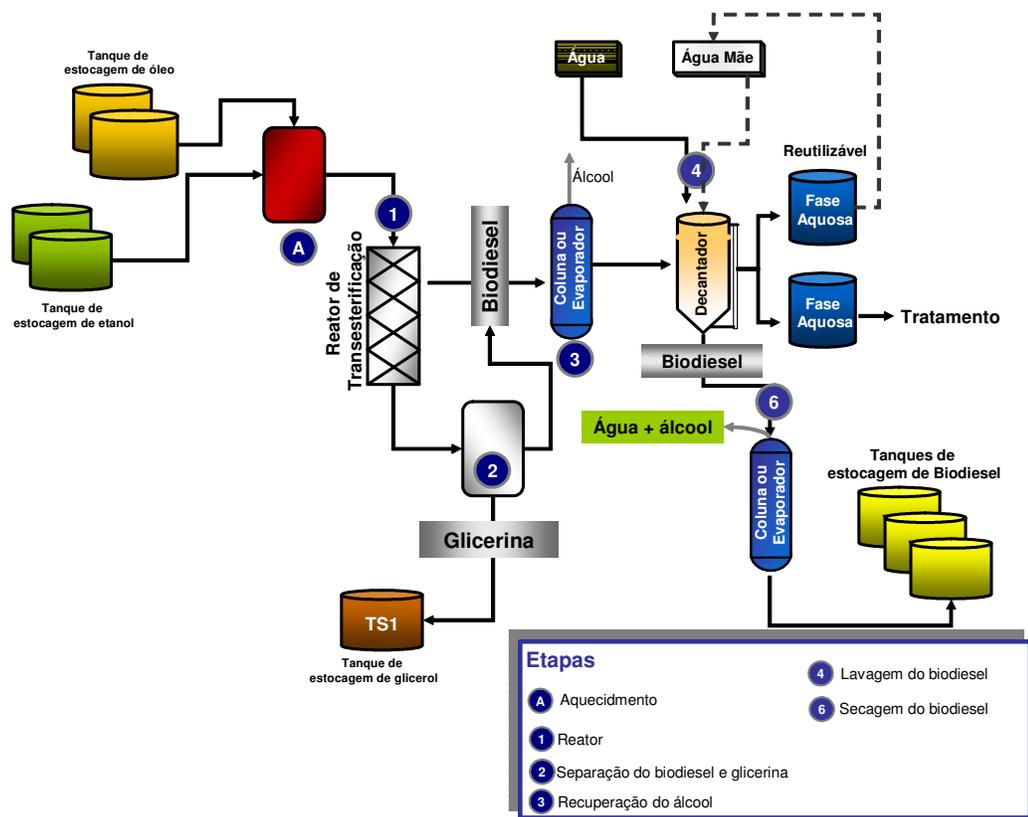


Figura 11: Esquemática do processo de produção de biodiesel em batelada utilizando-se catalisadores heterogêneos ácidos.

1.3.6.1. Principais aplicações dos fosfatos

Além de ter uma ampla importância na indústria de fertilizantes, o fosfato, que pode ser encontrado nas plantas como nutriente primário, apresenta diversas aplicações na indústria química. É o caso da reação de fosfatização realizada em peças metálicas antes da etapa de pintura, elevando a resistência à corrosão e também a aderência da camada de tinta à peça e no uso como agente de redução de dureza da água, entre outros.

O pirofosfato de sódio, por exemplo, apresenta propriedades antitartáricas e, por isso, é utilizado na composição de pastas dentais.

Os fosfatos ácidos apresentam propriedades interessantes para aplicação na catálise heterogênea. A propriedade de adsorção de compostos lamelares, como o fosfato ácido de zircônio, $Zr(HPO_4)_2$, depende das interações das ligações de hidrogênio estabilizadas entre as camadas do catalisador. Durante o tratamento térmico desses materiais, a condensação do precursor ortofosfato ácido produz difosfatos com interessantes propriedades mecânicas. Do mesmo modo, compostos como tetra, ciclo e

polifosfatos com interessantes propriedades ópticas podem ser preparados a partir do difosfato ácido de lantânio, por exemplo, dependendo da temperatura e tempo usado nos tratamentos térmicos⁴⁰.

1.3.6.2. Difosfatos ácidos de metais de terras-raras⁴⁰

Os difosfatos ácidos de terras-raras, $\text{LnHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ apresentam dois tipos de formas estruturais: do La ao Sm, os difosfatos apresentam uma simetria ortorrômbica e do Sm ao Yb uma simetria triclínica, sendo o composto de samário estável nas duas formas⁴⁰.

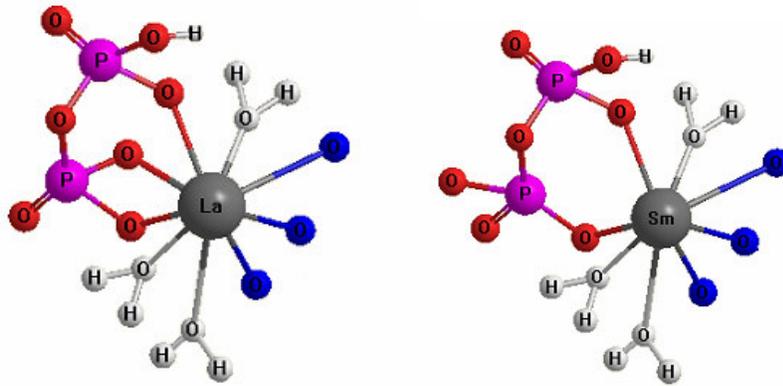
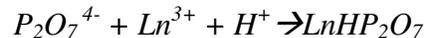


Figura 12: Estrutura dos difosfatos ácidos de lantânio e samário: as moléculas de oxigênio (em azul) representam as ligações com outros ligantes de difosfato ácido metálico formando um sistema cristalino. Todos os oxigênios encontram-se tricoordenados, exceto os das moléculas de água⁴⁰.

Moussa *et al.*⁴⁰ sintetizaram os difosfatos ácidos de terras-raras pela reação de uma solução de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,1M) e uma solução ácida de cloreto de lantanídeos (LnCl_3 , 0,1M) (pH=1), conforme a reação abaixo:



Estes compostos foram estudados e patenteados por Schuchardt *et al.* no processo de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos livre.

1.3.7. Escolha das Matérias-Primas

1.3.7.1. Álcool

Diversos álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação de óleos vegetais, destacando-se entre eles o metanol e o etanol como os mais utilizados. Diversas vantagens e desvantagens referentes ao uso desses álcoois podem ser citadas.

O uso de metanol, por exemplo, é mais vantajoso sob os aspectos da produção e purificação dos ésteres, pois permite a separação espontânea do glicerol e a conseqüente diminuição do número de etapas do processo. Além disso, apresenta altas conversões utilizando-se catalisadores homogêneos básicos (tanto alcóxidos como hidróxidos) ou ácidos nas reações, por apresentar menor teor de umidade que o etanol. Porém, trata-se de um composto tóxico e o Brasil é importador deste produto, mas não para fins combustíveis. Pode ser produzido a partir de gases de síntese, gás metano ou, em menores quantidades, por destilação seca da madeira.

Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol. Por ser de origem renovável – obtido, principalmente, da cana-de-açúcar – sua produção pode gerar empregos no campo e ganhos no mercado de carbono. Além disso, o Brasil produz, atualmente, cerca de 17 bilhões de litros desse álcool por ano, destacando-se como maior produtor mundial. Estima-se uma ampliação no plantio da cana-de-açúcar em mais de 3 milhões de hectares. A expectativa é passar a fabricar 30 bilhões de litros de álcool em 2011⁴¹.

No entanto, sua aplicação nos processos tecnológicos para produção de biodiesel empregados atualmente pela indústria requer a utilização do álcool anidro, o que encarece os custos da produção. Além disso, o processo de separação do glicerol é mais complexo do que ao utilizar-se metanol, implicando em maiores gastos com a purificação do biodiesel.

Apesar destes problemas, para o Brasil, o investimento em rotas tecnológicas que empreguem o etanol (de preferência hidratado) como principal reagente para a transesterificação é, sem dúvida, mais vantajoso do que o consumo de metanol através de importações.

1.3.7.2. Óleos vegetais

A enorme variedade de óleos vegetais disponíveis no território nacional possibilita que a produção de biodiesel seja realizada a partir de diferentes matérias-primas.

A escolha da matéria-prima ideal para a produção dos ésteres deve variar de acordo com o potencial de produção de cada região do país. Além disso, a competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta devem ser analisados¹⁰.

É oportuno salientar que a maior parte da energia elétrica utilizada nas regiões mais carentes do Brasil é oriunda do óleo diesel e que o custo do transporte desse óleo para localidades remotas é excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do próprio combustível⁴⁴.

Entre os óleos disponíveis, destacam-se o óleo de soja, milho, mamona, girassol, coco, babaçu, semente de algodão, dendê, azeite de oliva, linhaça, nabo forrageiro, amendoim, andiroba, colza, gergelim, canola, sebo ou gorduras animais, entre outros.

Na Tabela 2, foram dispostos os teores de óleo para diferentes oleaginosas:

Tabela 2: Teor de óleo para diferentes oleaginosas⁴²

Oleaginosa	Teor de óleo (%)
Soja	20
Girassol	42 - 45
Mamona	45 - 60
Algodão	13 - 32
Pinhão-manso	30 - 40

Responsável por aproximadamente 90 % de todo o óleo vegetal produzido no Brasil, a soja tem ocupado um lugar de destaque entre as demais oleaginosas. A grandeza de seu agronegócio no mercado brasileiro a coloca, de imediato, como a de maior potencial para a produção do biocombustíveis¹⁰, apesar de possuir um teor de óleo inferior a muitas oleaginosas.

Trata-se de uma produção anual de 52 milhões de toneladas em 20 milhões de hectares. O agronegócio da soja, por si só, gera cerca de 4,7 milhões de empregos em diversos segmentos: insumos, produção, transporte, processamento, distribuição e nas cadeias produtivas de suínos e aves⁴³.

De acordo com as idéias propostas pelo governo federal para produção de biodiesel, o óleo de mamona é considerado o principal alicerce do programa, pois: favorece a agricultura familiar; a oferta de emprego devido à necessidade de mão-de-obra para o plantio, cultivo e colheita; apresenta uma ótima adaptabilidade em algumas regiões do semi-árido nordestino e alta produtividade em óleo. No entanto, o uso da mamona para este fim é algo que deve ser muito bem avaliado, uma vez que seu óleo apresenta alto valor de mercado⁴³. Seu uso em outros segmentos da indústria química e de alimentos é mais vantajoso porque o valor do óleo é quatro vezes maior do que o custo do diesel mineral e é praticamente o dobro do custo estimado para a produção de biodiesel a partir de outros óleos⁴³.

Além disso, as características físico-químicas (principalmente a viscosidade) do biodiesel produzido a partir do óleo de mamona diferem daquelas observadas para os produtos derivados de outros óleos vegetais, podendo resultar em sérias restrições técnicas⁸.

Outras culturas apresentam elevados teores em óleo, como o dendê, babaçu, girassol e amendoim, por exemplo. No entanto, todos os aspectos econômicos, tecnológicos e ambientais devem ser cuidadosamente avaliados antes de se fazer a escolha pela melhor matéria-prima para cada região do país.

Um dos problemas mais limitantes da produção de biodiesel é o elevado custo das matérias-primas. É por este motivo que os óleos utilizados em frituras – que são muito mais baratos que os óleos vegetais puros – estão se tornando promissoras alternativas para a produção do biocombustível. Depois de usado, o óleo se torna um resíduo indesejável, responsável por diversos impactos ambientais. Sua reciclagem através da reação de transesterificação solucionaria os dois problemas de uma só vez: o ambiental e o econômico.

No Brasil, de acordo com um levantamento da oferta de óleos residuais de frituras a serem coletados, acredita-se que exista uma disponibilidade anual superior a 30.000 toneladas, significando uma grande oferta de matéria-prima barata.

As gorduras animais também se destacam pelo elevado potencial para produção de biodiesel. Entre elas, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco podem ser citados.

No entanto, as características físico-químicas dos ésteres obtidos a partir de matérias-primas mais baratas devem ser muito bem avaliadas para que com seu uso, não resultem na inutilização dos motores e conseqüentemente, em gastos muito maiores.

1.3.8. Aspectos tecnológicos

O biodiesel pode ser considerado um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto³ derivado de óleo vegetal ou gordura animal que, ao contrário do produto *in natura*, não resulta na formação de depósitos indesejáveis no motor, que podem afetar negativamente em seu funcionamento¹.

Do ponto de vista tecnológico, a grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o tem caracterizado como a alternativa mais eficaz e capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existentes no mercado, sem exigir modificações nos motores ou qualquer investimento tecnológico requerido ao utilizar outros tipos de combustíveis como o gás natural, por exemplo¹⁰.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2 % do biocombustível ao diesel é chamada de B2 e assim sucessivamente. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu em sua Resolução n.º 42, de 24 de novembro de 2004, a especificação para a comercialização do B2. Dentre as características a serem seguidas, temos: massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, contaminação total, teor de éster, cinzas sulfatadas, número de cetano, índice de acidez, teor de umidade, índice de iodo, entre outras. Os valores de número de cetano e viscosidade apresentados pelo biodiesel, por exemplo, são muito próximos aos obtidos para o óleo diesel mineral.

A etapa de separação dos produtos formados é, sem dúvida, uma das mais importantes, já que dela dependem muitas características exigidas para a comercialização

do combustível. É importante assegurar que o biodiesel atenda todas as especificações para evitar futuros problemas nos motores. A implementação de um programa de testes do combustível poderá esclarecer dúvidas quanto à qualidade, efeitos nos motores e estabilidade, além de permitir eventuais simplificações da especificação⁴³.

1.3.9. Aspectos Econômicos e Sociais

Do ponto de vista econômico, pode-se afirmar que o biodiesel é um produto comercial ainda não competitivo com o diesel mineral – afirmação esta baseada nos custos atuais do petróleo.

Estima-se um custo de produção de biodiesel de aproximadamente 1,5 a 3 vezes aquele associado ao óleo diesel⁴³. Todavia, existem contínuos avanços tecnológicos para a produção e futura diminuição dos custos operacionais. Além disso, as externalidades positivas, como meio ambiente, clima, geração e manutenção de emprego, devem ser considerados ao se avaliar o potencial desse combustível.

Outros aspectos importantes que devem ser apontados são a disponibilidade de matéria-prima, tanto óleo quanto álcool, a possibilidade de reutilização do álcool em excesso e dos subprodutos da reação e utilização de óleos residuais, como a enorme quantidade de gordura de frango, sem valor comercial, descartada por inúmeras cooperativas agrícolas.

Estudos desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostraram que a cada 1 % de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo⁴⁴.

Além disso, os ganhos sob os aspectos sociais gerados com a implementação do programa devem ser analisados e colocados em lugar de destaque, como forma de solucionar grande parte dos problemas que o país vem enfrentando, principalmente nas regiões mais carentes, como o Norte e Nordeste.

O processo de produção e purificação do biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerol livre e ligado, sabões ou água. No caso do glicerol, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar

acroleína, um poluente atmosférico muito perigoso, que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, resultando no aumento da ocorrência de depósitos de carbono no motor¹⁰.

A produção de glicerol como subproduto desta reação tem aumentado a disponibilidade deste reagente no mercado, fazendo com que seu preço caia e que a busca por novas tecnologias para sua aplicação seja intensificada. Suas principais aplicações hoje são na produção de alimentos, drogas, cosméticos, lubrificantes, tabaco, polímeros, resinas e ésteres, entre outras⁴⁵.

1.3.10. Aspectos Ambientais

Em termos ambientais, a substituição do óleo diesel por biodiesel é muito vantajosa, devido a grande redução das emissões de gases poluentes. A substituição total do diesel de petróleo por ésteres metílicos de óleo de soja, por exemplo, diminui as emissões de CO₂, CO, hidrocarbonetos, MP e SO_x nas proporções de 78-100, 48, 67, 47 e 99 %, respectivamente⁸. Os níveis de emissões de gases nitrogenados (NO_x) são ligeiramente maiores para o biodiesel; porém, a ausência quase que total de enxofre confere ao biocombustível uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão de gases sulfurados como as mercaptanas, por exemplo¹⁰.

A utilização do biodiesel permite o estabelecimento de um ciclo de carbono mais balanceado, isto é, o CO₂ - principal responsável pelo efeito estufa - liberado com a queima do combustível no motor é absorvido pela fotossíntese durante o crescimento das próximas safras de biomassa das quais se produzirão o álcool e o óleo⁸.

A adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, de 2 a 5 % no diesel de petróleo, resultará em uma redução significativa dos padrões de emissões dos MPs, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa¹⁰. Além disso, os benefícios ambientais podem significar vantagens econômicas para o país: o biodiesel pode ser enquadrado nos acordos estabelecidos no protocolo de Quioto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo - MDL.

1.3.11. História do Biodiesel no Brasil

As primeiras tentativas de utilizarem-se fontes renováveis de energia como combustíveis no Brasil datam a década de 1920 e, mais tarde, registram-se estudos sobre o uso de óleos de ouricuri, mamona e algodão em motores a diesel de seis cilindros⁴⁶. No entanto, com a descoberta de grandes jazidas de petróleo e o rápido desenvolvimento da indústria petroquímica, os combustíveis fósseis passaram a apresentar um valor de mercado inferior ao dos óleos vegetais, sendo empregados como principal matriz energética brasileira⁴⁷.

Em 1973, com a primeira crise do petróleo, o interesse pelas fontes renováveis de energia foi finalmente despertado. A necessidade de rompimento da dependência do petróleo importado só foi percebida após a drástica elevação de seus custos, representando um verdadeiro marco na história energética do planeta.

Com este intuito, foi implantado o Programa Nacional do Álcool – PNA, também conhecido como PROÁLCOOL, para abastecer com etanol, de forma extensiva, veículos movidos à gasolina². Tinha ainda, como objetivos, garantir o suprimento de combustível para o país, substituir a gasolina por um combustível renovável e encorajar o desenvolvimento tecnológico da indústria da cana-de-açúcar e do álcool⁴⁴.

Posteriormente, com a crise de 1979, foram aprovados outros programas de substituição de derivados do petróleo, dentre eles, o PROÓLEO, programa de produção de óleos vegetais para fins energéticos que, infelizmente, que nunca chegou a ser implantado⁴⁴.

Em 1980, Expedito Parente anunciou o desenvolvimento do PRODIESEL, um substituto vegetal para o óleo diesel mineral que rendeu a primeira patente mundial do biodiesel e do querosene vegetal de aviação (PI –8007957)³.

No entanto, a partir de 1986, o preço do petróleo voltou a cair significativamente, ocasionando um desinteresse por parte do governo em continuar investindo em tais programas. Pressões internacionais também contribuíram para a paralisação dos mesmos.

Apesar do fim do PROÁLCOOL, muitas metas, mesmo que bastante ambiciosas, foram atingidas e superadas³. Além disso, atualmente, o álcool voltou a ser o principal combustível da matriz energética do país, demonstrando, sobretudo, o valor das potencialidades da biomassa no Brasil³.

Em 2002, o Ministério de Ciência e Tecnologia lançou o PROBIODIESEL - Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, visando a viabilidade técnica, socio-ambiental e econômica do biocombustível. Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa “Combustível Verde – Biodiesel” com uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas do combustível destinado ao mercado interno e à exportação. Os objetivos desse programa foram de diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação do diesel e, ainda, criar emprego e renda no campo⁴⁴.

Em dezembro de 2004, foi criado o “Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel” (PNPB), objetivando a implementação de forma sustentável, tanto técnica, quanto econômica, da produção e uso de biodiesel, com um enfoque muito maior à inclusão social. De acordo com este programa, a adição de biodiesel ao óleo diesel será obrigatória em 2 % em 2008, e em 5 % em 2013. Seguindo essa determinação, inúmeros postos de abastecimento já estão comercializando o B2, que ainda é facultativo. Com apenas dois anos de programa, já existem mais de 17 empresas envolvidas em 28 projetos no setor e 30 mil agricultores incluídos⁴². Isso tem impulsionado as pesquisas e o desenvolvimento de novos pólos de produção do biocombustível, atraindo olhares de pessoas e empresas dos mais diversos ramos em busca das vantagens que o “ouro verde” poderá proporcionar.

2. OBJETIVOS

- Sintetizar difosfatos ácidos de lantânio, cério, samário, alumínio e ferro e caracterizá-los através de análises de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, área superficial e ressonância magnética nuclear de sólidos (fósforo e alumínio);
- Avaliar a atividade catalítica dos difosfatos produzidos nas reações de transesterificação de triacilglicerídeos e na esterificação de ácidos graxos;
- Estudar as condições reacionais empregadas nas reações de transesterificação utilizando óleo de soja como substrato padrão e avaliar os parâmetros reacionais tanto na metanólise quanto na etanólise;
- Produzir ésteres monoalquílicos de ácidos graxos a partir de óleo usado em fritura, azeite de dendê e gordura de porco nas condições reacionais ótimas.
- Avaliar a reciclagem e heterogeneidade dos catalisadores mais eficientes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

O óleo de soja refinado comercial (Lisa[®]) e o azeite de dendê (Cepêra[®]) foram obtidos em um supermercado. O óleo utilizado em frituras e a gordura animal foram cedidos pela Cooperativa de Reciclagem Remodela (Campinas, SP). O óxido de lantânio (III) 98 %, o óxido de samário (III) 99 %, a solução de cloreto de lantânio (III) 40 % e o hidróxido de cério 90 % foram doados pela INB – Indústrias Nucleares do Brasil.

Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico (p.a.) e sem tratamento prévio: óxido de lantânio (III) (Merck); cloreto de cério (III) (Aldrich); cloreto de samário (III) (Aldrich); cloreto de alumínio (III) (Vetec); cloreto de ferro (III) (Synth); metanol (Synth); pirofosfato de sódio decahidratado (Acros); ácido clorídrico (Chemco); ácido oléico (Merck); CDCl_3 (Acros); etanol (99 %) (Chemco), Boehmita Sasol SB.

3.2. Análise das matérias-primas

3.2.1. Massa Molar Média do óleo de soja

O cálculo da massa molar média do óleo de soja foi realizado levando-se em consideração a porcentagem de cada ácido graxo presente no óleo utilizado neste trabalho* e suas respectivas massas molares.

Tabela 3: Porcentagem dos ácidos graxos presentes no óleo de soja e suas respectivas massas molares⁸.

Ácido Graxo	MM (g/ mol)	Composição (%) [*]
Ácido oléico 18:1	282,47	25
Ácido linoléico 18:2	280,46	51
Ácido linolênico 18:3	278,44	9
Ácido esteárico 18:0	284,48	4,5
Ácido palmítico 16:0	256,46	8,5

* A somatória das porcentagens de ácidos graxos presentes no óleo de soja é de 98 %.

* A determinação das porcentagens de ácidos graxos foram feitas por cromatografia gasosa por outro pesquisador deste mesmo grupo de pesquisa⁸.

Primeiramente, determinaram-se a massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa, através da massa molar dos ácidos graxos presentes no óleo, conforme a Equação 1.

$$\overline{MM}_{ac.graxo} = \frac{\sum [(MM_{ac.graxo} - MM_H) \times P]}{98} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

$\overline{MM}_{ac.graxo}$ = massa molar média dos ânions carboxilatos (g/ mol)

$MM_{ac.graxo}$ = massa molar do ácido graxo (g/ mol)

MM_H = massa molar do hidrogênio (g/ mol)*

P = porcentagem do ácido graxo no óleo (%)

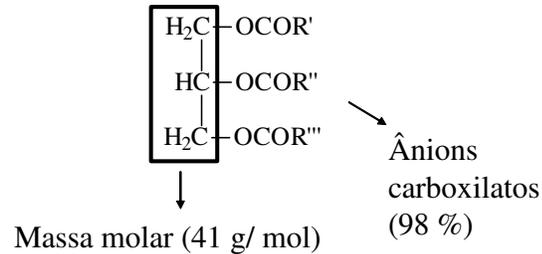


Figura 13: Representação de um triacilglicerídeo e indicação dos ânions carboxilatos.

A massa molar média do óleo de soja pode ser obtida através da Equação 2:

$$\overline{MM}_{óleo} = 3 \times \overline{MM}_{ac.graxo} + 41 \quad (\text{Equação 2})$$

3.2.2. Índice de acidez dos óleos e gorduras⁴⁸

O índice de acidez dos óleos vegetais utilizados neste trabalho foi determinado segundo o método descrito pela norma ASTM D1962-85 e calculado através da Equação 3. Trata-se de um parâmetro que relaciona a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra do óleo.

$$IA = \frac{V \times K}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

* Considerando-se a ligação do triacilglicerídeo, a massa de um átomo de hidrogênio foi descontada da massa do ácido graxo.

IA = índice de acidez

V = volume gasto (L)

K = mg KOH/ mL de solução

m = massa de amostra (g)

Determinou-se a porcentagem de acidez em relação ao ácido oléico através da Equação 4:

$$\%Acidez = 0,503 \times IA \quad (\text{Equação 4})$$

Foram analisados: o óleo de soja, o azeite de dendê, o óleo usado em frituras e a gordura de porco.

3.3. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores desenvolvidos neste trabalho foram os difosfatos ácidos dos metais trivalentes: lantânio, cério, samário, alumínio e ferro.

Preparou-se uma solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto metálico, MCl_3 onde $M = \text{La, Ce, Sm, Al ou Fe}$ (ou partiu-se da reação de um óxido metálico com ácido clorídrico para formação de um sal solúvel em água). Acidificou-se o meio com a adição de ácido clorídrico até $\text{pH} = 1$. Essa solução foi adicionada sobre uma solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de pirofosfato de sódio, $(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ e deixou-se reagir por 2 h à temperatura ambiente e agitação constante. O sólido formado foi filtrado e lavado até o pH da água de lavagem ficar neutro e, em seguida, sêco a temperatura ambiente.

3.4. Caracterização dos catalisadores

3.4.1. Difração de Raios-X

Foram realizadas análises de DRX para os difosfatos ácidos de lantânio, samário, alumínio, ferro e cério, realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK_α a 40 kV, 30 mA e com um monocromador de grafite. A região analisada foi de $2\theta = 1,5$ a 50° em uma velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

3.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

Foram realizadas análises de IV para os difosfatos ácidos de lantânio, samário, alumínio, ferro e cério. 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.

3.4.3. Análise de Área Superficial

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas para os difosfatos ácidos de lantânio, samário, alumínio, ferro e cério, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um aparelho Micrometrics FlowSorb II 2300. As medidas de área superficial específica foram obtidas utilizando o método BET.

3.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de sólidos

Foram realizadas análises de RMN- ^{31}P para os difosfatos ácidos de samário, alumínio, ferro, cério e lantânio. As análises foram realizadas em espectrômetro de RMN Bruker 300 MHz.

As análises de RMN- ^{27}Al foram realizadas para o difosfato ácido de alumínio em um espectrômetro Inova 500, equipado com uma sonda de 4 mm de alta velocidade (Doty Scientific, Inc.), com rotação no ângulo mágico a 13 kHz, sendo os deslocamentos químicos referenciados com uma solução 1 mol L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Utilizou-se frequência de operação de 130,26 MHz; tempo de aquisição de 5 ms; duração do pulso 2,4 μs ($\pi/2$); tempo de relaxação de 0,1 s; largura espectral de 32,2 kHz, sendo adquiridos 2400 transientes. O processamento foi realizado utilizando uma função exponencial com largura de linha de 1 Hz⁴⁹.

3.4.5. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para os difosfatos ácidos de lantânio, samário, alumínio, ferro e cério. Essas análises foram realizadas em atmosfera

oxidante em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5. Transesterificação dos óleos vegetais

3.5.1. Procedimento geral

Utilizou-se um reator Parr[®] de aço inoxidável com capacidade de 250 mL, equipado com um agitador mecânico, um termopar e um manômetro.

Adicionaram-se ao reator o óleo vegetal, o álcool e o catalisador difosfato ácido de metal trivalente. Manteve-se a reação sob agitação constante de, aproximadamente, 580 rpm, sob temperatura, tempo reacional e pressão adequados.

O produto formado foi filtrado a vácuo e decantado até que toda glicerina se separasse dos ésteres formados. Em seguida, em um evaporador rotativo, separou-se o excesso de álcool e os ésteres foram isolados. Não foi realizada nenhuma etapa de lavagem dos produtos.

Para quantificar a conversão em ésteres foram realizadas análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio⁵⁰. Em um tubo de ressonância magnética, colocou-se uma pequena quantidade do produto (10 – 20 mg) e clorofórmio deuterado como solvente. Utilizou-se um espectrômetro VARIAN modelo GEMINI 2000 (300 MHz). Os espectros foram processados através dos softwares ACD/Lab versão 4.0 e Mestre C e avaliados conforme as integrações dos sinais correspondentes ao óleo e aos ésteres metílicos ou etílicos (Anexo 1).

3.5.2. Estudo das melhores condições reacionais

A transesterificação do óleo de soja foi realizada, inicialmente, com o catalisador difosfato ácido de lantânio e os seguintes parâmetros reacionais foram avaliados* :

- Temperatura: 100, 120, 145, 175 $^{\circ}\text{C}$;
- Razão molar de óleo/ álcool: 1:6; 1:9; 1:12; 1:64;
- Quantidade de catalisador (% em massa em relação à massa de óleo utilizada): 1; 2,5; 5 e 10 %;

* Todas as reações foram realizadas em triplicata.

- Tempo reacional: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 e 18 h.
- Álcool: metanol, etanol anidro, etanol 95 %, mistura binária etanol:água (80:20 %).

3.5.3. Reação consecutiva dos ésteres formados

A fim de aumentar a conversão em ésteres alquílicos em uma reação de transesterificação, realizou-se uma segunda reação do produto formado. Para isso, realizou-se uma primeira reação, e em seguida, lavou-se o reator para que todo sólido residual fosse eliminado e o produto pudesse ser submetido a uma segunda reação com as mesmas quantidades de álcool e catalisador utilizados na primeira reação.

3.5.4. Reações com outros substratos graxos

Para a reação de esterificação, utilizou-se o ácido oléico como substrato. A reação de transesterificação foi realizada com o óleo usado em fritura, azeite de dendê e gordura de porco. Foram utilizados o difosfato ácido de lantânio e o álcool metílico nessas reações, numa razão molar material graxo:metanol de 1:12, massa de catalisador em 5 % da massa do material graxo e 2 h reacionais a 175 °C. Após o término deste período, os produtos foram isolados e analisados conforme o item 3.5.1.

3.6. Reciclagem dos catalisadores

Após uma reação, os produtos formados foram retirados do reator e os catalisadores foram filtrados. Sem realizar nenhum tratamento prévio, os sólidos recuperados foram retornados ao reator juntamente com novas quantidades de reagentes para uma segunda reação. Esse procedimento foi realizado para 5 reações consecutivas. Os catalisadores reciclados foram os difosfatos ácidos de lantânio e alumínio e os álcoois utilizados foram metanol e etanol (anidro e etanol 95 %).

3.7. Teste de lixiviação⁵¹

Foi realizada uma reação de 2 h a 175 °C dividida em 2 etapas:

Etapa (I): *30 min.* Adicionaram-se no reator 16,0 g de óleo de soja, 7,0 g de álcool metílico e 0,8 g do catalisador a base de lantânio (5 % em relação à massa de óleo). Após 30 min, o catalisador foi retirado do reator.

Etapa (II): *90 min.* Na ausência do catalisador, os produtos obtidos na etapa (I) foram submetidos a uma nova reação por mais 90 min.

Os produtos obtidos após os tempos reacionais de 30, 60 e 120 min foram quantificados por RMN-¹H⁵⁰.

Em paralelo, foram realizadas 2 reações diretas de 2 h: uma com catalisador e a outra sem a presença do mesmo (branco), nas mesmas condições reacionais apresentadas para o teste de lixiviação.

3.8. Caracterização dos catalisadores usados

Os catalisadores a base de lantânio e alumínio, recuperados após uma reação de transesterificação de óleo de soja, foram lavados com água destilada, álcool etílico e hexano e foram analisados por difração de raios-X (conforme item 3.4.1) e por análise elementar, utilizando um equipamento Perkin-Elmer series II CHN S/O modelo 2400. O catalisador a base de alumínio foi, ainda, analisado por RMN-²⁷Al e TG (conforme itens 3.4.4 e 3.4.5).

3.9. Análise do glicerol

A fase glicerínica obtida das reações de transesterificação do óleo de soja foi analisada através de RMN-³¹P (conforme item 3.4.4), análise elementar (conforme item 3.8) e fluorescência de Raios-X, utilizando um espectrômetro de Raios-X Shimadzu EDX-700.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi utilizado sempre o mesmo procedimento para sintetizar todos os catalisadores apresentados neste trabalho. A síntese dos difosfatos ácidos de metais trivalentes é simples e os reagentes envolvidos são baratos. Podem ser utilizados reagentes de pureza industrial, como a solução aquosa de óxido de lantânio 40 % fornecida pela INB, por exemplo, e o pirofosfato de sódio que pode ser adquirido por R\$ 3,80/ kg na Resimapi - Produtos Químicos Ltda. Além disso, os sais dos metais trivalentes, principalmente os de alumínio e ferro, são baratos e podem ser facilmente obtidos. Um exemplo é a possibilidade de usar óxidos ou hidróxidos de alumínio, entre eles a Boehmita, que pode ser adquirida por menos de US\$ 3,00/ kg.

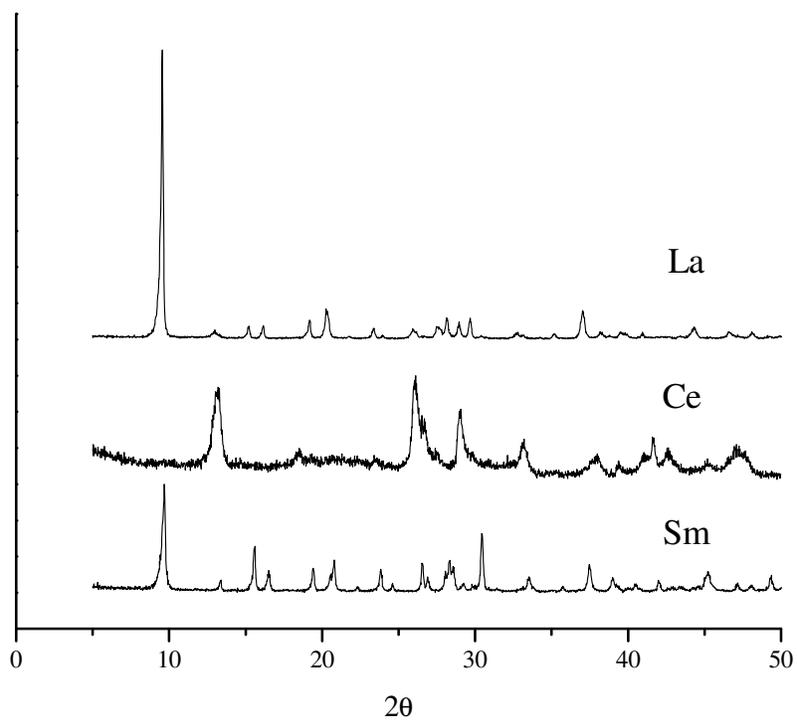
4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Difração de Raios-X

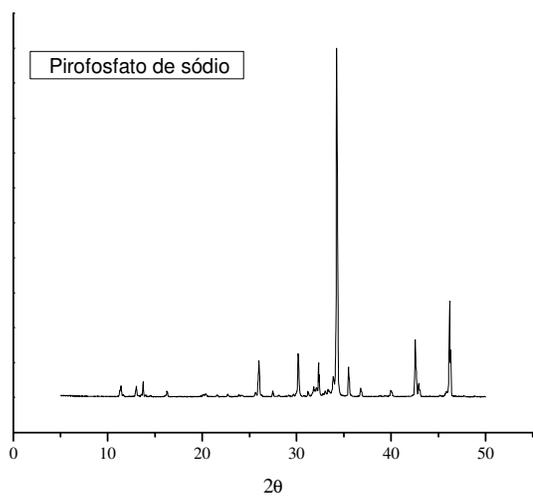
De acordo com os difratogramas de Raios-X, pode-se verificar a cristalinidade dos difosfatos ácidos de lantânio, cério e samário (Figura 13a).

Existem dois tipos de formas estruturais para esses compostos de terras-raras: do La ao Sm, os difosfatos apresentam uma simetria ortorrômbica, e do Sm ao Yb, uma simetria triclínica, sendo o composto de samário estável nas duas formas⁵².

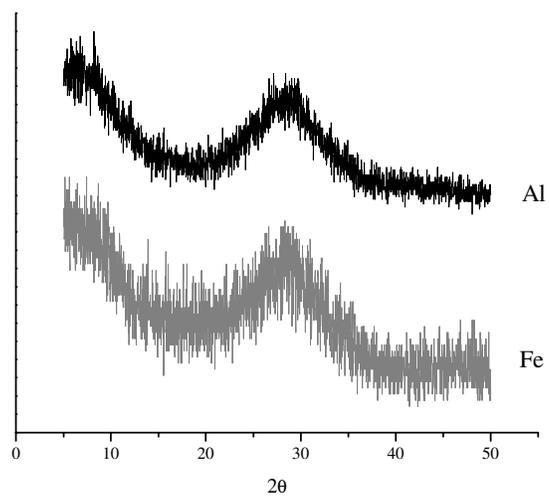
Comparando o difratograma do composto feito à base de lantânio com o apresentado por Moussa *et al.*⁵² para o composto de fórmula molecular $\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 14a), verifica-se que os difratogramas são muito semelhantes. Desta maneira, pode-se afirmar que a estrutura do catalisador de lantânio é a mesma identificada por Moussa *et al.*⁵², sendo, portanto, ortorrômbica.



(a)



(b)



(c)

Figura 13: Difratoogramas de Raios-X: (a) difosfatos ácidos de samário, cério e lantânio; (b) pirofosfato de sódio; (c) difosfatos ácidos de ferro e alumínio. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

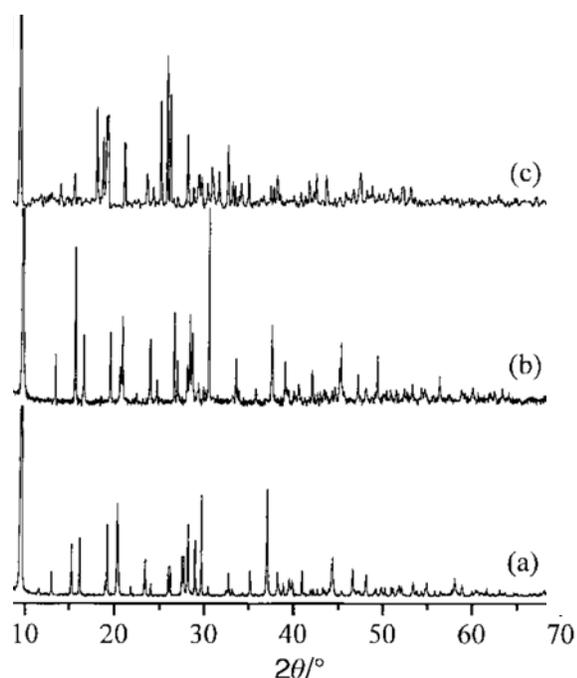


Figura 14: Difratoogramas de Raios-X de: (a) $\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico; (b) $\text{SmHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico; (c) $\text{SmHP}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ triclínico.⁵²

Para o composto de samário, são possíveis duas formas estruturais: ortorrômbica ou triclínica, dependendo das concentrações de reagentes utilizadas⁵². Comparado aos difratogramas apresentados na Figura 14 (b) e (c) para o difosfato ácido de samário⁵² verifica-se que o catalisador a base de samário sintetizado neste estudo possui estrutura ortorrômbica, já que é semelhante ao composto (b) apresentado nesta figura.

O composto de cério possui estrutura cristalina, de acordo com as reflexões do difratograma apresentado na Figura 13 (a). No entanto, não foram observados os sinais referentes aos difosfatos ácidos de terras-raras reportados por Moussa *et al.*⁵²; assim, este composto não pode ser caracterizado por nenhuma das duas fases (ortorrômbica ou triclínica).

A ausência de reflexões nos difratogramas dos difosfatos ácidos de ferro e alumínio indicaram que esses compostos são de natureza amorfa, como mostra a Figura 13 (c).

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos catalisadores encontram-se dispostos na Figura 15. De acordo com os estudos realizados por Moussa *et al.*⁵² as bandas localizadas na região de 3700 - 3100 cm^{-1} e de 1750 - 1500 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de OH/ H_2O e as bandas abaixo de 1300 cm^{-1} seriam referentes às vibrações dos grupos difosfatos.

Como pode ser observado, os catalisadores a base de ferro, alumínio e cério apresentaram bandas mais alargadas.

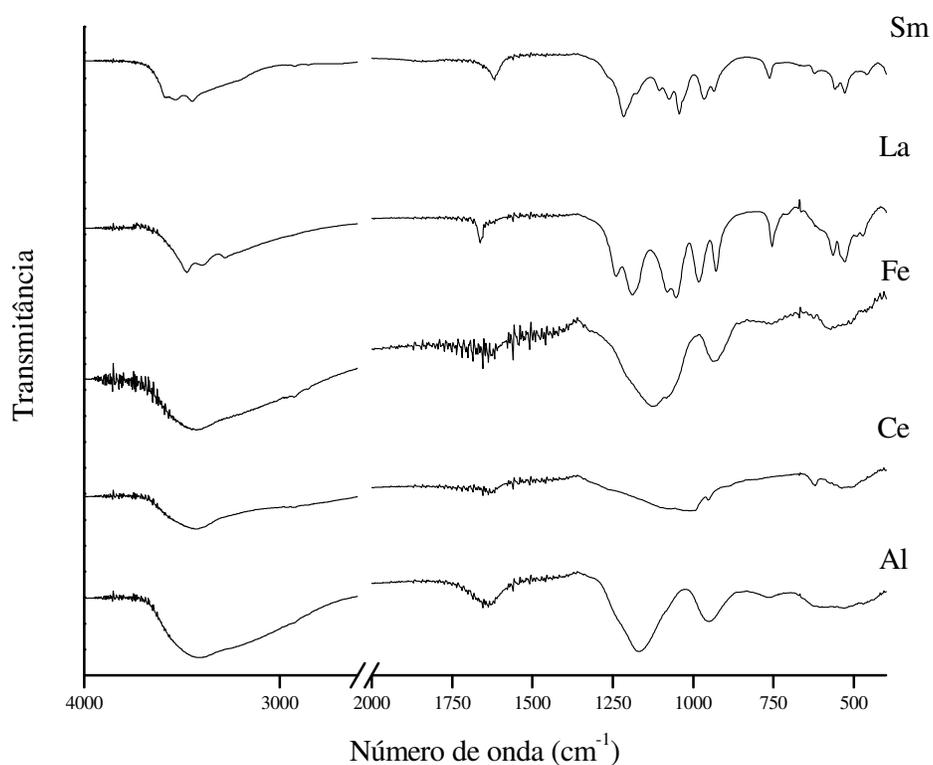


Figura 15: Espectros na região do infravermelho dos catalisadores difosfatos ácidos de samário, lantânio, ferro, cério e alumínio.

Nos espectros dos compostos de lantânio e samário, existem duas bandas intensas a 1200 - 1100 cm^{-1} e 1100 - 1050 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas do grupo PO_3 do fósforo tetraédrico, respectivamente⁵².

Bandas observadas em torno de 950 e 750 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos POP, confirmando a presença de grupos difosfatos

nesses compostos⁵². Para o composto de cério, observou-se um sinal em 615 cm^{-1} que pode representar o grupo POP, porém, não se sabe o que poderia ter causado tal deslocamento desta banda.

Em torno de 500 cm^{-1} , apresentam-se bandas correspondentes aos modos vibracionais do difosfato e à interação entre os metais. No caso do composto de lantânio, esta região representa a coordenação octaédrica desse metal de terra-rara⁵².

4.1.3. Análise de Área Superficial

As isotermas obtidas pelas análises de ASAP identificaram todos os compostos difosfatos ácidos deste trabalho como sólidos não-porosos, por tratarem-se de isotermas do tipo II (Anexo 2).

As áreas superficiais foram calculadas pelo método da BET e estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4: Áreas superficiais dos difosfatos ácidos de metais trivalentes.

Difosfato ácido de metal trivalente	Área Superficial (m^2/g)
Cério	13,3
Lantânio	10,4
Samário	11,2
Alumínio	19,5
Ferro	75,6

4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de sólidos

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo para os catalisadores a base de samário, cério e alumínio, respectivamente. Observou-se que o espectro de samário (Figura 16) apresentou um pico mais intenso na região de -5 ppm e 6 picos laterais.

Utilizando o ácido fosfórico como referência e sabendo-se que o mesmo apresenta um pico característico a zero ppm, acredita-se que o pico observado no espectro do composto de samário, a -5 ppm , seja de grupos difosfatos ácidos. Os picos estão bem definidos e não se encontram alargados, provavelmente devido à cristalinidade deste sólido e suas propriedades diamagnéticas.

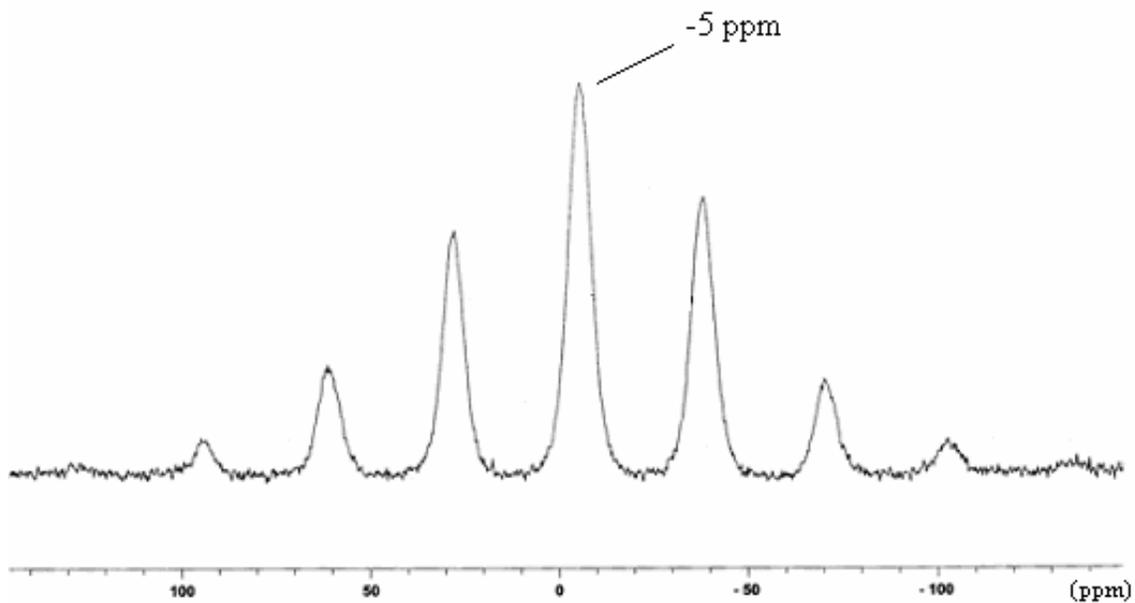


Figura 16: Espectro de RMN-³¹P do difosfato ácido de samário (III).

O espectro do composto de lantânio apresentou picos em deslocamentos químicos de -4 e -16 ppm, representando duas formas distintas para o fósforo, sendo, provavelmente, a primeira referente ao difosfato ácido e a segunda ao fosfato tetraédrico. Da mesma forma como para o samário, os picos foram bem definidos e picos laterais foram observados (Figura 17).

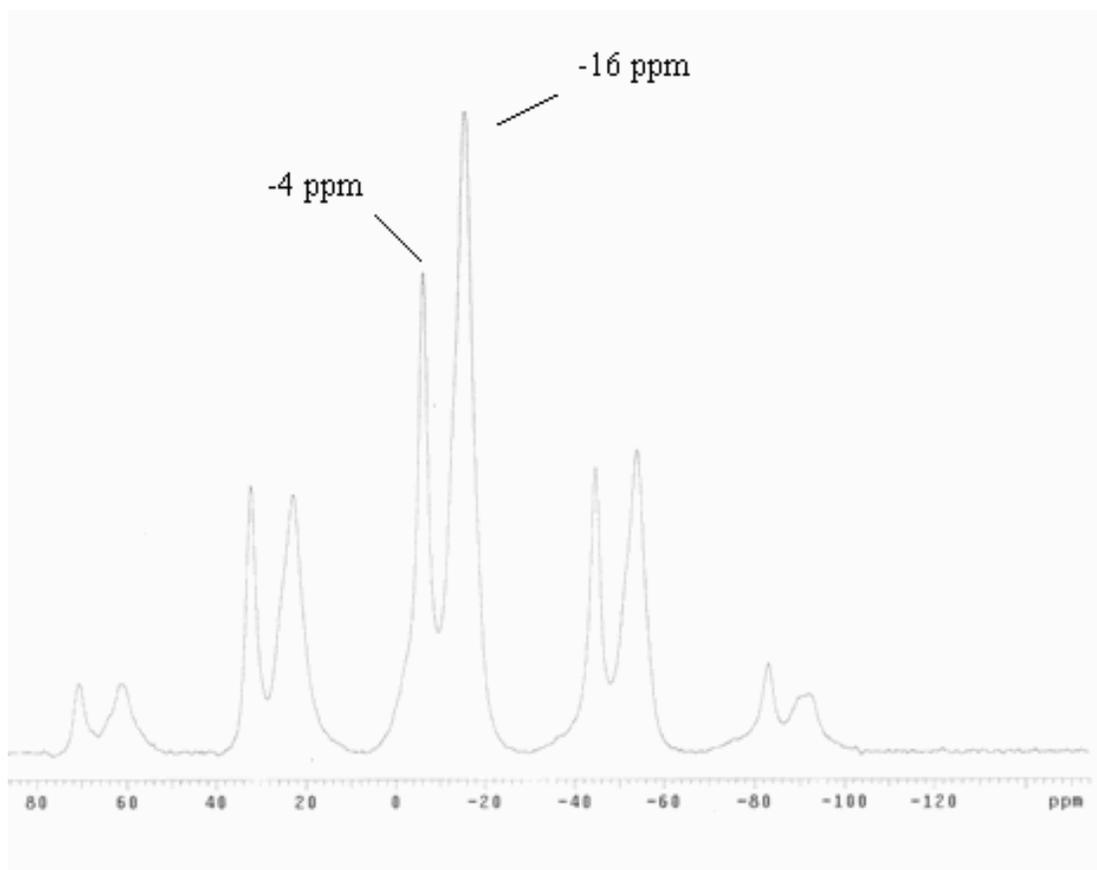


Figura 17: Espectro de RMN-³¹P do difosfato ácido de lantânio (III).

Os espectros de compostos paramagnéticos possuem a característica de serem mais alargados, não sendo possível identificá-los corretamente. Este efeito foi observado no espectro do composto de ferro. Neste caso, o alargamento foi tão intenso que nenhum sinal pôde ser observado. Isso é uma característica própria de sais de ferro, podendo ser explicado pelo efeito de relaxação.

No espectro do composto de cério (Figura 18) observou-se um pico a -3 ppm, confirmando a presença do difosfato ácido, já que o sinal é próximo a 0 ppm. Devido ao alargamento desse sinal, mesmo que não tão intenso quanto ao do ferro, não foi possível que outros picos, provavelmente existentes nessa mesma região, pudessem ser identificados.

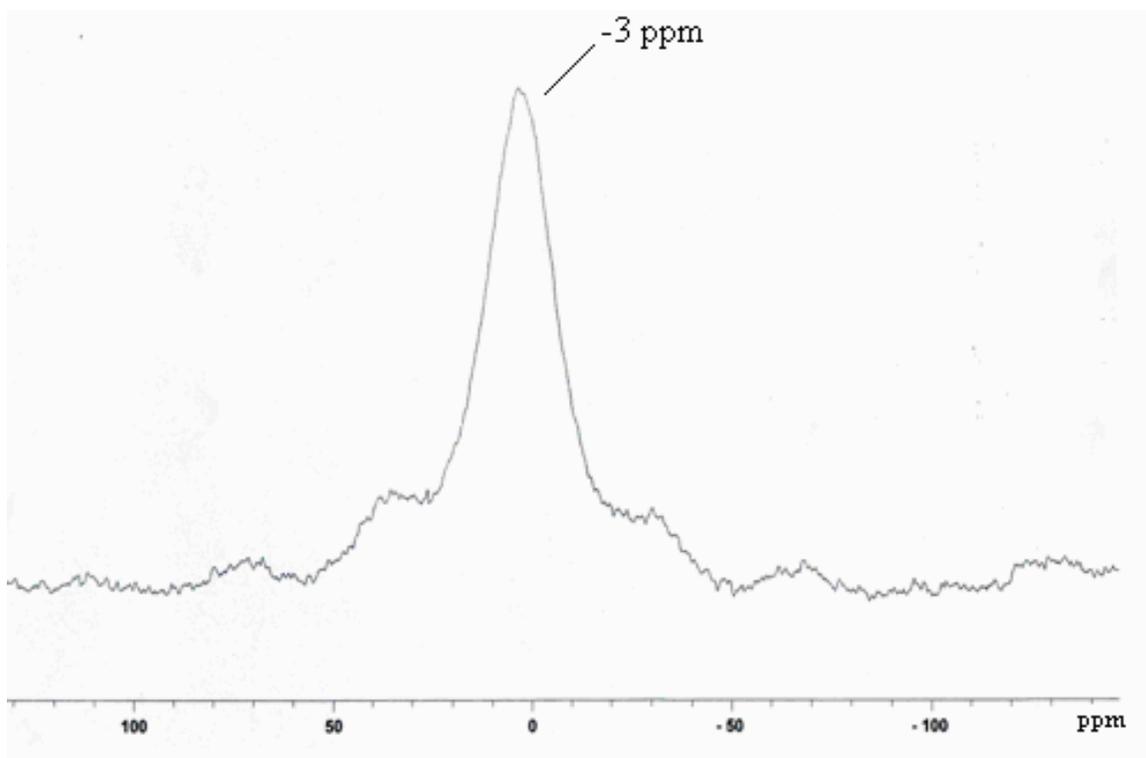


Figura 18: Espectro de RMN-³¹P do difosfato ácido de cério (III).

No espectro do composto de alumínio (Figura 19) observou-se um pico a -25 ppm e picos laterais. É provável que existam dois ou mais picos juntos nessa região de -25 ppm, representando mais de um tipo de fósforo, e picos mais próximos a 0 ppm, característicos do grupo difosfato ácido. Porém, o alargamento do sinal impossibilita que isso seja claramente observado.

Uma possível razão para esse alargamento pode estar relacionada com a propriedade amorfa desse sólido, que faz com que os picos não sejam tão bem definidos quanto os de compostos cristalinos, como é o caso do catalisador a base de samário.

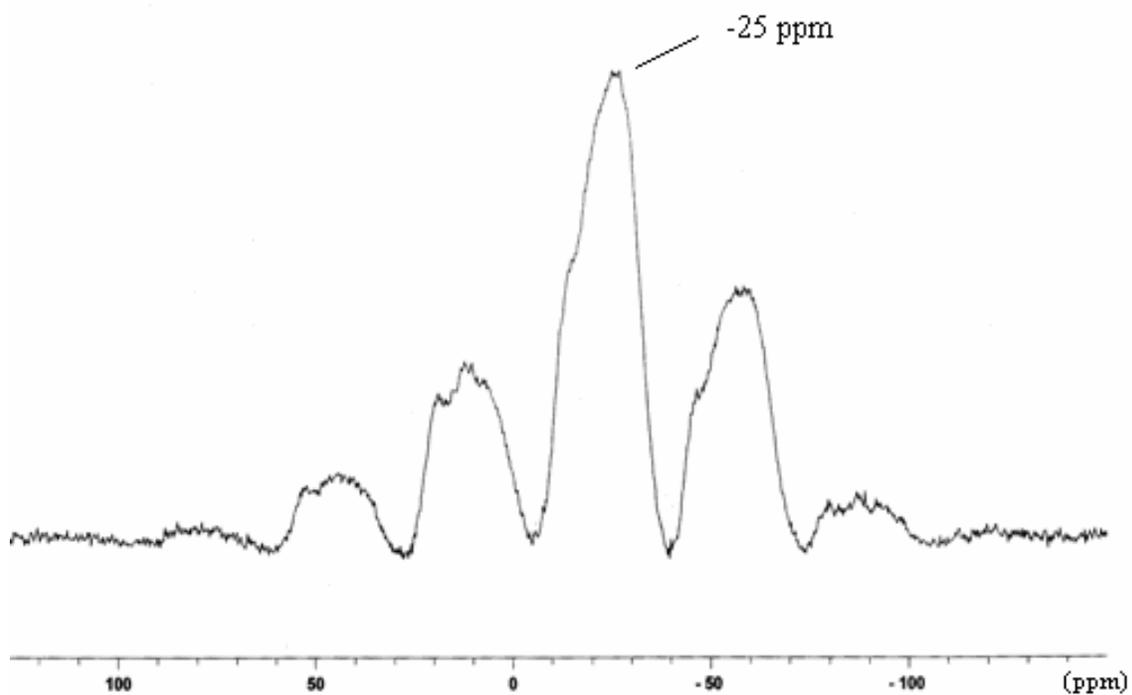


Figura 19: Espectro de RMN-³¹P do difosfato ácido de alumínio (III).

O composto de alumínio foi também analisado por RMN-²⁷Al (Figura 20), cujo espectro apresentou sinais na região de 35 e -12 ppm, correspondendo aos átomos de alumínio tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Isso explicaria o fato de existir mais de um tipo de fósforo para este composto, como citado anteriormente.

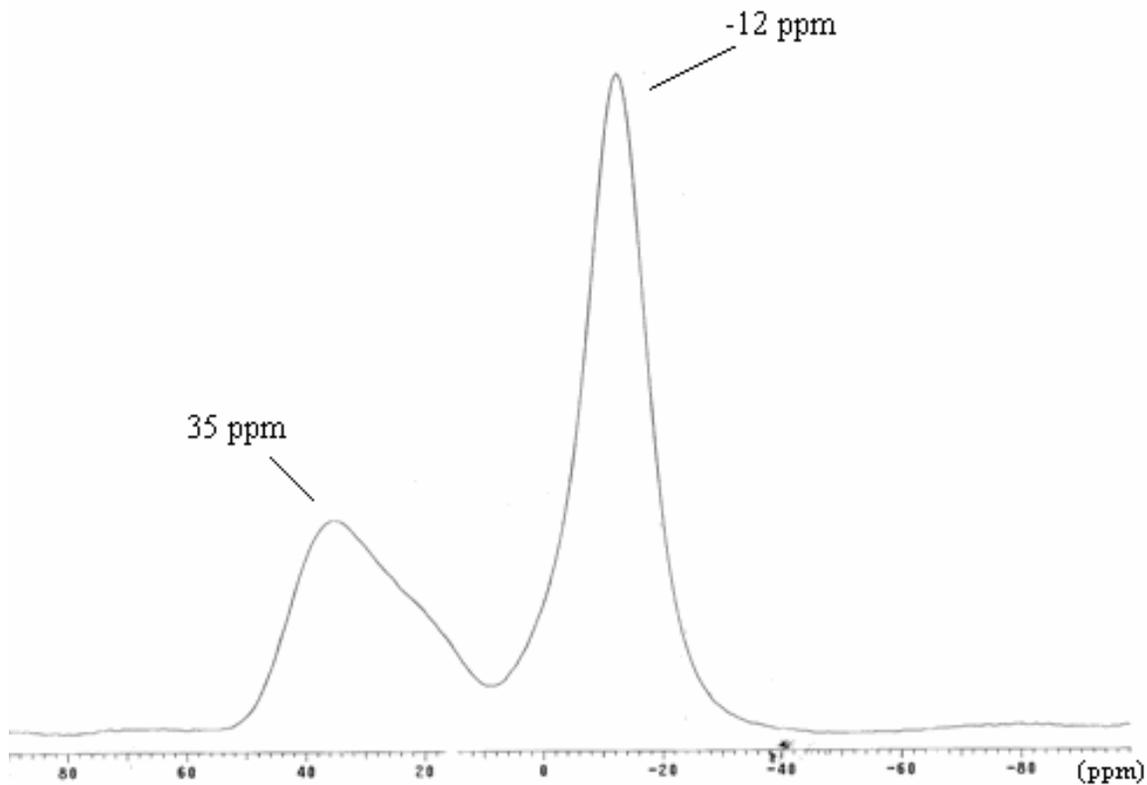


Figura 20: Espectro de RMN-²⁷Al do difosfato ácido de alumínio (III).

4.1.5. Análise Termogravimétrica

As curvas de análise termogravimétrica estão apresentadas nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 para os catalisadores a base de lantânio, cério, samário, ferro e alumínio, respectivamente.

De acordo com Moussa *et al.*⁵², a perda de água estrutural dos sais de lantanídeos ocorre em dois estágios: primeiro, duas moléculas de água são perdidas a, aproximadamente, 100 °C, e a outra a, aproximadamente, 200 °C. A eliminação do grupo OH ocorre no intervalo de 200 a 600 °C. Isto pôde ser observado para os compostos de lantânio, cério e samário, que apresentaram as três curvas com diferentes perdas de massa nessas faixas de temperatura.

O composto de lantânio apresentou perdas de 8,9; 4,1 e 1,1 % em, aproximadamente 100, 150 - 200 e 210 - 550 °C, respectivamente. O composto de cério apresentou perdas de 4,8; 5,1 e 1,6 % em, aproximadamente 40 - 100, 150 - 200 e 200 -

480 °C, respectivamente, e o composto de samário de 10,0; 4,5 e 0,8 % em 100, 140 - 230 e 230 - 500 °C, respectivamente.

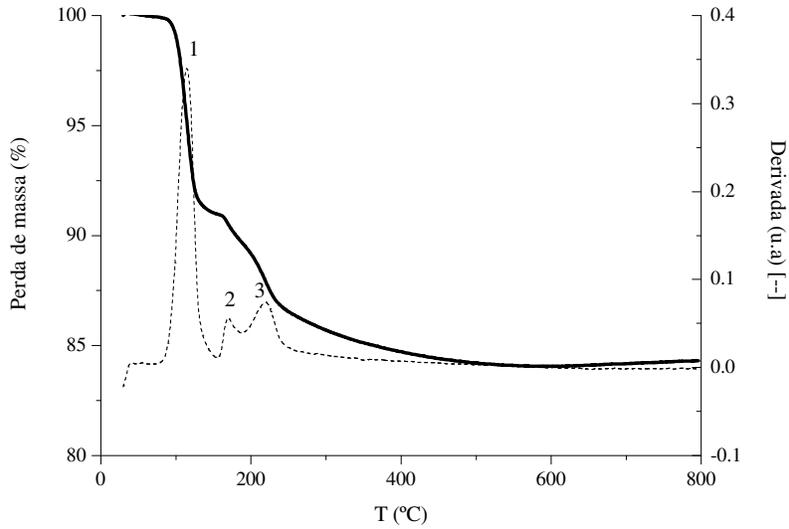


Figura 21: Termograma do difosfato ácido de lantânio (III).

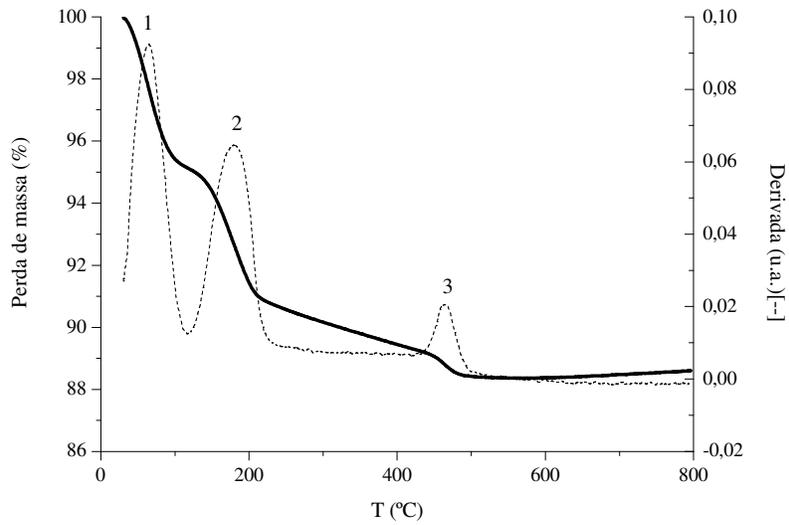


Figura 22: Termograma do difosfato ácido de cério (III).

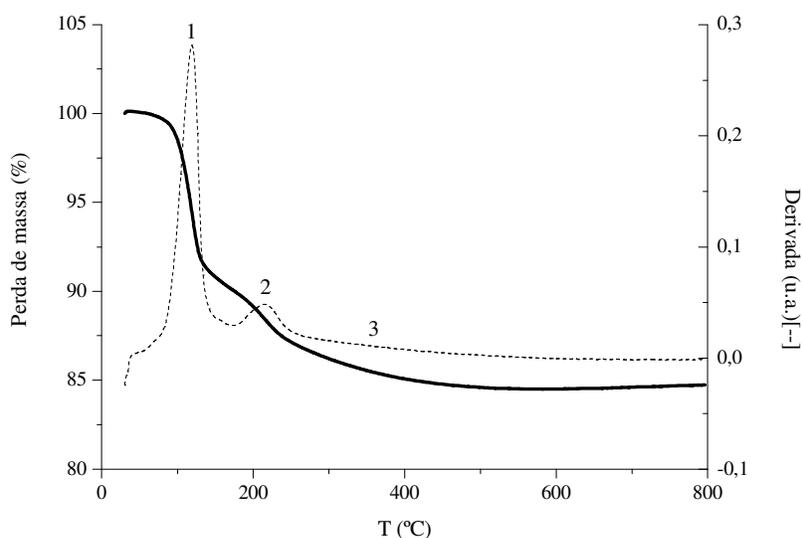


Figura 23: Termograma do difosfato ácido de samário (III).

Os compostos de ferro e alumínio (Figuras 24 e 25) apresentaram uma única curva num intervalo de 50 a 200 °C, referente às perdas de água estrutural, e uma pequena inclinação de 200 a 600 °C, referente à perda de OH. Isto pode estar associado à propriedade amorfa destes dois compostos. As perdas de massa foram de 25,3 e 0,4 % para o composto de ferro, e de 12,0 e 1,0 % para o composto de alumínio.

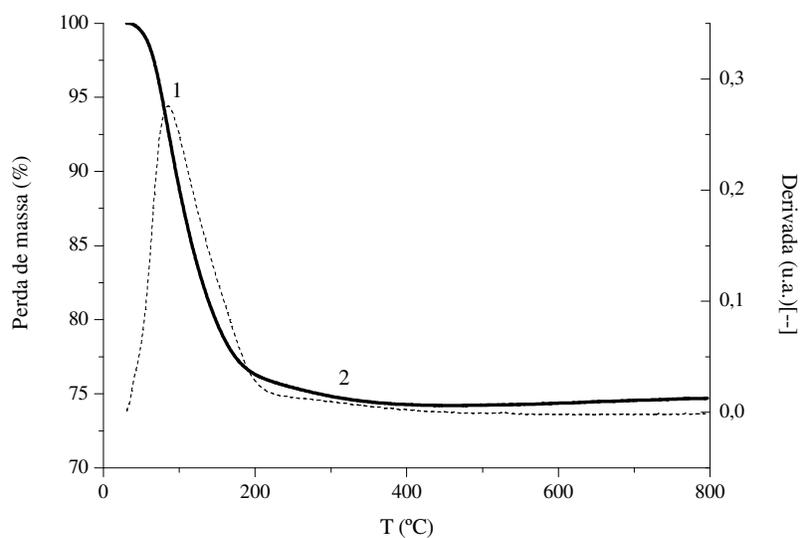


Figura 24: Termograma do difosfato ácido de ferro (III).

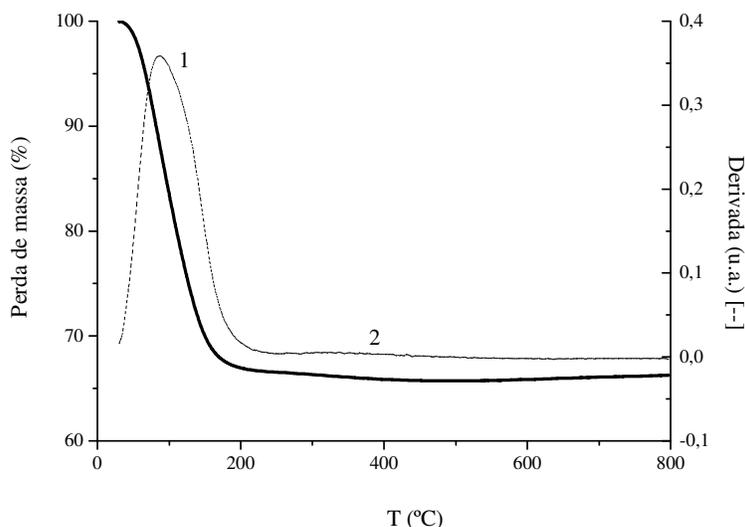


Figura 25: Termograma do difosfato ácido de alumínio (III).

4.2. Transesterificação de óleos vegetais

No início deste trabalho, as reações de metanólise do óleo de soja foram realizadas com o catalisador de lantânio a 70 °C em um balão de três bocas equipado com um condensador de refluxo; porém, o produto desejado não foi detectado.

Desta forma, as reações passaram a ser realizadas em autoclave sob condições reacionais mais drásticas: 18 h reacionais a 145 °C, 65 bar de nitrogênio, razão molar óleo:metanol de 1:64 e 10 % (m/m) de catalisador, nas quais uma conversão em ésteres de 89 % foi obtido.

Havia, no entanto, a necessidade de se realizar um estudo das melhores condições reacionais para que o processo de produção de biodiesel com os difosfatos ácidos de metais trivalentes pudesse ser economicamente viável. Assim, todos os parâmetros foram variados: temperatura, pressão adicionada, razão molar de reagentes, quantidade de catalisador e tempo reacional.

4.2.1. Estudo das melhores condições reacionais

4.2.1.1. Metanólise

Para facilitar o estudo, realizaram-se, primeiramente, as reações de metanólise, devido à maior facilidade da separação do glicerol e dos ésteres e à maior simplicidade na quantificação por RMN – ^1H frente à etanólise. O catalisador difosfato ácido de lantânio (que foi o primeiro a ser sintetizado) e a massa de óleo de soja* foram mantidos durante todo o estudo das condições reacionais do processo.

Os primeiros ensaios foram realizados sob atmosfera inerte e pressão adicional de nitrogênio de 65 bar, obtendo-se uma conversão de 88 %. No entanto, ao realizar-se uma reação sem adicionar pressão ao reator, a conversão em ésteres foi de 90 %, verificando que o uso de pressão adicional não apresentava nenhuma vantagem sobre a conversão dos ésteres, além de encarecer os custos do processo.

Desta forma, passou-se a realizar todas as reações de transesterificação sem pressão adicional, considerando-se apenas a pressão endógena, ou seja, a pressão interna formada com o aumento da temperatura.

Para manter a conversão da reação elevada, foi necessária uma elevação da temperatura de 145 a 175 °C. Esse aumento permitiu que o tempo reacional pudesse ser diminuído de 18 para 2 h, conforme mostra a Figura 26.

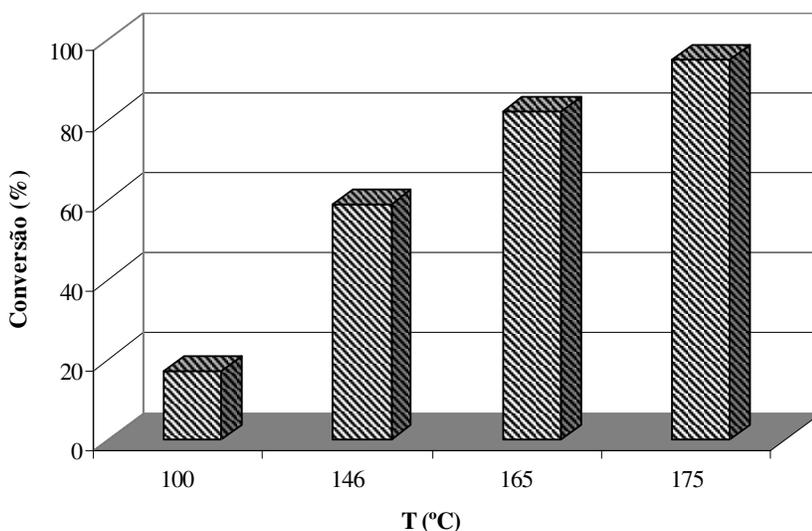


Figura 26: Conversão em ésteres metílicos em função da temperatura. Condições reacionais: 2 h, razão molar óleo:metanol 1:64 e 10 % (m/m) de catalisador de lantânio e pressão endógena.

* A massa molar média calculada para o óleo de soja foi de $875,3 \text{ g mol}^{-1}$.

Assim, a temperatura de 175 °C passou a ser utilizada. Nesta condição, o tempo reacional de 2 h mostrou-se suficiente para que a reação atingisse conversões de óleo em ésteres superiores a 95 % (Figura 27).

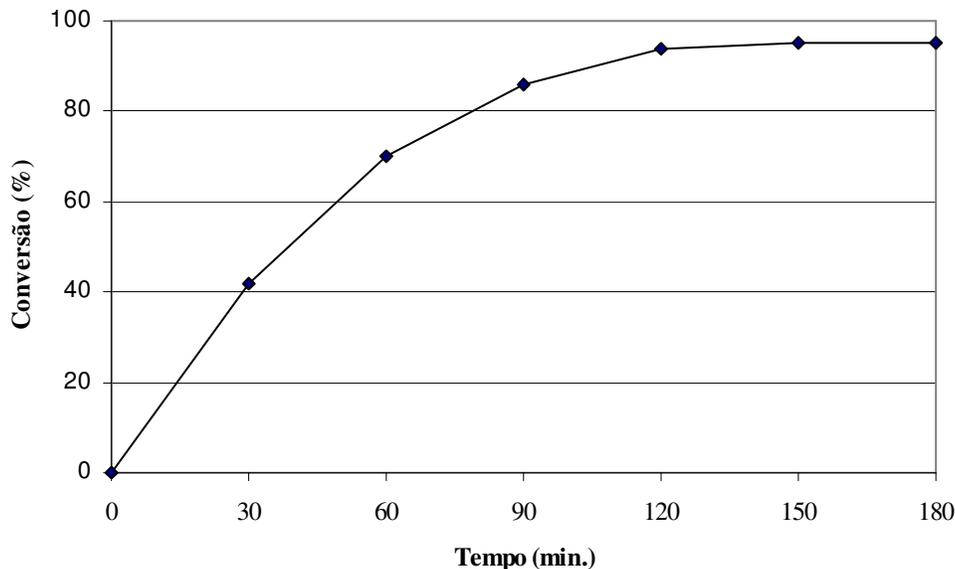


Figura 27: Conversão em ésteres metílicos em função do tempo. Condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador de lantânio.

O monitoramento do tempo reacional foi realizado em intervalos de 30 min, sendo que o tempo de reação foi considerado iniciado apenas quando o reator atingia a temperatura desejada (175 °C).

As primeiras reações foram realizadas com um excesso de álcool numa razão molar de 1:64 (óleo:álcool metílico). Verificou-se, no entanto, que nessas condições a separação do glicerol era dificultada devido ao aumento de sua solubilidade. Com uma razão molar de 1:12, a conversão em ésteres não variou significativamente, porém, a possibilidade de usar menos álcool tornou o processo mais viável economicamente. Além disso, o glicerol pôde ser facilmente separado dos ésteres formados.

Com uma razão molar de 1:6, verificou-se que o produto da reação ficava muito escuro e as conversões em ésteres eram inferiores aos encontrados nas condições anteriores (Figura 28).

Desta forma, a razão molar 1:12 óleo:metanol passou a ser utilizada nas reações seguintes.

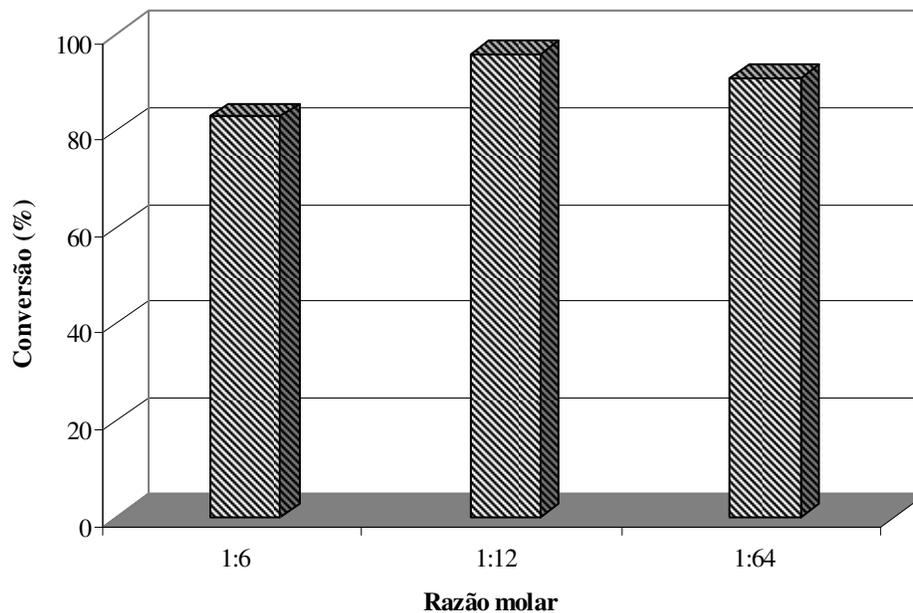


Figura 28: Conversão em ésteres metílicos em função da razão molar óleo:metanol. Condições reacionais: 175 °C, 2 h e 10 % (m/m) de catalisador de lantânio, pressão endógena.

Inicialmente, era utilizada uma massa de catalisador de 10 % da massa do óleo vegetal, porém, ao diminuir essa quantidade pela metade, observou-se que os resultados foram semelhantes, como mostra Figura 29.

As conversões obtidas ficaram abaixo de 90 % quando massas de catalisador de 2,5 e 1 % da massa do óleo vegetal foram usadas. Com 5 %, as conversões em ésteres obtidas foram superiores a 95 % e, por isso, essa condição reacional foi mantida constante durante as demais reações de transesterificação.

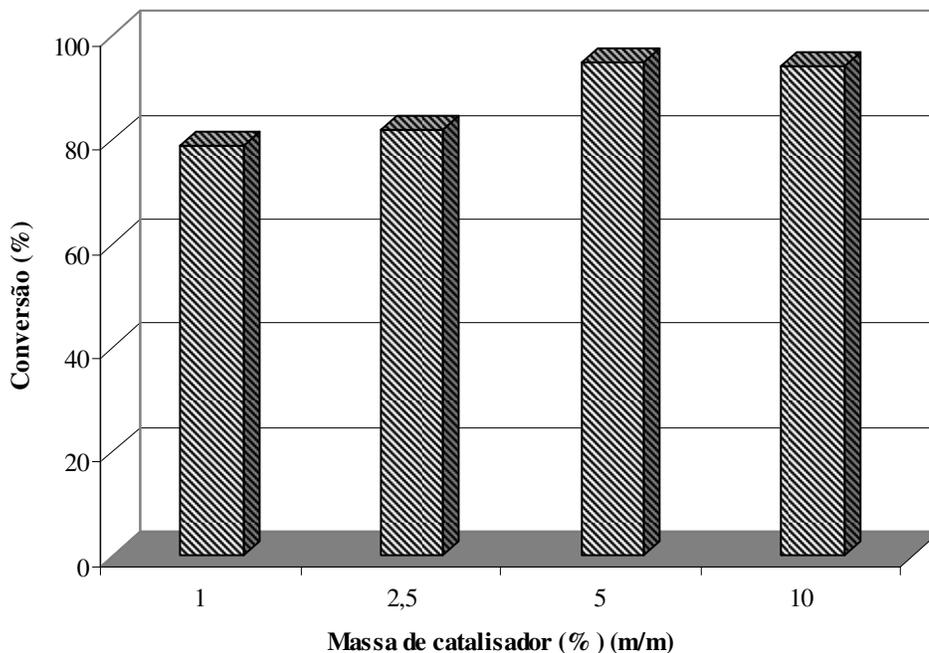


Figura 29: Conversão em ésteres metílicos em função da massa de catalisador de lantânio (m/m) em relação à massa do óleo de soja. Condições reacionais: 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, pressão endógena.

De acordo com esses resultados, foram mantidas as seguintes condições para as reações de metanólise do óleo de soja: 2 h de reação, a 175 °C, razão molar óleo:metanol 1:12, massa de catalisador 5 % em relação à massa do óleo e sem pressão adicional (apenas pressão endógena)*.

Para a etanólise do óleo de soja, verificou-se que o tempo de 1,5 h e a razão molar de óleo:etanol de 1:9 eram suficientes para garantir conversões em ésteres superiores a 95 %. Além disso, os testes com álcool etílico hidratado, sob essas mesmas condições, resultaram em conversões superiores a 95 %, para os catalisadores de alumínio e lantânio, admitindo-se estas condições para a etanólise.

Os demais catalisadores foram utilizados nas metanólises e etanólises do óleo de soja, e as conversões obtidas foram apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Conversões em ésteres nas metanólises e etanólises do óleo de soja.

* Nestas condições reacionais, a pressão interna foi de, aproximadamente, 7 bar.

Catalisador difosfato ácido de metal	Metanol^a (%)	Etanol anidro^b (%)	Etanol 95 %^b (%)
Lantânio	96	97	95
Cério	93	92	91
Samário	78	80	81
Alumínio	96	98	96
Ferro	88	86	84

Condições reacionais: (a) 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador; (b) 175 °C, 1,5 h, razão molar óleo:etanol 1:9, 5 % (m/m) de catalisador.

Observou-se que os catalisadores difosfatos ácidos de lantânio, alumínio e cério apresentaram as melhores conversões em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos.

Cabe dizer que os testes realizados com o catalisador de alumínio na presença de 20 % de água apresentaram altas conversões em ésteres, superiores a 90 %. Isso demonstra que os catalisadores não perdem suas atividades catalíticas na presença de água, como a maioria dos catalisadores heterogêneos ácidos descritos na literatura.

Desta maneira, tem-se o uso de etanol hidratado como uma possibilidade viável para este processo, o que o torna mais atrativo economicamente e o diferencia de vários processos de produção de biodiesel existentes via catálise ácida. Além de apresentarem altas conversões em ésteres, o processo de separação das fases éster metílico ou etílico:glicerol mostrou-se trivial, devido a simples retirada dos catalisadores sólidos através de filtração.

4.2.1.2. Reações consecutivas dos ésteres formados

Como se trata de reação de equilíbrio, para obter-se uma maior conversão de triacilglicerídeos em ésteres alquílicos é necessário que se realize mais de uma reação. Por este motivo, foram realizadas reações em dois ciclos dos produtos formados, ou seja, duas reações de transesterificação consecutivas, obtendo-se assim, altas conversões de óleo de soja em ésteres alquílicos.

Os resultados destas reações foram apresentados na Figura 30.

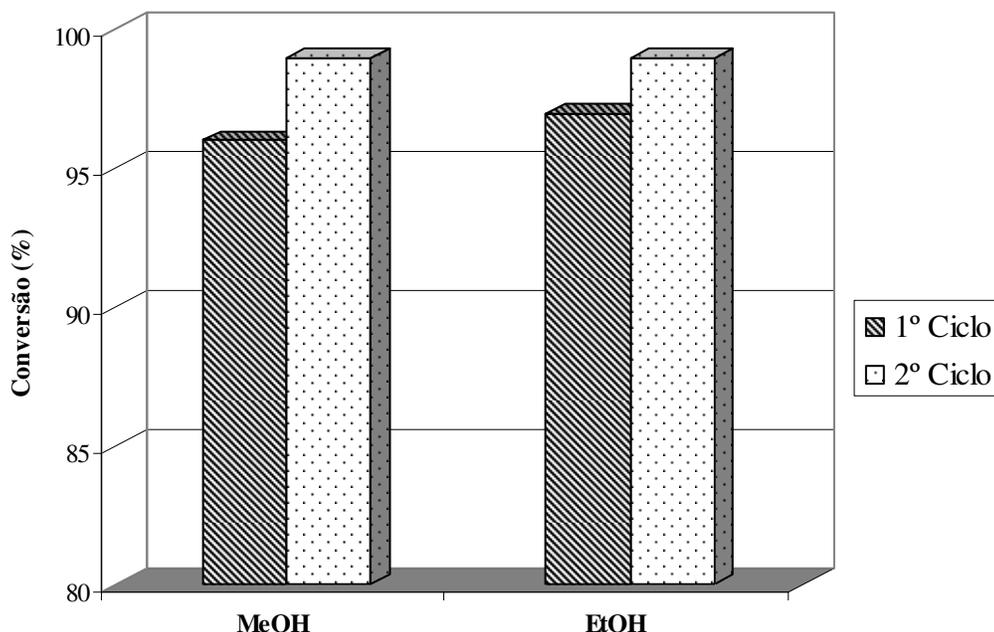


Figura 30: Conversões das metanólises e etanólises consecutivas do óleo de soja com catalisador difosfato ácido de lantânio. Condições reacionais: (metanólise) 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador; (etanólise) 175 °C, 1,5 h, razão molar óleo:etanol 1:9, 5 % (m/m) de catalisador.

Conforme esperado, as conversões em ésteres após uma nova reação dos produtos foram superiores a 98 % tanto na metanólise quanto na etanólise.

4.2.1.3. Reações com outros substratos graxos

As condições previamente estudadas das reações de transesterificação do óleo de soja foram utilizadas na esterificação do ácido oléico com álcool metílico e etílico e catalisador à base de lantânio. As conversões em ésteres obtidas utilizando-se os álcoois metílico e etílico foram de 96 e 97 %, respectivamente, demonstrando a eficiência desses catalisadores nas reações de esterificação.

Pode-se dizer que os catalisadores difosfatos ácidos de metais trivalentes são ativos tanto na transesterificação dos triacilglicerídeos como na esterificação dos ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras. Desta forma, óleos com elevados índices de acidez podem ser utilizados neste processo, como, por exemplo, óleos usados em fritura,

gorduras animais e tantos outros óleos provindos, principalmente, do Norte e Nordeste do país, como é o caso do azeite de dendê.

A tabela 6 apresenta os valores de índices de acidez de alguns desses óleos.

Tabela 6: Índice de acidez de alguns óleos e gorduras e porcentagem de acidez em ácido oléico.

Óleo	Índice de acidez (mg KOH/ g de óleo)	% Acidez (m/m)
Soja refinado	0,086	0,04
Fritura	1,840	0,93
Gordura de porco	5,470	2,75
Dendê	5,570	2,80

Foram realizadas reações de transesterificação dos materiais graxos apresentados na Tabela 6, utilizando-se álcool metílico e catalisador difosfato ácido de lantânio.

Apesar dos altos índices de acidez apresentados por esses materiais frente ao óleo de soja, esperavam-se melhores conversões de metanólise, já que tais catalisadores mostraram-se altamente ativos nas reações de transesterificação dos óleos vegetais e também na esterificação dos ácidos graxos livres. A Figura 31 apresenta tais resultados.

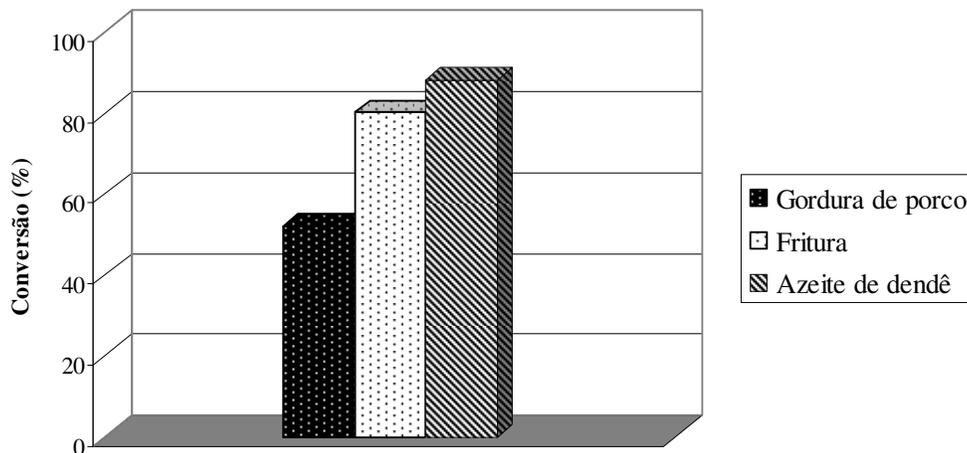


Figura 31: Conversões em ésteres das metanólises de óleos e gorduras. Condições reacionais: 175 °C, 2 h, razão molar material graxo:metanol 1:12; 5 % (m/m) de catalisador de lantânio. (realizado em duplicata)

A maior conversão em ésteres foi de 88 % na metanólise do azeite de dendê. O óleo usado em fritura e a gordura de porco apresentaram conversões de 52 e 80 %, respectivamente. Esses resultados podem ser atribuídos a impurezas presentes nos reagentes graxos e, após um tratamento adequado dos mesmos, as reações poderão apresentar melhores resultados.

4.3. Reciclagem dos catalisadores

Dos catalisadores sintetizados, os difosfatos ácidos de alumínio e lantânio foram os mais ativos nas reações de transesterificação do óleo de soja, apresentando conversões em ésteres superiores a 96 % tanto na metanólise quanto na etanólise. Desta maneira, os testes de reciclagem dos sólidos foram realizados apenas para esses dois compostos.

Várias tentativas para uma recuperação eficiente desses catalisadores foram realizadas. Testaram-se, separadamente, a lavagem com hexano, água, etanol e ácido clorídrico, porém, em nenhum dos casos, os sólidos lavados apresentaram boas conversões ao serem usados nas reações de transesterificação, sendo estes, inferiores a 40 %.

Apenas quando os sólidos eram utilizados imediatamente após uma reação, sem qualquer tratamento prévio, as conversões foram superiores a 90 % na segunda reação.

No entanto, a partir da segunda reutilização do catalisador, ou seja, na terceira reação, observou-se um decaimento mais acentuado da atividade catalítica dos sólidos, como pode ser notado na Figura 32. As conversões chegaram a valores próximos aos de uma reação sem catalisador (10 %), como é o caso da 5^o reação (ou 4^o reutilização do catalisador) tanto na metanólise quanto na etanólise.

Além disso, observou-se que a fração glicérica obtida das reações com o catalisador de lantânio apresentava coloração esverdeada. Este fato, somado à perda de atividade dos catalisadores nas reciclagens, evidenciaram que possivelmente estava ocorrendo a lixiviação desses compostos. Por este motivo, foram realizados testes de heterogeneidade e a caracterização dos catalisadores a base de lantânio e alumínio após as reações de transesterificação do óleo de soja e do glicerol formado.

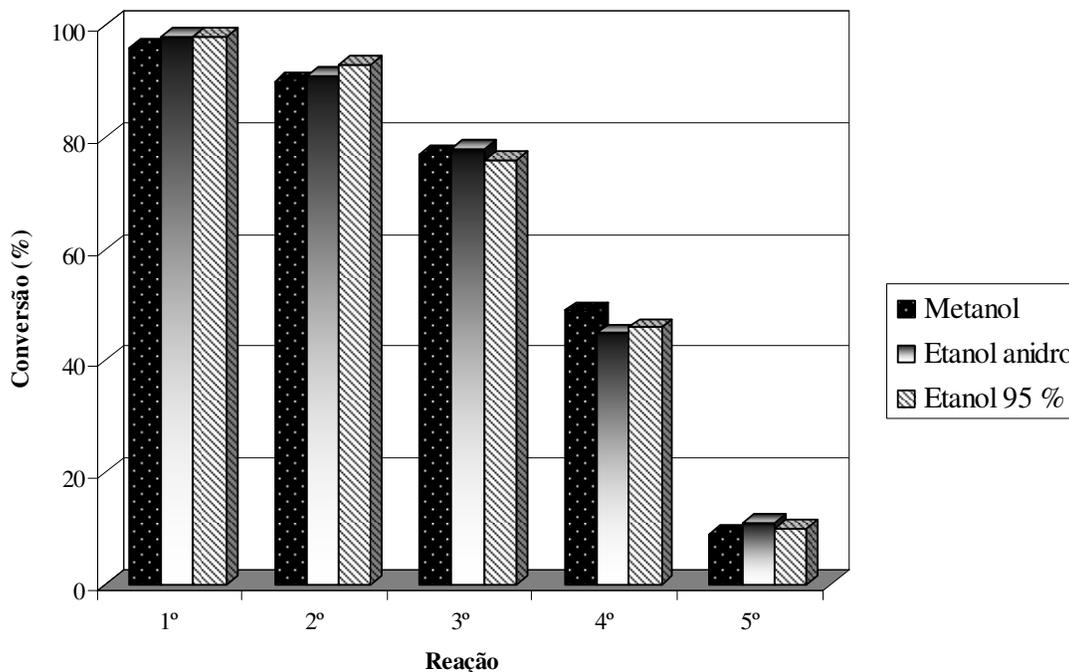


Figura 32: Conversão em ésteres em função do número de reações (ciclos) utilizando-se o mesmo catalisador. Condições reacionais: (metanólise) 175 °C, 2 h, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador de alumínio; (etanólise) 175 °C, 1,5 h, razão molar óleo:etanol 1:9, 5 % (m/m) de catalisador de alumínio.

4.3.1. Teste de heterogeneidade dos catalisadores

Primeiramente, foi investigada a heterogeneidade dos catalisadores à base de lantânio e alumínio através de um teste de lixiviação. Este teste consistiu na realização de uma metanólise do óleo de soja, na qual a parte inicial da reação (primeiros 30 min) ocorreu na presença do catalisador e a parte seguinte (próximos 90 min) foi realizada na ausência do mesmo⁵¹.

Este teste baseia-se no fato de que se a conversão obtida na etapa 2 for maior do que a obtida na etapa 1, houve a lixiviação do catalisador no meio reacional durante os primeiros 30 min e, por isso, a reação continuou a ocorrer mesmo após retirar-se o catalisador por filtração. Isso significaria que a catálise poderia ser homogênea. Da mesma forma, se a reação na segunda etapa apresentar a mesma conversão obtida na etapa 1, não houve lixiviação do catalisador e a conversão da reação manteve-se inalterada, tratando-se, portanto, de catálise heterogênea.

Os valores das conversões obtidas no teste de lixiviação foram plotados juntamente com as conversões de uma reação de 2 h na presença do catalisador de lantânio*, conforme mostra a Figura 33.

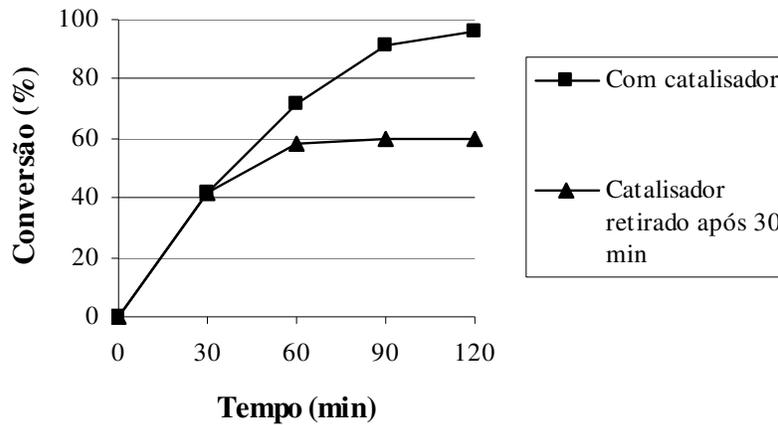


Figura 33: Conversão em ésteres em função do tempo reacional para reações: com catalisador; teste de lixiviação, sendo o catalisador retirado após 30 min. Condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo:metanol 1:12, 5 % (m/m) de difosfato ácido de lantânio.

De acordo com a Figura 33, percebe-se, que da primeira à segunda etapa do teste de lixiviação, houve um aumento da conversão de, aproximadamente, 10,0 %, significando que o catalisador sofreu lixiviação. No entanto, após 60 min de reação, a conversão se manteve praticamente constante, levando-se em conta o erro experimental das análises.

Isso mostra que mesmo com a lixiviação dos catalisadores, tanto a catálise homogênea quanto heterogênea estão envolvidas neste processo. Além disso, uma reação de 2 h realizada sem catalisador (branco) apresenta uma conversão de, aproximadamente 12 % (nas mesmas condições reacionais utilizadas no teste de lixiviação), significando que esse aumento de conversão pode ser referente a uma reação sem catalisador.

Melhores entendimentos sobre o comportamento desses catalisadores nas reações de transesterificação de óleo de soja foram obtidos através da caracterização dos mesmos e da fração glicerínica.

* Ao utilizar-se o catalisador de alumínio nestas reações, os resultados foram muito similares aos do catalisador de lantânio e, por isso, não foram apresentados.

4.4. Caracterização dos catalisadores usados

Através das análises de DRX dos catalisadores a base de lantânio e alumínio, verificou-se que, após as reações de transesterificação, ocorreram modificações nas estruturas desses sólidos, como podem ser observadas nas Figura 34 e 35.

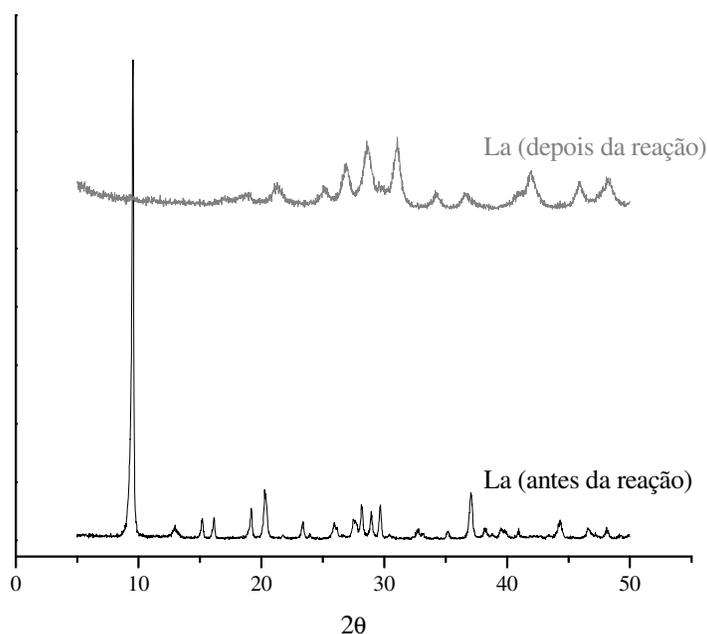


Figura 34: Difratogramas de Raios-X do difosfato ácido de lantânio antes e depois de uma reação de transesterificação de óleo de soja. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

De acordo com a Figura 34, podemos afirmar que o catalisador de lantânio sofreu uma alteração em sua cristalinidade após a reação, apresentando uma fase diferente da ortorrômbica, identificada anteriormente. Verificou-se a perda de seu sinal mais intenso, em $2\theta \sim 10$, provavelmente devido à formação de algum óxido ou hidróxido de lantânio.

Para o composto a base de alumínio (Figura 35), observou-se uma estrutura cristalina após a reação. Provavelmente, tenha ocorrido a formação de algum óxido ou hidróxido desse metal. De acordo com os sinais desse difratograma, acredita-se na presença de duas fases, que indicaria uma mistura de compostos e, por isso, não foi possível identificá-los.

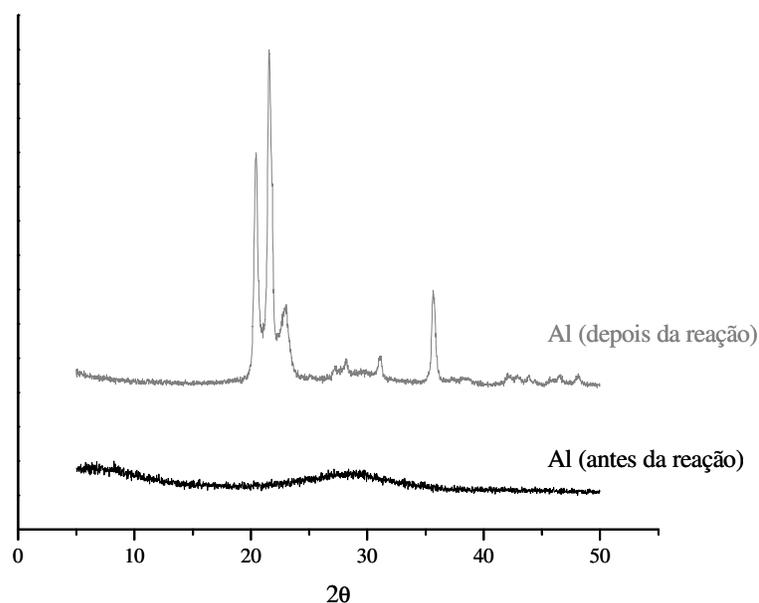


Figura 35: Difratogramas de raios-X do difosfato ácido de alumínio antes e depois de uma reação de transesterificação de óleo de soja. Condições: $\text{CuK}\alpha$ a 40kV, 30 mA; $2\theta = 1,5$ a 50° em $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

De acordo com a análise elementar desses compostos (Tabela 7), observou-se uma adsorção de matéria orgânica após as reações de transesterificação. Provavelmente, devido à absorção de compostos graxos ou glicerínicos.

Tabela 7: Análise elementar dos catalisadores difosfatos ácidos de lantânio e alumínio após uma reação de transesterificação do óleo de soja.

Catalisador após reação	% em massa dos elementos		
	C	H	N
lantânio	1,13	0,75	0,11
alumínio	0,92	0,20	0,16

* A constatação de nitrogênio nestes compostos pôde ser desprezada, já que o erro dessas análises é de 0,5 %.

Se considerarmos a fórmula molecular para estes compostos como $MHP_2O_7 \cdot 3H_2O$ (onde $M = La$ ou Al), teremos 1,90 e 2,73 % de massa teórica de hidrogênio (ácido e água) para o lantânio e alumínio, respectivamente. Desta forma, verificamos que após a reação houve uma diminuição no teor de hidrogênio para esses catalisadores, o que poderia explicar a mudança nos difratogramas de Raios-X.

Pelo espectro de RMN- ^{31}P para o composto de lantânio, após ser usado em uma reação (Figura 36), verificou-se a perda do sinal referente ao grupo fosfato tetraédrico, em -16 ppm (ver Figura 17) e um único sinal em, aproximadamente, -4 ppm, referente ao difosfato ácido, significando um possível rearranjo da estrutura cristalina por perda de moléculas de água estrutural ou lixiviação de fosfato durante a reação.

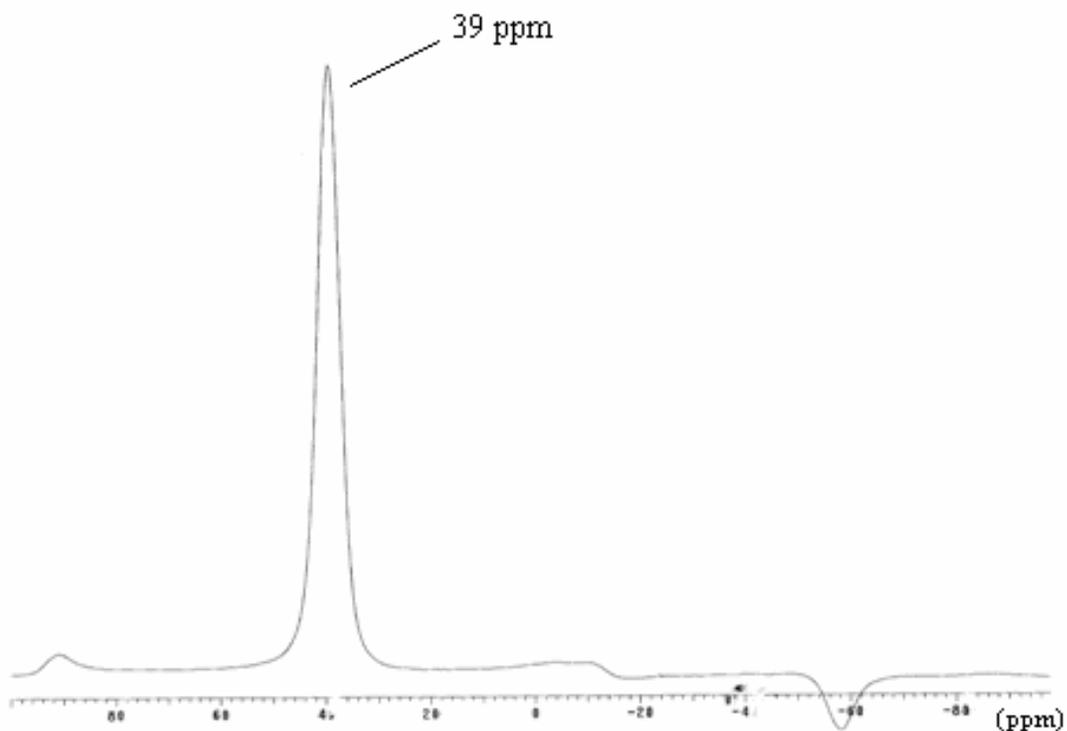


Figura 36: Espectro de RMN- ^{31}P do difosfato ácido de lantânio (III) após a reação de transesterificação de óleo de soja.

Outra constatação da mudança desses catalisadores foi obtida pelas análises de RMN- ^{27}Al e TG para o composto a base de alumínio.

De acordo com o espectro de RMN- ^{27}Al apresentado na Figura 37, observa-se um único sinal em deslocamento químico de 39 ppm, significando que, provavelmente, todos os átomos de alumínio octaédricos, que apresentavam um sinal em -12 ppm (ver Figura

20), passaram à tetraédricos. Uma possível explicação a este fato seria a perda de água de hidratação do composto após a reação de transesterificação, justificando a ocorrência de apenas átomos tetraédricos, já que a estrutura precisaria ser rearranjada na ausência dessas moléculas de água.

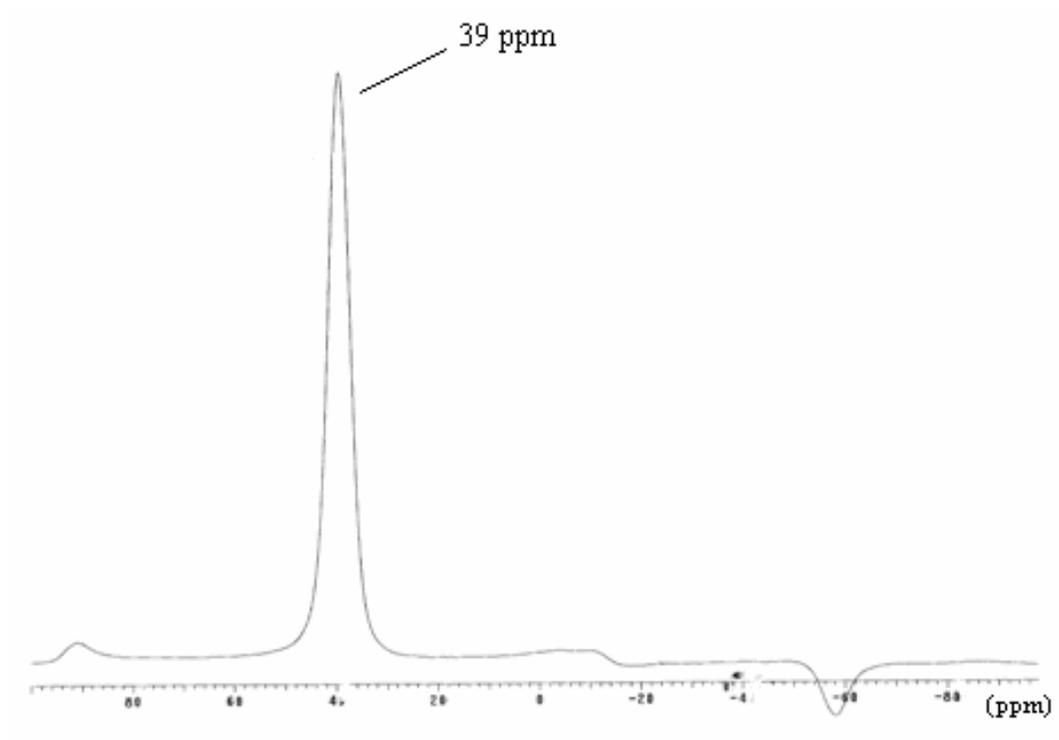


Figura 37: Espectro de RMN-²⁷Al do difosfato ácido de alumínio (III) após a reação de transesterificação de óleo de soja.

Os termogramas apresentados para os catalisadores de alumínio, após 3 reações consecutivas, confirmam essa evidência (Figuras 38, 39 e 40).

De acordo com a Tabela 8, verificou-se uma menor perda de massa a cada reutilização.

Tabela 8: Perda de massa na faixa de 40– 200 °C para o difosfato ácido de alumínio antes e após reações de transesterificação do óleo de soja

Difosfato ácido de alumínio	Perda de massa (%)*
Antes da reação	12,0
Após 1 reação	0,6
Após 2 reações	0,3
Após 3 reações	0,1

*Perda de massa na faixa de 40– 200 °C.

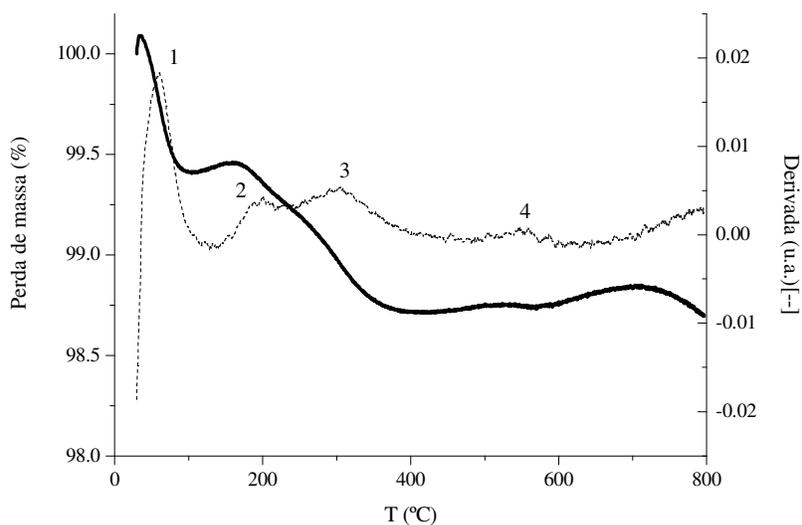


Figura 38: Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 1 reação.

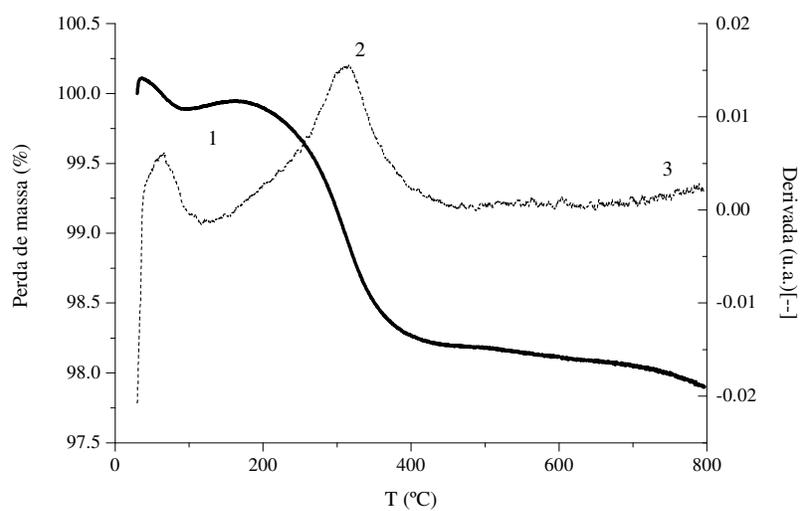


Figura 39: Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 2 reações.

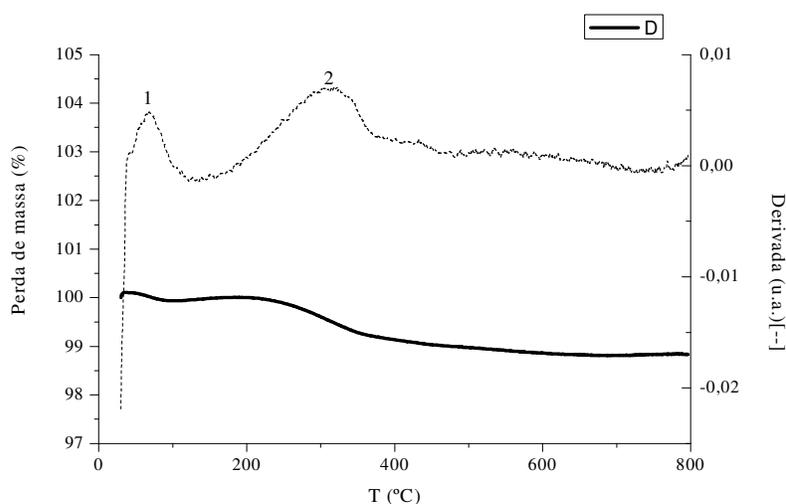


Figura 40: Termograma do difosfato ácido de alumínio (III) após 3 reações.

Este resultado confirma a hipótese de perda de água observada por RMN-²⁷Al e análise elementar, além de ratificar a formação de um sólido cristalino, como observado nas análises de difração de raios-X.

Cabe-se dizer, no entanto, que nenhum dos catalisadores sintetizados foi calcinado antes de ser utilizado nas reações para evitar uma possível perda das moléculas de água de hidratação e do hidrogênio ácido presente nos difosfato ácido de metais trivalentes: $MHP_2O_7 \cdot xH_2O$, onde M é o metal utilizado.

4.5. Análise do glicerol

A fase glicerínica foi submetida a uma análise elementar (CHN). Os resultados foram apresentados na Tabela 9, juntamente, com os dados teóricos para este composto.

Tabela 9: Análise elementar da fase glicerínica recuperada da metanólise do óleo de soja com catalisador a base de lantânio e dados teóricos referentes ao glicerol*

Elemento	% Teórica	% Experimental
C	39,13	34,20
H	8,69	8,01
N	-	0,14
O	52,17	57,65

* A constatação de nitrogênio nestes compostos pôde ser desprezada, já que o erro dessas análises é de 0,5 %.

Através destes resultados, confirmou-se a presença do glicerol nesta amostra, já que os valores de C, H e O são próximos aos valores teóricos, apresentando, provavelmente, impurezas provenientes do meio reacional.

A fase glicerínica separada ao término da reação catalisada por difosfato ácido de lantânio apresentava uma coloração esverdeada. A fim de tentar elucidar esta constatação, analisou-se a fase glicerínica por fluorescência de Raios-X. Os resultados desta análise identificaram que a fase glicerínica contém 98,8 % de glicerol. Os demais 1,19 % são referentes aos seguintes elementos: fósforo, ferro, cromo, níquel, manganês e molibdênio. Estes elementos foram quantificados e os valores estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10: Quantificação dos elementos encontrados na para a fase glicerínica recuperada da metanólise de óleo de soja com o catalisador a base de lantânio

Analito	% na amostra
P	0,97
Fe	0,14
Cr	0,05
Ni	0,03
Mn	0,003
Mo	0,001

De acordo com esta análise, pode-se comprovar que houve lixiviação de fósforo do catalisador utilizado na reação e sua dissolução no glicerol, já que, aproximadamente, 1 % da amostra é referente a este elemento. A presença, porém, de metais como ferro, cromo, níquel e molibdênio evidenciaram a ocorrência de corrosão do reator utilizado, já que estes são os principais metais constituintes do aço inoxidável, o que justifica a coloração esverdeada.

Foram realizadas análises de RMN-³¹P para esta mistura a fim de identificar a forma como o fósforo se encontrava nesta amostra. Através desse espectro, disposto na Figura 41, pôde-se perceber a existência de dois picos em, aproximadamente 3,5 e 5,0 ppm. Provavelmente, um deles seja referente ao grupo difosfato ácido, da mesma forma como foram observados, anteriormente, nas análises dos catalisadores.

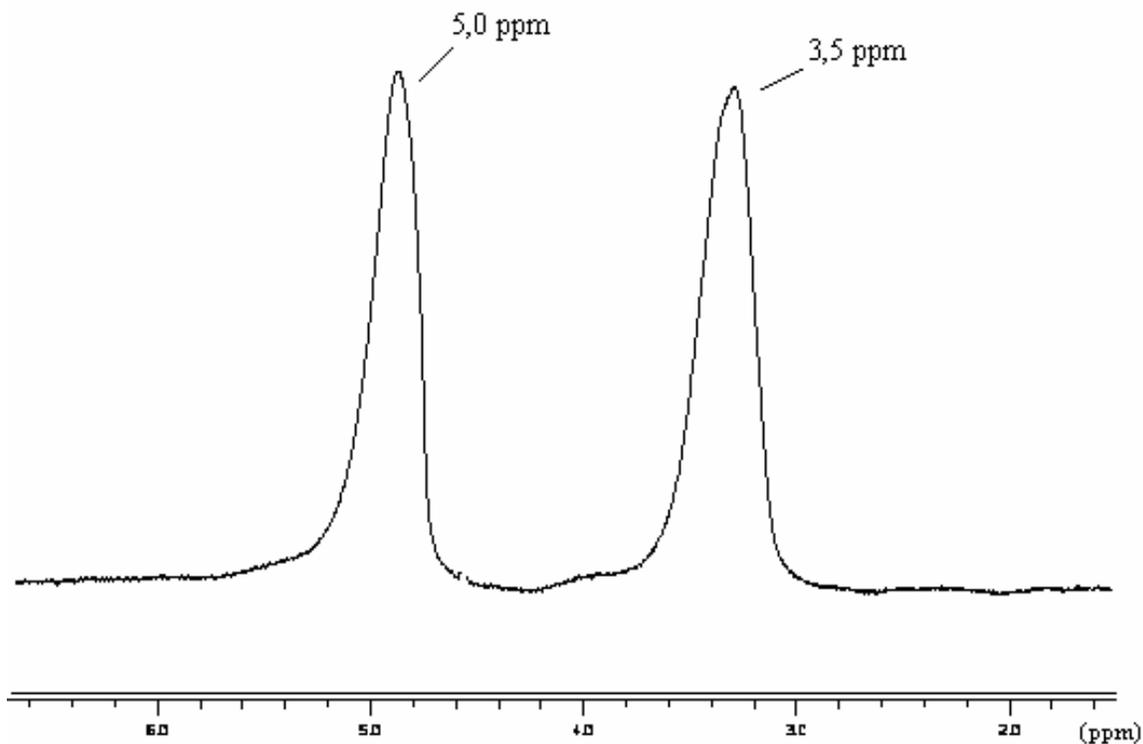


Figura 41: Espectro de RMN-³¹P para a fase glicerínica recuperada da metanólise de óleo de soja com o catalisador a base de lantânio.

Desta forma, pode-se afirmar que o fósforo presente nesta amostra tenha sido lixiviado do catalisador e que seja o principal responsável pela corrosão do aço inoxidável, constatada na análise de fluorescência de raios-X.

Mesmo ocorrendo uma pequena lixiviação do catalisador, a obtenção de uma fração glicerínica com, aproximadamente 99 % de glicerol é algo que deve ser levado em consideração, principalmente, do ponto de vista tecnológico, já que os processos de produção de biodiesel aplicados atualmente na indústria produzem uma glicerina de baixa pureza e de difícil separação.

5. CONCLUSÃO

Os catalisadores difosfatos ácidos de metais trivalentes apresentaram uma alta atividade catalítica na produção de biodiesel, seja por transesterificação dos óleos vegetais ou pela reação de esterificação de ácidos graxos livres, com conversões em ésteres superiores a 95 %.

A grande vantagem apresentada por estes catalisadores é a possibilidade de utilizar-se álcool etílico hidratado neste processo, já que os sólidos não perdem suas atividades frente a pequenas quantidades de água. As condições reacionais da metanólise e etanólise foram estudadas usando-se óleo de soja como substrato padrão e as condições empregadas para estas reações foram: temperatura de 175 °C, massa de catalisador 5 % da massa do óleo, tempo reacional de 1,5 h para a etanólise e 2 h para a metanólise, razão molar de óleo:etanol 1:9 e óleo:metanol 1:12, resultando em conversões superiores a 95 % para os catalisadores a base de lantânio e alumínio.

Foram realizados testes de reciclagem desses catalisadores nas reações de metanólise e etanólise (álcool etílico anidro e 95 %) sendo as conversões em ésteres muito próximas. Na presença de etanol 95 %, a conversão da primeira reutilização do catalisador à base de alumínio foi superior aos demais álcoois, sendo de 91 %. Porém, após a segunda e terceira reutilização foram obtidas conversões inferiores a 80 e 50 %, respectivamente, verificando-se uma perda significativa da atividade catalítica a partir da terceira reutilização do sólido.

A desativação desses catalisadores está relacionada à lixiviação de ácido fosfórico, que pôde ser comprovada através da constatação de fósforo na fração glicérica, através das análises de FRX e RMN-³¹P.

A retirada do catalisador após 30 min da reação não deixou clara a participação total da catálise homogênea ou heterogênea. De acordo com a análise das curvas obtidas no teste de lixiviação, é provável que as duas estejam envolvidas neste processo.

Os resultados obtidos de cada análise de caracterização foram concordantes entre si. Os catalisadores a base de lantânio, cério e samário foram identificados como sólidos cristalinos. Para os compostos de lantânio e samário, identificou-se a fórmula molecular de $LnHP_2O_7 \cdot 3,5H_2O$ ($Ln = La, Sm$) e uma estrutura ortorrômbica, sendo a estrutura do composto de cério não identificada. Os catalisadores de ferro e alumínio, por sua vez,

foram caracterizados como sólidos amorfos, sendo o último apresentado por duas formas distintas do átomo de alumínio, octaédrica e tetraédrica, além de apresentar cristalinidade após uma reação de transesterificação do óleo de soja, que pode ser atribuída à formação de algum óxido ou hidróxido de alumínio.

Todos os compostos apresentaram as bandas típicas dos difosfatos ácidos nos espectros de Infravermelho e através de análise de adsorção e dessorção de nitrogênio verificou-se que os sólidos são não porosos, apresentando Isotermas do tipo II e áreas superficiais de 13,3; 10,4; 11,2; 19,5 e 75,6 m²/g para os sólidos a base de cério, lantânio, samário, alumínio e ferro, respectivamente. Os termogramas identificaram as perdas de água estrutural e do grupo OH para cada composto, além de evidenciar a perda de água dos sólidos durante as reações de transesterificação de óleo de soja, concordando com as análises de RMN-²⁷Al para o difosfato ácido de alumínio. Pela análise elementar desse composto e do lantânio após serem utilizados em uma reação, observou-se uma menor porcentagem de hidrogênio - admitida como perda de água estrutural ou do hidrogênio ácido - além da presença de carbono nos compostos, justificada pela possível dissolução de matéria orgânica provinda dos reagentes ou produtos da transesterificação do óleo de soja.

A análise do glicerol forneceu dados que evidenciaram a lixiviação de fosfatos desses catalisadores e identificou a corrosão do reator, tornando a amostra esverdeada.

Apesar dos problemas de lixiviação encontrados, os catalisadores difosfatos ácidos de metais trivalentes devem continuar a ser estudados na tentativa de obtenção de melhores resultados e maior heterogeneidade dos mesmos, já que se mostraram altamente eficientes para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais e uma glicerina contendo, aproximadamente 99 % de glicerol, o que possibilitou que tal processo fosse patenteado⁵³.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Portal do Biodiesel: <http://www.biodieselecooleo.com.br>, acessado em 20 de março de **2006**.
- ² Schuchardt, U.; Ribeiro, M.; Gonçalves, A.R.; *A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?*, Quim. Nova,24(**2001**)247.
- ³ Parente E. J. S.; *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, Fortaleza; Tecbio(**2003**)68 p.
- ⁴ Faculdade de Engenharia Mecânica: <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2pdf>, acessado em 13 de novembro de **2006**.
- ⁵ Petrobrás Distribuidora S.A.: www.br.com.br/portalbr, acessado em 24 de novembro de **2006**.
- ⁶ Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M.; *A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras*, Quim. Nova,27(**2004**) 472.
- ⁷ Petrus, L.; Noordermeer, M. A.; *Biomass to biofuels, a chemical perspective*, Green Chem,8(**2006**)861.
- ⁸ Garcia, C. M.; Dissertação de Mestrado: *Transesterificação de óleos vegetais*, Instituto de Química – Unicamp, Campinas, **2006**.
- ⁹ Teixeira, S.; Tese de Doutorado: *Modificações catalíticas de óleos vegetais para produção de insumos químicos*, Instituto de Química – Unicamp, Campinas, **2006**.
- ¹⁰ Ramos, L. P.; *Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil*, Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento,31(**2003**)28.
- ¹¹ Lehninger, A.; *Princípios de Bioquímica*. Ed. Sarvier, São Paulo, **2002**.
- ¹² Karleskind, A.; *Oils and Fats Manual*, Lavousier Publishing,2,New York,**1996**.
- ¹³ Srivastava, A.; Prasad, R.; *Triglycerides-based diesel fuels, review*. Sust. Energ. Rev., 4(**2000**)111.
- ¹⁴ Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; *Waste cooking oil – An economical source for biodiesel: a review*, Ind. Eng. Chem. Res.,45(**2006**)2901.

- ¹⁵ Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*, *Quim. Nova*,23(2000) 531.
- ¹⁶ Macedo, G. A; Macedo, J. A.; *Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais*, *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*,32(2004)38.
- ¹⁷ Felizardo, P.M.G.; *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa,2003.
- ¹⁸ Ma, F.R., Hanna, M.A.; *Biodiesel production: a review*, *Bioresour. Technol.*,70(1999)1.
- ¹⁹ Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E.H.; *Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil*, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*,65(1988)1781.
- ²⁰ Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B.; *Biodiesel: An overview*, *J. Of the Braz. Chem. Soc.*, 16(2005)1313.
- ²¹ Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M.; *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*, *J. Braz. Chem. Soc.*,9(1998)199.
- ²² Portal da Petrobrás: <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>, acessado em 11 de Janeiro de 2007.
- ²³ Agência Nacional de Petróleo: http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp, acessado em 02 de dezembro de 2006.
- ²⁴ Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B.; *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils*, *Fuel*,66(1987)1372.
- ²⁵ Kulkarni, M.G.; Gopinath, R.; Meher, L.C.; Dalai, A.K.; *Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification*, *Green Chem.*, (2006).
- ²⁶ Watanabe, Y.; Shimada, Y.; Sugihara, A.; Noda, H.; Fukuda, H.; Tominaga, Y.; *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase*, *J. of Am. Oil Chemists' Society*,77(2000)355.
- ²⁷ Royon, D.; Daz, M.; Ellenrieder, G.; Locatelli, S.; *Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent*, *Bioresour. Technol.*,98(2007)548.
- ²⁸ Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Daskocil, E. J., Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*, *Appl. Catal. A: General*, 257(2004)213.

- ²⁹ Bayense, C.R.; Herve, H.; Julien, M.; *Esterification process*, Patente: EP0623581, 09 de novembro de **1994**.
- ³⁰ Peterson, G.R.; Scarrah, W.P.; *Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis*, J. Am. Oil Chem. Soc.,61(**1984**)1593.
- ³¹ Mbaraka, I. K.; Radu, D. R.; Lin, V. S.-Y.; Shanks, B.; *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid*, J. Catal., 219(**2003**)329.
- ³² Furuta, S.; Matsubashi, H.; Arata, K.; *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*, Catal. Commun.,5(**2004**)721.
- ³³ Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *Alkylguanidines as Catalysts for the Transesterification of Rapeseed Oil*, J. Mol. Catal.,99(**1995**)65.
- ³⁴ Garcia, C.M.; Teixeira, S.; Marciniuk, L.L.; Schuchardt, U.; *Alcólise de óleo de soja via catálise ácida heterogênea*, XX SICAT – Simpósio Iberoamericano de Catálise, Gramado,**2006**.
- ³⁵ Sreepersanth, P.S.; Srivastava, R; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; *Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants*, Appl. Catal A: General,314(**2006**)148.
- ³⁶ Mittelbach, M.; Silberholz, A.; Koncar, M.; *Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides*, Oils-Fats-Lipids, The Hague, outubro de **1996**, p.497.
- ³⁷ Lotero E.; Liu Y.; Lopez D. E.; Suwannakarn K.; Bruce D. A.; Jr. Goodwin, J. G.; *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*, Ind. Eng. Chem. Res.,44(**2005**)5353.
- ³⁸ Robert, S.; Gerard, H. ; Jean-Jacques, R. ; Serge L. ; *Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols*, Patente US5908946, 01 de junho de **1999**.
- ³⁹ Kaita, J.; Mimura, T.; Fukuoka, N.; Hattori, Y.; *Catalysts for transesterification*, Patente US6407269, junho de **2002**.
- ⁴⁰ Moussa B. S.; Ventemillas S.; Cabeza A.; Gutierrez-Puebla E.; Sanz J.; *Structure of trihydrated rare-earth acid diphosphates $LnHP_2O_7 \cdot 3H_2O$ ($Ln=La, Er$)*, J. Solid State Chem.,177(**2004**)2129.
- ⁴¹ Canal Científico: http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista, acessado em 11 de janeiro de **2007**.

- ⁴² Revista Globo Rural, ed. 253: <http://www.revistagloborural.globo.com> , acessado em 04 de dezembro de **2006**.
- ⁴³ Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, *Biocombustíveis*, 2, Brasília, **2005**.
- ⁴⁴ Lima, P.C.R.; *O Biodiesel e a Inclusão Social*; Câmara dos Deputados - Consultoria Legislativa, Brasil, **2004**.
- ⁴⁵ Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J.; *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, USA, **2005**.
- ⁴⁶ Portal do Biodiesel: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cadernos_NAE_v.2.pdf, acessado em 07 de novembro de **2006**.
- ⁴⁷ Vianna, F.C.; Dissertação de Mestrado: *Análise da Ecoeficiência: Avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel*, Departamento de Engenharia Química, USP, São Paulo, **2006**.
- ⁴⁸ ASTM D1639 - 90 Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials.
- ⁴⁹ Rinaldi, R.S.; Tese de Doutorado: *Síntese de aluminas sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com atividade na epoxidação*, Instituto de Química - Unicamp, Campinas, **2006**.
- ⁵⁰ Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.; *H-1 Nuclear-Magnetic-Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol*, J. Am. Oil Chem. Soc., 72(1995)1239-1241.
- ⁵¹ Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Arends, I., W.C.E.; Schuchardt, U.; *Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' stones or trojan horses?*, Acc. Chem. Res., 31(1998)485-493.
- ⁵² Moussa B. S; Sobrados, I.; Iglesias, J. E.; Trabelsi-Ayedi, M.; Sanz, J.; *Synthesis and characterization of the hydrated rare-earth acid diphosphates LnHP₂O₇.3,5H₂O (Ln-rare-earth elements)*, J. Mater. Chem., 10(2000)1973-1978.
- ⁵³ Schuchardt, U.; Garcia, C. M.; Marciniuk, L. L.; Mutterle, R. B.; *Processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais com ou sem ácidos graxos livres utilizando catalisadores sólidos a base de fósforo e metais trivalentes*, Pedido de Patente PI 10600105-0, depositada no INPI em 13 de janeiro de **2006**.

ANEXO 1

Quantificação de ésteres alquílicos de óleos vegetais por RMN-¹H

1. Metanólise

A quantificação dos ésteres foi realizada através da relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios metoxílicos (CH₃OCO-) em, aproximadamente, 3,80 ppm e a área dos hidrogênios do grupo metilênico α-carbonílico (-OCOCH₂-) com um sinal em, aproximadamente, 2,50 ppm, conforme apresentam as Figuras 1 e 2.

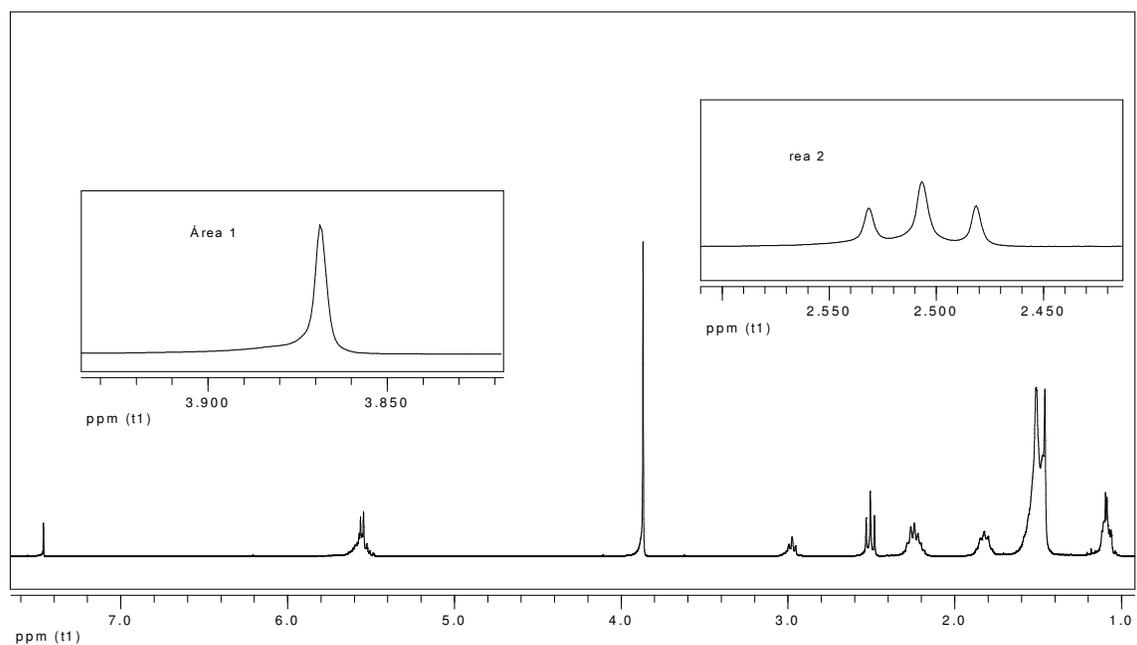


Figura 2: Representação dos hidrogênios metoxílicos (A₁) e metilênicos α-carbonílicos (A₂) de um éster metílico de ácido graxo.

A conversão da metanólise de óleos vegetais pôde ser obtida pela equação abaixo:

$$\text{Conversão} = 100 \cdot \left[\frac{2 \cdot A_1}{3 \cdot A_2} \right] \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

A conversão da etanolise de óleos vegetais pôde ser obtida pela equação abaixo:

$$\text{Conversão} = 100 \cdot \left[\frac{A_3}{A_2} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo que:

A_3 = Área dos hidrogênios CH_2 etoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico.

Como a quantidade de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas dos ésteres etílicos é igual (dois átomos de hidrogênio α -carbonílicos e dois átomos de hidrogênio do CH_2 do grupo etóxido) a relação entre a área do sinal A_2 a área do sinal A_3 é direta.

3. Cálculo utilizando o sinal do óleo

Os espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ para os produtos de reações com baixas conversões de óleos em ésteres não apresentam os sinais A_2 bem definidos. Assim, os cálculos foram realizados através do sinal do óleo (A_4) apresentado em, aproximadamente, 4,30 ppm e dos sinais A_1 e A_3 para o éster metílico e etílico, respectivamente.

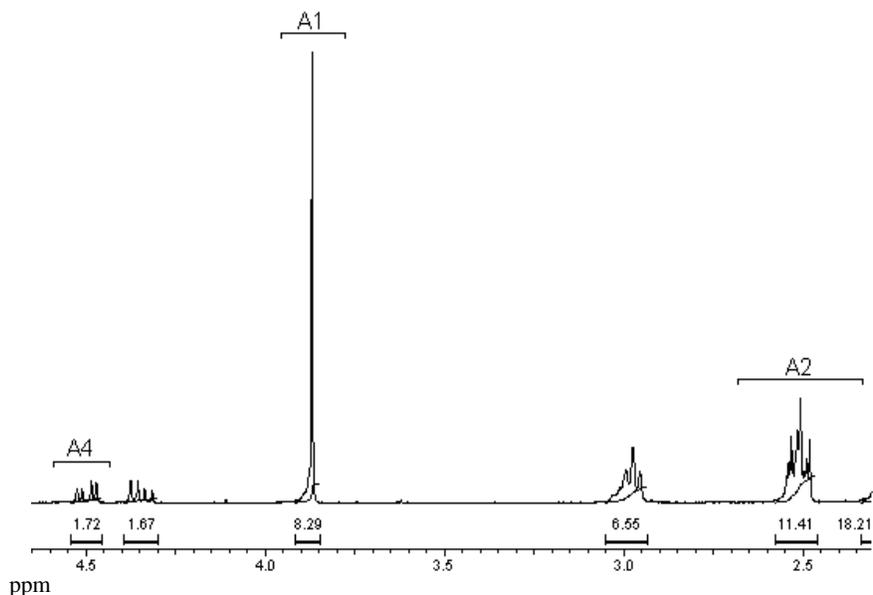


Figura 3: Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de éster metílico de ácido graxo com óleo de soja.

A conversão da alcoólise de óleos vegetais pôde ser obtida pela equação abaixo:

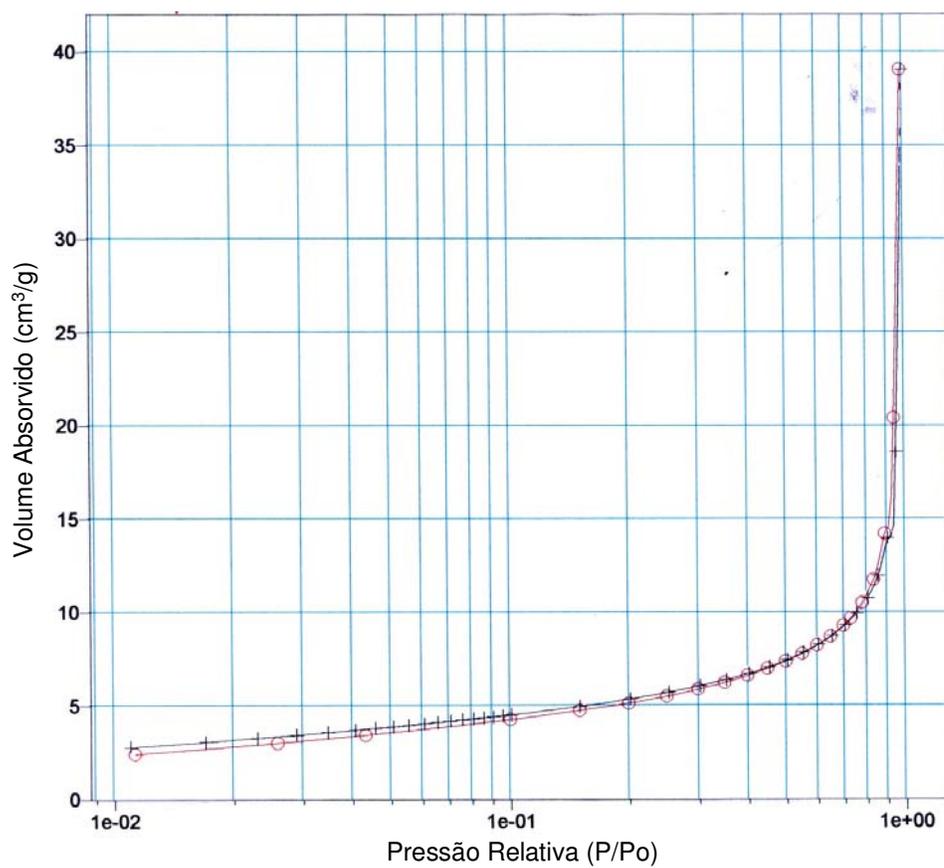
$$\text{Conversão} = 100 \cdot \left[\frac{2A_1}{(2A_1) + (9A_4)} \right] \quad (\text{Equação 3})$$

ANEXO 2

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

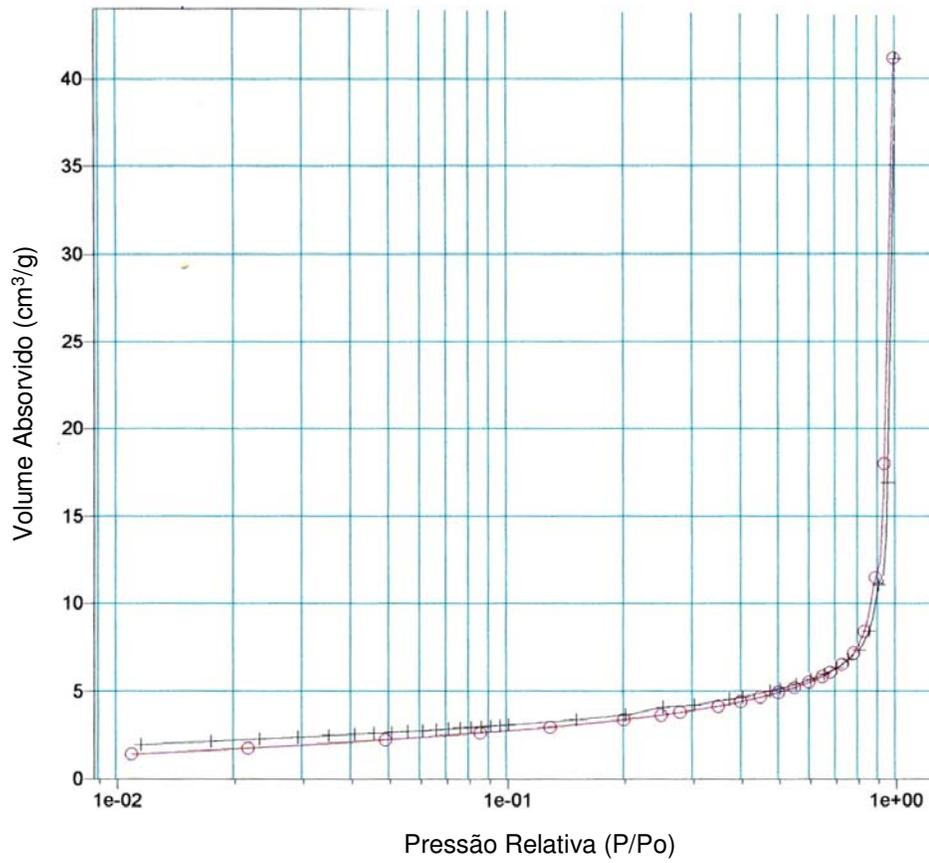
† Adsorção
○ Dessorção

Isoterma do catalisador difosfato ácido de lantânio (III)



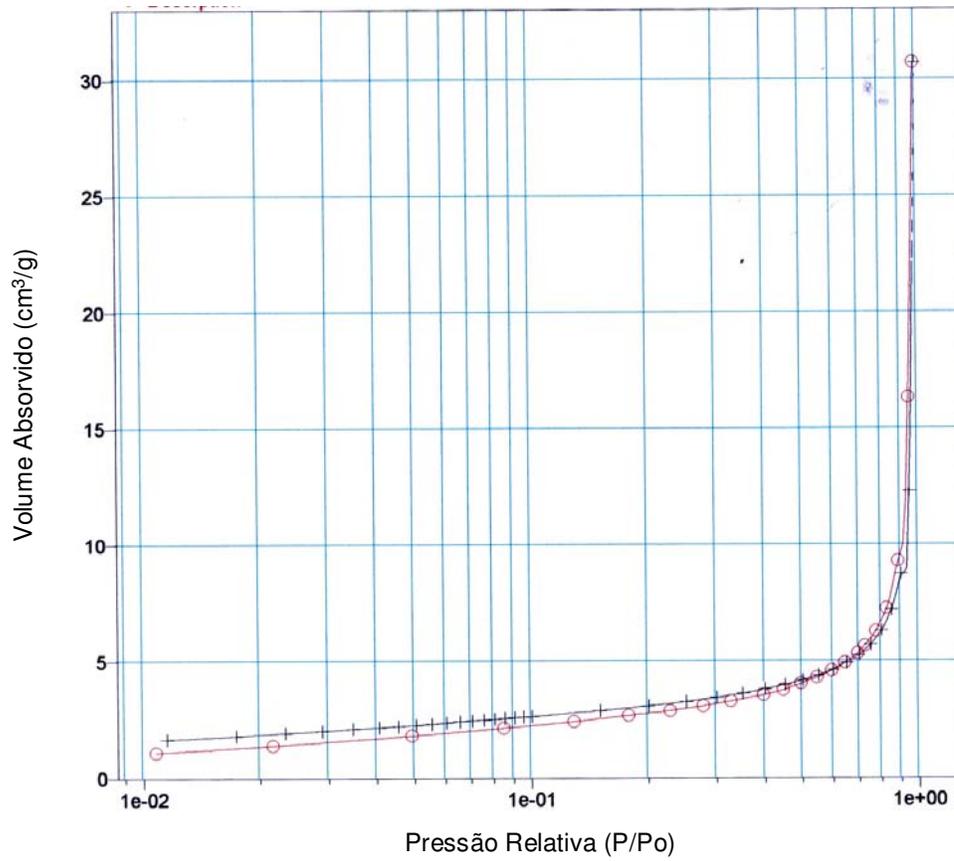
† Adsorção
○ Dessorção

Isoterma do catalisador difosfato ácido de cério (III)



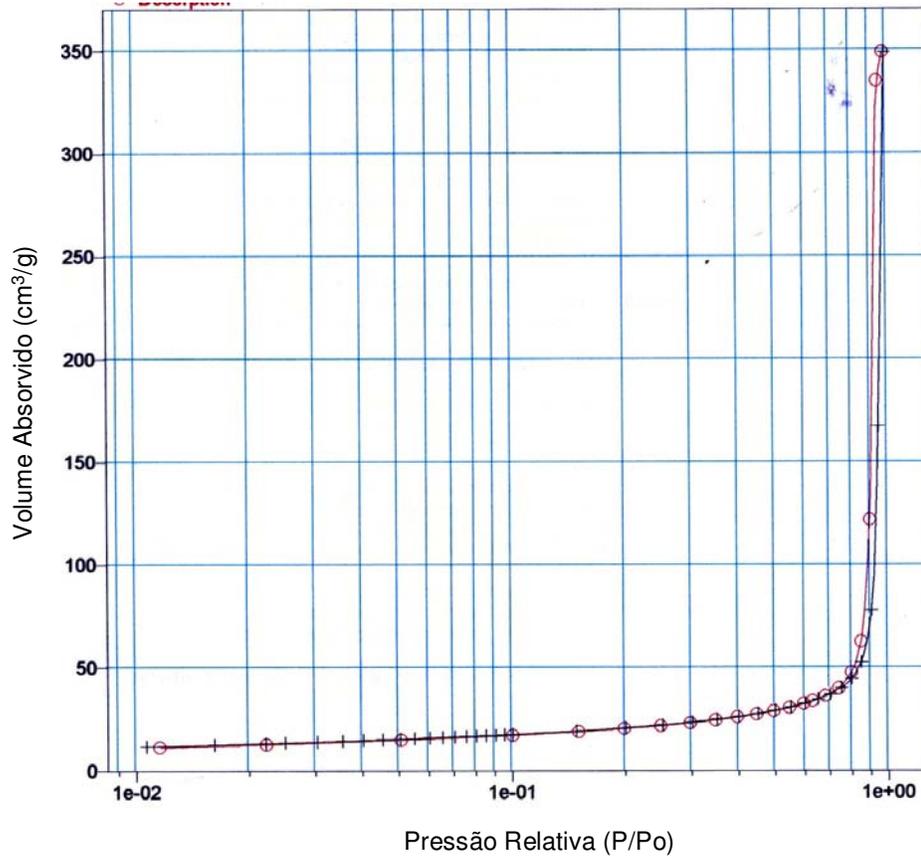
- ⊕ Adsorção
- Dessorção

Isoterma do catalisador difosfato ácido de samário (III)



- † Adsorção
- Dessorção

Isoterma do catalisador difosfato ácido de ferro (III)



† Adsorção
○ Dessorção

Isoterma do catalisador difosfato ácido de alumínio (III)

