



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Instituto de Química

Erica Vanessa Albuquerque de Oliveira

**Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja  
por catálises homogênea e heterogênea**

Rio de Janeiro

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Erica Vanessa Albuquerque de Oliveira

**Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja  
por catálises homogênea e heterogênea**



Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

O48 Oliveira, Erica Vanessa Albuquerque de.  
Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea. / Erica Vanessa Albuquerque de Oliveira. - 2010.  
130 f.

Orientador: Luiz Claudio de Santa Maria.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biodiesel - Teses. 2. Transesterificação – Teses. 3. Catálise - Teses. 4. Resinas de troca iônica – Teses. I. Santa Maria, Luis Claudio de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Erica Vanessa Albuquerque de Oliveira

**Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja  
por catálises homogênea e heterogênea**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovada em: 12 de março de 2010

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria (Orientador)  
Instituto de Química da UERJ

---

Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães  
Instituto de Química da UERJ

---

Prof<sup>ª</sup> . Dr<sup>ª</sup>. Elizabeth Roditi Lanchter  
Instituto de Química da UFRJ

Rio de Janeiro

2010

## DEDICATÓRIA

*Ao Senhor Deus,  
aos meus pais, Inês e Eduardo,  
a toda a minha família  
e amigos.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Senhor Jesus Cristo, meu Amigo, meu Pai, Autor e Salvador da minha vida, por estar sempre comigo, por ter aberto esta porta e ter me dado força, sabedoria e garra para vencer mais uma etapa da minha vida profissional. A Ele toda a honra e glória;
- Aos meus pais pelas palavras de apoio e carinho, mesmo de longe;
- A meu namorado Sandro Passos, pelas sugestões e toda compreensão e carinho durante este período de tese;
- Ao Professor Luiz Claudio pela oportunidade, orientação e incentivo;
- À Dominiki Thomaz, aluna dedicada, amiga e responsável, pela incessante cooperação nos experimentos desenvolvidos neste trabalho, minha imensa gratidão;
- À minha amiga e companheira Luciana Cunha, humana e profissional, pessoa diferencial, que fez a diferença para o desenvolvimento desta dissertação através da sua atenção, orientação sábia e apoio nos momentos difíceis, tornando-os divertidos;
- Aos técnicos do Instituto de Química da UERJ Dolores, Eduardo, Maria Elena, Rita Maria, Lorna e Mônica pela pró-atividade no apoio em laboratório e pelas análises de espectroscopia de infravermelho, termogravimetria e ASAP;
- À aluna Camila Lopes, pela realização dos primeiros experimentos deste trabalho;
- Às amigas do mestrado Aline, Ana Lúcia, Gabriela e a todos os colegas do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTAM) pela amizade, ajuda e momentos alegres e de distração;
- Aos técnicos Denilson, Lessandra e Joel (EQ/IME) pelas análises de FTIR e MEV;
- À Carla Pereira (EQ/UFRJ) pela grande cooperação através das análises de cromatografia e de caracterização do biodiesel;
- À Viviane (INMETRO) pelas análises de teor de água e massa específica;
- À Professora Márcia Amorim e Flávia pelo auxílio nas análises de microscopia ótica.
- À Professora Rosângela e ao técnico Leandro (IQ/UFRJ) pelas análises de RMH<sup>1</sup>H e ajuda nas interpretações dos espectros;
- À Professora Elizabeth Roditi (IQ/UFRJ) pela imensa atenção, contribuição, orientação e esclarecimentos para o desenvolvimento desta dissertação.
- Ao corpo docente e a todos da Pós-graduação em Química da UERJ pela oportunidade e apoio.
- Aos meus amigos e colegas de trabalho da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que sempre me motivaram, apoiaram e me deram força para a conclusão deste trabalho.

## A EXCELÊNCIA DA SABEDORIA

Filho meu,  
se aceitares as minhas palavras e esconderes contigo os meus mandamentos,  
para fazeres atento à minha sabedoria o teu ouvido,  
e para inclinares o teu coração ao entendimento,  
e se clamares por entendimento e por inteligência alçares a tua voz,  
se como a prata buscares e como a tesouros escondidos a procurares,  
então entenderás o temor do Senhor e acharás o conhecimento de Deus.

O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, bem-aventurado o homem que a acha e  
adquire o conhecimento.

*Salomão*

*(Provérbios 2:1-5; 1: 7; 3:13)*

## RESUMO

OLIVEIRA, Erica Vanessa Albuquerque de. *Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea*. 2010. 130f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

O biodiesel é definido como um mono alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa derivado de fontes renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais. Sua importância está associada ao uso como um combustível alternativo para motores do ciclo Diesel. É obtido através da reação de transesterificação nas quais os triacilglicerídeos (óleo ou gordura) reagem com o álcool, em presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres de ácidos graxos e glicerol. Esta transesterificação pode ser por catálise homogênea ou heterogênea, dependendo do tipo de catalisador. O grande desafio da indústria é encontrar os parâmetros ideais desse processo a fim de alcançar um produto e uma rota de produção tecnologicamente eficiente e que seja ambientalmente correta. Nesta dissertação, estudou-se a síntese do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea. Foram realizadas reações de transesterificação por rotas metálica e etílica, empregando os catalisadores homogêneos (hidróxido de potássio e ácido sulfúrico) e heterogêneos [resinas comerciais de troca iônica (Amberlyst 15, Amberlyst 26 e Lewatit VPOC 1800)]. Estudou-se o efeito da variação do tipo e da percentagem de catalisador, razão molar álcool/óleo, temperatura e tempo de reação. As reações foram conduzidas em um reator de vidro, a pressão atmosférica e a conversão foi avaliada pela massa do produto, análises de espectrometria na região do infravermelho (FTIR) e de espectrometria de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN $^1\text{H}$ ). Na catálise homogênea, observaram-se rendimentos acima de 95 % com 1 % de KOH em todas as proporções metanol/óleo à temperatura ambiente. Com etanol, o máximo atingido foi de 82 % de ésteres na razão molar 6:1. Na catálise ácida homogênea, os rendimentos foram menores, atingindo o máximo de 81 % de conversão, com 3 % de ácido sulfúrico, razão metanol/óleo 12/1, 50 °C, por 3h. Nas reações aplicando as resinas de troca iônica, a melhor condição de reação encontrada foi com a utilização da Amberlyst 26, percentagem molar de 12,5 % (de grupos funcionais da resina em relação ao óleo), obtendo-se 100 % de conversão em ésteres com metanol, por 8 h de reação, a 65 °C e agitação 300 rpm. Com a Amberlyst 15, o máximo atingido foi de 13 % de rendimento, utilizando metanol, 50 % de resina, a 65 °C e por 8 h. Com a VPOC, não foram obtidos resultados significativos. Estes testes provam a viabilidade do uso da resina de troca iônica básica como um potencial catalisador para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Síntese de biodiesel. Transesterificação. Catálise Homogênea. Catálise Heterogênea. Resinas.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Erica Vanessa Albuquerque de. *Synthesis of biodiesel from transesterification of soybean oil by homogeneous and heterogeneous catalyses*. 2010.130f  
Dissertation (Master of Chemistry) – Chemistry of Institute, Rio de Janeiro of Estates of University, Rio de Janeiro, 2010.

Biodiesel is defined as a mono alkyl ester of fatty acids of long chain derived from renewable sources such as vegetable oils and animal fats. Its importance is related to the use as an alternative fuel for diesel cycle engines. The biodiesel could be obtained by the transesterification reaction in which triacylglycerides (oil or grease) react with alcohol in the presence of an acid or base catalyst to produce esters of fatty acids and glycerol. Such transesterification can be carried out by homogeneous or heterogeneous catalysis, depending on the type of catalyst. The major challenge is to find the ideal parameters of this process in order to achieve a technologically efficient product and route of production environmentally friendly. In this work, we studied the synthesis of biodiesel from transesterification of soybean oil employing homogeneous or heterogeneous catalyses. Transesterification reactions by methanol and ethanol routes were carried out using the homogeneous catalysts (potassium hydroxide and sulfuric acid) and heterogeneous [ion-exchange commercial resins (Amberlyst 15, Amberlyst 26 and Lewatit VPOC 1800)]. We studied the effect of varying the type and percentage of catalyst, molar ratio alcohol/oil, temperature and reaction time. The reactions were conducted in a glass reactor, atmospheric pressure and the conversion was evaluated by the product mass, analysis of spectrometry in the infrared region (FTIR), and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR). In homogeneous catalysis, yields above 95% with 1% KOH at any ratio methanol/oil at room temperature were achieved. With ethanol, the maximum conversion achieved was 82% ester at a molar ratio of 6:1. In homogeneous acid catalysis, the yields were lower, reaching a maximum of 81% conversion, with 3% sulfuric acid, methanol/oil ratio of 12/1, at 50 °C for 3 h. In the reactions where ion exchange resins were applied, the best reaction condition was found with the use of Amberlyst 26, molar percentage of 12.5% (functional groups of the resin in relation to oil), obtaining 100% conversion esters with methanol for 8h-reaction at 65°C and agitation at 300 rpm. With Amberlyst 15, the maximum reached was 13% yield, using methanol, 50% resin at 65 °C for 8 h. No significant results were obtained with VPOC resin. These results prove the feasibility of using basic ion-exchange resin as a potential catalyst for the production of biodiesel.

Keywords: Synthesis of biodiesel. Transesterification. Homogeneous Catalysis. Heterogeneous Catalysis. Resins.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ranking mundial dos países produtores de biodiesel.....	25
Figura 2	Esquema dos períodos de introdução do biodiesel no Brasil.....	26
Figura 3	Demanda obrigatória de biodiesel no Brasil.....	26
Figura 4	Estrutura de um triacilglicerídeo.....	29
Figura 5	Estruturas do (a) hexadecano e do (b) palmitato de etila.....	32
Figura 6	Produção mundial de óleos vegetais e gorduras animais.....	33
Figura 7	Porcentagem de óleos vegetais utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.....	34
Figura 8	Esquema da reação de transesterificação.....	35
Figura 9	Mecanismo de reação do triglicerídeo por catálise homogênea alcalina.....	37
Figura 10	Reação de saponificação.....	38
Figura 11	Fluxograma da produção de biodiesel por via alcalina.....	38
Figura 12	Mecanismo de reação via catálise ácida.....	40
Figura 13	Rendimento de ésteres metílicos em diferentes temperaturas e razão molar 55.....	42
Figura 14	Reação de transesterificação catalisada por ETS-10 a 100 °C.....	43
Figura 15	Representação esquemática das resinas de troca iônica.....	46
Figura 16	Micrografia de catalisadores sulfônicos baseados em resinas reticuladas de estireno.....	48
Figura 17	Mecanismo da transesterificação usando um catalisador sulfônico.....	49
Figura 18	Esquema do sistema experimental contínuo.....	49
Figura 19	Resultado da transesterificação com as resinas trocadores de íons (a) concentração de trioléina (b) concentração de oleato de etila.....	50
Figura 20	Resultados da transesterificação do óleo de coco, razão molar 300:1 (metanol/óleo), a 60 °C com diferentes resinas.....	51
Figura 21	Reação de transesterificação do óleo de coco com razão molar metanol/óleo (120:1 – 800:1) utilizando a resina Amberlyst 15.....	51
Figura 22	Influência do tipo de óleo no rendimento dos ésteres na reação catalisada pela Amberlyst 15 - metanol/óleo 300:1, a 60°C, por 8 h.....	52

Figura 23	Efeito da razão molar metanol/óleo (a) e da concentração do CAT- 30 (b) na transesterificação do óleo de babaçu.....	53
Figura 24	Resultados das conversões com catalisadores básicos (a) e ácidos (b).....	54
Figura 25	Conversão do óleo de canola em função da razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador 3% em massa; tempo de reação 1,5 h; temperatura de 45 °C.....	55
Figura 26	Conversão do óleo de canola em função da quantidade de catalisador, tempo de reação 1,5 h; razão molar metanol/óleo 6:1; a 45 °C.....	56
Figura 27	Conversão dos óleos vegetais, quantidade de catalisador 3%; tempo de reação 1,5 h; razão molar metanol/óleo 6:1; a 45 °C.....	56
Figura 28	Resinas comerciais Amberlyst 15, Lewatit VPOC 1800 e Amberlyst 26 da esquerda para direita.....	58
Figura 29	Sistema para produção de biodiesel.....	70
Figura 30	Espectro de infravermelho do óleo de soja.....	74
Figura 31	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja refinado.....	76
Figura 32	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja com ampliação.....	77
Figura 33	Microscopia ótica com aumento de 43 x das resinas Amberlyst 15, 26 e VPOC 1800.....	81
Figura 34	Micrografias eletrônicas de varredura da resina Amberlyst 15.....	82
Figura 35	Micrografias eletrônicas de varredura da resina Amberlyst 26.....	83
Figura 36	Micrografias eletrônicas de varredura da resina VPOC 1800.....	84
Figura 37	Decomposição térmica da resina Amberlyst 15.....	85
Figura 38	Decomposição térmica da resina Amberlyst 26.....	86
Figura 39	Decomposição térmica da resina VPOC 1800.....	87
Figura 40	Fotos do processo de separação de fases após a transesterificação do óleo de soja.....	88
Figura 41	Conversão de ésteres metílicos das reações com proporções molares 6:1, 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador entre 0,6 a 3,0% em massa.....	89
Figura 42	Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 6:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	90

Figura 43	Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 9:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	91
Figura 44	Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 12:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	91
Figura 45	Conversão de ésteres etílicos nas reações com proporções molares 6:1, 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador.....	92
Figura 46	Formação de goma.....	93
Figura 47	Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 6:1 e diferentes concentrações do catalisador.....	94
Figura 48	Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 9:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	94
Figura 49	Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 12:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	95
Figura 50	Conversão de ésteres etílicos e metílicos, a 25 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1 e 1 % de catalisador.....	96
Figura 51	Conversão de ésteres metílicos, a 50 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador.....	97
Figura 52	Conversão de ésteres etílicos, a 50 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador.....	98
Figura 53	Conversão de ésteres etílicos e metílicos, a 50 °C, por 3 h, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1 e 3 % de catalisador.....	99
Figura 54	Rendimento de ésteres metílicos utilizando os catalisadores comerciais.....	101
Figura 55	Rendimento de ésteres etílicos utilizando os catalisadores comerciais.....	102
Figura 56	Conversão de ésteres, utilizando a A-26 e variando a razão molar álcool/óleo.....	104
Figura 57	Monitoramento do rendimento de ésteres versus tempo empregando a A-26.....	104
Figura 58	Espectros de FTIR do óleo de soja e dos ésteres metílicos e etílicos.....	107
Figura 59	Espectro de RMN <sup>1</sup> H dos ésteres metílicos provindos da reação incompleta de transesterificação do óleo de soja.....	110

Figura 60	Espectro de RMN <sup>1</sup> H dos ésteres metílicos provindos da reação completa de transesterificação óleo de soja.....	111
Figura 61	Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 12:1 e diferentes concentrações de catalisador.....	112
Figura 62	Espectro de RMN <sup>1</sup> H dos ésteres etílicos provindos da reação completa de transesterificação do óleo de soja.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns.....	30
Tabela 2	Percentagem de ácidos graxos nos diferentes óleos vegetais.....	30
Tabela 3	Especificações dos óleos vegetais <i>in natura</i> e do óleo diesel.....	31
Tabela 4	Metanólise do óleo de babaçu catalisada por diferentes resinas.....	53
Tabela 5	Propriedades das resinas comerciais.....	59
Tabela 6	Equipamentos utilizados no trabalho.....	59
Tabela 7	Características físico-químicas do óleo de soja.....	73
Tabela 8	Bandas dos espectros de infravermelho dos óleos vegetais.....	75
Tabela 9	Sinais observados no espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja.....	77
Tabela 10	Resultados das propriedades estruturais das resinas comerciais.....	78
Tabela 11	Inchamento percentual e capacidade de troca iônica das resinas comerciais.....	79
Tabela 12	Análise comparativa dos rendimentos de ésteres etílicos e metílicos empregando as resinas comerciais.....	105
Tabela 13	Absorção dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e etílicos e do óleo de soja.....	108
Tabela 14	Sinais dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja, ésteres metílicos e etílicos.....	114
Tabela 15	Caracterização do biodiesel metílico e etílico obtido da melhor condição da catálise heterogênea utilizando a resina Amberlyst 26.....	115

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
1	<b>OBJETIVO</b> .....	22
1.1	<b>Objetivos Específicos</b> .....	22
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1	<b>Biodiesel</b> .....	23
2.2	<b>Biodiesel no Brasil e no Mundo</b> .....	23
2.3	<b>Especificação do Biodiesel</b> .....	27
2.4	<b>Vantagens do Biodiesel</b> .....	27
2.5	<b>Processo de Produção de Biodiesel</b> .....	28
2.5.1	<u>Matérias-primas</u> .....	29
2.5.1.1	Óleo de soja.....	33
2.5.1.2	Alcoóis.....	34
2.5.2	<u>Transesterificação</u> .....	35
2.5.2.1	Catálise Homogênea Básica.....	36
2.5.2.2	Catálise Homogênea Ácida.....	39
2.5.2.3	Catálise Heterogênea.....	40
2.6	<b>Resinas de Troca Iônica</b> .....	44
2.6.1	<u>Transesterificação Empregando Resinas de Troca Iônica</u> .....	47
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	58
3.1	<b>Reagentes Químicos</b> .....	58
3.2	<b>Resinas de Troca Iônica</b> .....	58
3.3	<b>Equipamentos</b> .....	59
3.4	<b>Metodologia Experimental</b> .....	60
3.4.1	<u>Caracterização Físico-Química do Óleo de Soja</u> .....	60
3.4.1.1	Índice de Acidez.....	60
3.4.1.2	Ácidos Graxos Livres.....	61
3.4.1.3	Índice de Saponificação.....	62
3.4.1.4	Viscosidade e Massa Específica.....	62
3.4.1.5	Teor de Umidade.....	62
3.4.2	<u>Determinação das Propriedades das Resinas Poliméricas</u> .....	63

3.4.2.1	Determinação da Densidade Aparente.....	63
3.4.2.2	Determinação da Área específica, Diâmetro médio e Volume de poros..	64
3.4.2.3	Microscopia Ótica.....	64
3.4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
3.4.2.5	Determinação de Inchamento Percentual em Solventes.....	65
3.4.2.6	Determinação do Teor de Sólidos.....	66
3.4.2.7	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica.....	66
3.4.2.8	Determinação da Capacidade de Troca Aniônica.....	67
3.4.2.9	Análise Termogravimétrica.....	69
3.4.2.10	Análise Elementar.....	69
3.4.3	<u>Catálise Homogênea</u> .....	70
3.4.4	<u>Catálise Heterogênea</u> .....	71
3.4.5	<u>Caracterização Físico-Química do Óleo de Soja</u> .....	72
3.4.5.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	72
3.4.5.2	Cromatografia Gasosa.....	72
3.4.5.3	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	72
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	73
4.1	<b>Caracterização do Óleo de Soja</b> .....	73
4.1.1	<u>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</u> .....	74
4.1.2	<u>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio</u> .....	76
4.2	<b>Determinação das Propriedades das Resinas Poliméricas</b> .....	78
4.2.1	<u>Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura</u> .....	81
4.2.2	<u>Análise Termogravimétrica</u> .....	85
4.3	<b>Transesterificação por Catálise Homogênea</b> .....	88
4.3.1	<u>Catálise Básica</u> .....	88
4.3.1.1	Obtenção de Ésteres Metílicos.....	89
4.3.1.2	Obtenção de Ésteres Etílicos.....	92
4.3.1.3	Comparação do Rendimento de Ésteres Metílicos e Etílicos.....	95
4.3.2	<u>Catálise Ácida</u> .....	96
4.3.2.1	Obtenção de Ésteres Metílicos.....	97
4.3.2.2	Obtenção de Ésteres Etílicos.....	98
4.3.2.3	Comparação do Rendimento de Ésteres Metílicos e Etílicos.....	99
4.4	<b>Transesterificação por Catálise Heterogênea</b> .....	100

4.4.1	<u>Obtenção de Ésteres Metílicos e Etílicos</u> .....	101
4.4.2	<u>Comparação do Rendimento de Ésteres Metílicos e Etílicos</u> .....	105
4.5	<b>Caracterização do Biodiesel</b> .....	107
4.5.1	<u>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</u> .....	107
4.5.2	<u>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio</u> .....	110
4.5.3	<u>Testes de Caracterização</u> .....	115
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	117
6	<b>SUGESTÕES</b> .....	119
7	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	120
	<b>ANEXO A: Espectros de RMN<sup>1</sup>H</b> .....	127

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

- XI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Rio de Janeiro, de 29 a 31 de outubro de 2007, sob o título “Síntese de biodiesel a partir de óleo de soja por meio de catálise heterogênea empregando resinas poliméricas comerciais.”
- 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras, Minas Gerais, de 07 a 11 de julho de 2008, sob o título “Análise Comparativa das rotas metílica e etílica para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica.”
- XLVII Congresso Brasileiro de Química – ABQ, Rio de Janeiro, de 29 de setembro a 03 de outubro de 2008, sob o título “Comparação das rotas metílica e etílica na produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica.”
- XVIII Semana de Iniciação Científica da UERJ, Rio de Janeiro, no ano de 2008, apresentado sob o título “Comparação das rotas metílica e etílica na obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica.”
- Colóquio Franco-Brasileiro de Polímeros e Meio Ambiente, Rio de Janeiro, no período de 19 e 20 de outubro de 2009, sob o título “Emprego de resinas poliméricas na transesterificação do óleo de soja.”

Durante a realização da parte experimental desta Dissertação, a autora teve a oportunidade de co-orientar os trabalhos de Iniciação Científica (CNPq/UERJ) das alunas relacionadas abaixo, às quais agradece copiosamente suas significativas colaborações:

- Dominiki Mendes Thomaz, aluna do curso de Engenharia Química do IQ/UERJ (abril de 2008 a outubro de 2009).
- Camila Lopes, aluna do curso de Engenharia Química do IQ/UERJ (abril a dezembro de 2007).



## INTRODUÇÃO

No quadro atual mundial, além da preocupação com o cenário energético e econômico, há um aumento crescente sobre as questões ambientais, principalmente àquelas referentes à redução de emissões dos gases que causam o efeito estufa (GEE). Diante disso, nos últimos anos, especialistas de todo mundo voltaram suas pesquisas em torno de um “combustível verde” e de outras fontes renováveis, a fim de conciliar o aspecto ambiental e o desafio de atender a demanda por energia sustentável (CRIPPA, 2005).

Uma motivação no setor industrial tem sido o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia como substituto total ou parcial dos combustíveis fósseis. O biodiesel, por exemplo, é um combustível alternativo aos combustíveis fósseis. Derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, é considerado como um combustível biodegradável e não tóxico. A sua inclusão na matriz energética tem sido um potencial de desenvolvimento promissor em diversos setores de cunho econômico, social, ambiental e tecnológico (SRISVASTAVA et al., 2000).

O biodiesel é perfeitamente miscível e semelhante ao óleo diesel mineral do ponto de vista físico-químico, podendo ser utilizado puro ou em misturas diesel/biodiesel em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas e onerosas. É tratado como um combustível menos poluente, por não possuir sulfetos, compostos sulfurados e aromáticos.

Dados publicados pela *Environmental Protection Agency* (EPA), em 2002, mostram que o uso de biodiesel em motores a diesel convencionais, contribui substancialmente para a redução das emissões de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), gases sulfurados (SO<sub>x</sub>), materiais particulados (PM), hidrocarbonetos, compostos poliaromáticos de alto potencial carcinogênico, exceto para os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (ABREU et al., 2004).

Em relação à produção de biodiesel, o processo mais aplicado industrialmente é a reação de transesterificação, na qual os óleos ou as gorduras, que são ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados do glicerol (triacilglicerídeos), reagem com o metanol, em presença de um catalisador básico (hidróxido de sódio ou potássio), formando um alquil éster, denominado biodiesel (HOLANDA, 2004).

Na reação de transesterificação, vários fatores são importantes para a obtenção de uma boa eficiência no rendimento de ésteres, dentre eles estão: razão molar álcool/óleo, temperatura, tempo de reação, tipo e quantidade de catalisador. Em relação a este último fator,

o método convencional utiliza catalisadores homogêneos como hidróxidos de sódio e potássio ou ácido sulfúrico. Entretanto, a dificuldade da remoção destes catalisadores e a grande quantidade necessária para a lavagem do produto são desvantagens presentes neste processo (DI SERIO, 2007).

Uma alternativa que se vem sendo estudada é o uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, resinas de troca iônica. Estas resinas podem ser empregadas na transesterificação, pois possuem sítios ativos básicos ou ácidos que podem atuar como catalisadores. Estas resinas têm vantagens como de serem facilmente removidas do meio reacional por filtração simples; podem ser recuperadas e reutilizadas; diminui o número de lavagens do produto; e cooperam para a obtenção de uma glicerina pura ao final do processo, com aspecto límpido e incolor. Dessa forma, a reação de transesterificação por catálise heterogênea pode ser considerada como um processo promissor e tecnologicamente mais limpo (DI SERIO, 2007).

## 1. OBJETIVO

O objetivo desta dissertação é estudar a síntese do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja pelas rotas metílica e etílica e através das vias catalíticas, homogênea e heterogênea.

### 1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Avaliar a reação de transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea empregando catalisador ácido e básico;
- 2) Estudar as condições reacionais adequadas à reação de transesterificação do óleo de soja por catalise homogênea, avaliando o efeito das variáveis: proporção molar álcool/óleo, tipo de álcool, temperatura e quantidade de catalisador;
- 3) Avaliar a reação de transesterificação do óleo de soja por catálise heterogênea empregando como catalisador as resinas comerciais ácidas e básicas;
- 4) Estabelecer as condições reacionais adequadas à reação de transesterificação do óleo de soja por catalise heterogênea, investigando a variação dos seguintes parâmetros: tipo de álcool, razão molar álcool/óleo e quantidade de catalisador;
- 5) Correlacionar a eficiência catalítica da reação de transesterificação com as propriedades físico-químicas das resinas comerciais;
- 6) Comparar o rendimento de ésteres metílicos e etílicos obtidos na transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea e heterogênea.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção, serão abordados os principais temas relacionados ao biodiesel, enfatizando seus principais métodos de produção e os catalisadores que podem ser empregados.

### **2.1. BIODIESEL**

Pela *National Biodiesel Board* (NBB) o biodiesel é definido como derivado do éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal e obtido por diferentes processos tais como craqueamento, transesterificação e esterificação. Já o Art. 6º, inciso XXIV da Lei nº 11.097/2005, o define como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel).

Na Resolução ANP nº7, de 19 de março de 2008, que trata da sua especificação, é colocado da seguinte forma no Art. 2º, inciso I: “biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.”

Então de modo resumido, o biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais que visa substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo.

### **2.2. BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO**

A história da aplicação de óleos vegetais como combustível nasceu em 1895 quando Rudolf Diesel, inventor dos motores de combustão interna (motor diesel), utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Foi considerado um visionário ao fazer a afirmação:

O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo [...]. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. No entanto, com o tempo, tornar-se-ão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente (SUAREZ, 2007).

Entretanto, desde o início do século XX que o óleo mineral passou a ser o combustível largamente usado nestes tipos de motores devido ao menor custo, melhores propriedades físico-químicas que os de origem vegetal e a alta disponibilidade na época (SUAREZ, 2007).

As crises do mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de 70 e 90 do século XX, devido a Segunda Guerra Mundial, aliadas ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental da população, conduziram a um novo movimento no sentido de produção e uso emergencial de óleos vegetais puros e de seus derivados. Neste cenário, os biocombustíveis, começaram a ser amplamente testados e pesquisados por diversos países no sentido de otimizar os processos de produção (SUAREZ, 2007).

Desde os anos 90, a Europa vem desenvolvendo o processo de industrialização do biodiesel, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala (SUAREZ, 2007). Atualmente, de acordo com a *Oil World*, a União Européia produziu no ano de 2008 mais de 7,7 milhões de toneladas de biodiesel em cerca de quarenta unidades produtoras. Isto equivale um aumento de 35,7% em relação ao ano de 2007 e corresponde a 90% da produção mundial (ANP, 2009). A Alemanha, por exemplo, desde o início do uso até os dias de hoje é o maior país produtor e consumidor de biodiesel no mundo, segundo a *European Biodiesel Board* (EBB). Em 2008, o país produziu cerca de 2,8 milhões de toneladas de biodiesel e a estimativa para 2009 é superior a 5,2 milhões de toneladas, provindos principalmente do óleo extraído da colza (EBB, 2008).

O segundo lugar em produção é a França (um milhão t/ano), seguido da Itália (595 mil t/ano) e Bélgica (277 mil t/ano), segundo a EBB. Com exceção da Alemanha e da Áustria, os demais países da Europa utilizam o biodiesel misturado ao diesel na proporção de 5 a 20%. Estudos apontam que até final de 2010, 5,75% de todo combustível consumido na Europa será renovável e 20%, em 2020 (CRIPPA, 2005).

Nos Estados Unidos, a utilização de biodiesel começou a partir do programa intitulado “Programa Ecodiesel” onde o objetivo era o uso do biodiesel nos ônibus escolares nas grandes cidades, com a motivação em melhorar a qualidade do meio ambiente. A proporção comum era de 20% de biodiesel misturado ao óleo diesel, chamada de EcoDiesel B-20. O marco regulatório dos padrões para o biodiesel foi determinado através da norma ASTM D-6751 e a política americana de produção e utilização provêm do *National Biodiesel Board* (NBB). A principal matéria-prima utilizada é a soja, complementada com óleos de fritura usados. De

acordo com estatísticas da EBB, os Estados Unidos é o segundo produtor mundial de biodiesel, chegando aproximadamente a 2,6 milhões de toneladas/ano (RATHMANN, 2005).

Países como Canadá, Malásia, China, Japão e Índia, já apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando a produção e utilização de biodiesel<sup>1</sup>.

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com os estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no século XX, ganhando destaque em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo - Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que nasceu na primeira crise do petróleo. Em 1980, passou a se chamar Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol (CARVALHO, 2007). Nesta mesma época, o Brasil se destacou como referência mundial com a entrada do Proálcool (Programa Nacional do Álcool), programa de substituição de combustíveis fósseis no mercado automotivo mundial (CARVALHO, 2007) e foi depositada a primeira patente brasileira sobre produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

De acordo com a EBB e EIA/EUA, o Brasil é o 4º país do ranking mundial em produção de biodiesel, com pouco mais de um milhão de toneladas produzidas no ano de 2008, ficando atrás apenas da Alemanha, Estados Unidos e França conforme visto na Figura 1.

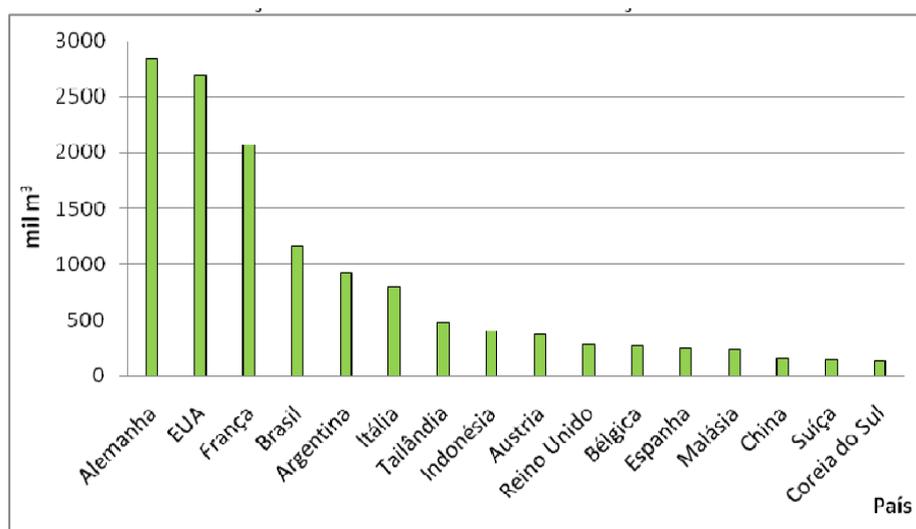


Figura 1 – Ranking mundial dos países produtores de biodiesel (ANP, 2009)

<sup>1</sup> Disponível no portal [www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com). Acesso em 17 out 2009.

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate ao efeito estufa, em 13 de janeiro de 2005, pela Lei nº. 11.097, deflagrou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Esta lei estabeleceu percentuais mínimos de mistura biodiesel ao diesel (BXX<sup>2</sup>) ao longo dos anos, conforme apresentado na Figura 2:



Figura 2 – Esquema dos períodos de introdução do biodiesel no Brasil (ANP, 2009)

A partir de janeiro de 2008, a mistura B2 passou a ser obrigatória em território nacional com estimativa de um bilhão de litros anuais até 2012. Entretanto, através da Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), de 18/05/2009, determinou-se o aumento do percentual para 4% em volume da adição do biodiesel ao óleo diesel a partir de julho de 2009. E em meados de 2009, o CNPE antecipou a adição de 5% a partir de janeiro de 2010. Portanto, os percentuais de mistura crescem gradativamente de maneira a permitir que o mercado se ajuste às condições de oferta e demanda (Figura 3).

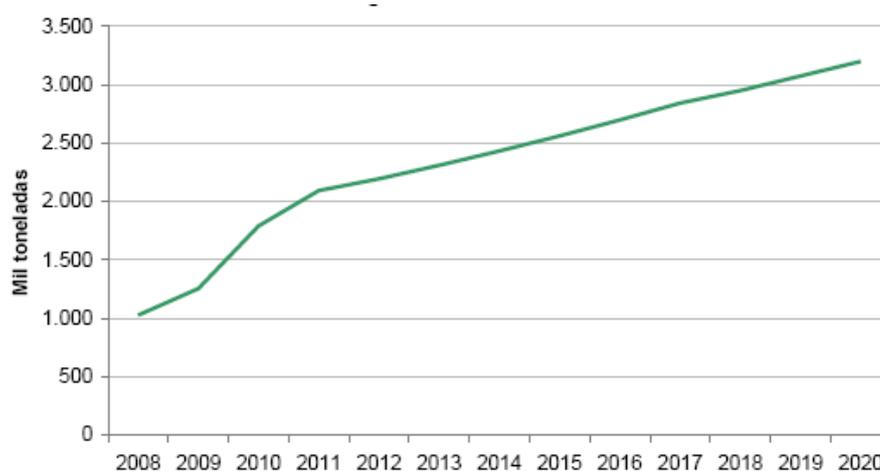


Figura 3 – Demanda obrigatória de biodiesel no Brasil (ABIOVE, 2009)

<sup>2</sup> A ANP adotou a expressão mistura BXX na qual B significa biodiesel e XX a proporção deste misturado ao óleo diesel. A sigla B2, por exemplo, significa 2% de biodiesel e 98% de óleo diesel, B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de diesel e B100 o biodiesel puro.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo encontram-se autorizadas para operação 64 plantas de biodiesel, e destas, 46 têm autorização para comercialização do B100, perfazendo uma capacidade nominal de cerca de 2,4 milhões de m<sup>3</sup>/ano (ANP, 2009).

### **2.3. ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

Através da Resolução nº 7, de 20/03/2008, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu as especificações do biodiesel puro (B100) a ser adicionado no óleo diesel automotivo, e este, deve atender ao Regulamento Técnico nº 1/2008 anexo na Resolução.

Na Europa a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas DIN 14214. Nos EUA, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) especifica as características mínimas para o biodiesel conforme a norma ASTM D6751 para uso em motores diesel. A maior experiência americana é com o combustível puro ou misturado com diesel denominado B20, 20% biodiesel e 80% diesel (CADERNOS NAE, 2005).

A especificação brasileira é similar à americana e européia, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. Enquanto a especificação brasileira e americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto crucial em todas é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão (CADERNOS NAE, 2005).

### **2.4. VANTAGENS DO BIODIESEL**

Dentre as principais vantagens do biodiesel sobre os combustíveis derivados do petróleo, destacam-se as seguintes:

- Vantagens técnicas: o biodiesel possui um ponto de combustão (149 °C) maior do que o do diesel (51 °C), tornando os equipamentos que utilizam biodiesel mais seguros; não requer armazenamento especial; pode ser utilizado puro ou misturado em qualquer motor

convencional a diesel; tem alto índice de cetano e teor médio de oxigênio em torno de 11%, o que compensa seu menor poder calorífico frente ao diesel mineral; possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional e maior viscosidade, aumentando a vida útil dos motores devido ao seu poder lubrificante (NETO, 2000; PIANOVSKI, 2002).

- Vantagens econômicas: possui nicho de mercado específico, diretamente associado às atividades agrícolas; favorece a diminuição da importação do óleo diesel (NETO, 2000).

- Vantagens ambientais: proporciona a redução de 78% das emissões poluentes como o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é o principal gás responsável pelo efeito de estufa (ARANDA & ANTUNES, 2004); reduz a emissão de particulados; é livre de enxofre e aromáticos; tem caráter não tóxico e biodegradável; além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI, 2005).

- Vantagens Sociais: a inclusão social através do investimento na agricultura familiar também é uma meta do programa nacional para produção e uso do biodiesel. Os produtores de biodiesel que obtiverem o Selo Combustível Social, concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA), ganham benefícios tributários e financeiros. Em contrapartida, devem adquirir matéria-prima de agricultores familiares, e garantir os gastos com assistência e capacitação técnica (LIMA, 2005). Atualmente, mais de 92% dos produtores com capacidade instalada de biodiesel possuem o Selo Social e trabalham com a agricultura familiar, uma exigência para participar dos leilões da ANP (ANP, 2009).

## **2.5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL**

As principais matérias-primas utilizadas no processo de produção de biodiesel são as oleaginosas e as gorduras animais. Para que estes produtos se adequem em motores de combustão a diesel, devem ser submetidos a processos físico-químicos específicos, os quais se podem destacar: craqueamento térmico, microemulsificação, esterificação e transesterificação. Dentre esses, a transesterificação é o processo mais empregado industrialmente e será o foco de estudo deste trabalho.

### 2.5.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Os óleos vegetais e a gordura animal são as matérias-primas graxas mais típicas para produção de biodiesel. São constituídos por triacilglicerídeos (cerca de 90 a 98%), bem como de mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídios, fosfatídeos, carotenos, compostos de enxofre e traços de água (BOBBIO, 1992). Os triacilglicerídeos são ésteres formados por três ácidos graxos e glicerol conforme apresentado na Figura 4.

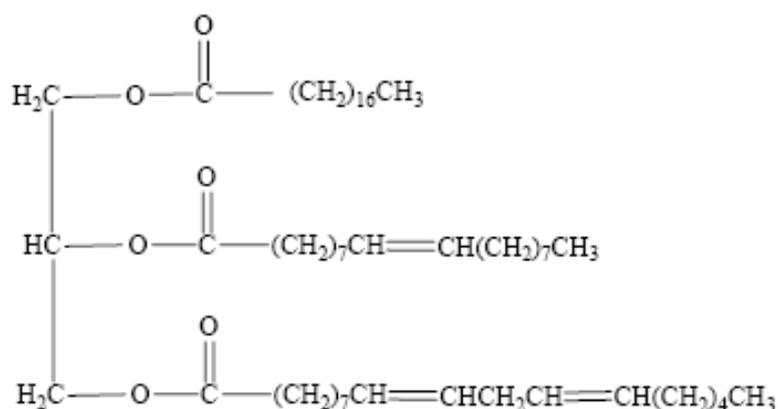


Figura 4 - Estrutura de um triacilglicerídeo (SRIVASTAVA, 2000)

Quando os triacilglicerídeos possuem grande proporção de ácidos graxos saturados apresentam ponto de fusão elevado e são sólidos a temperatura ambiente. São o que chamamos de gorduras. Os triacilglicerídeos, que são constituídos na maioria por ácidos graxos insaturados ou poliinsaturados, têm pontos de fusão muito baixos e são denominados óleos (BOBBIO, 1992).

Os óleos, especificamente, são uma mistura de ésteres derivados de glicerol (triacilgliceróis ou triacilglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbonos com diferentes graus de insaturação. A Tabela 1 mostra os ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais.

Tabela 1 – Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns

Ácidos Graxos	Estrutura <sup>1</sup>	Fórmula
Láurico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Esteárico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Araquídico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Behênico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Ligonocérico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoléico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Erúcido	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

Fonte: SRIVASTAVA, 2000.

<sup>1</sup>número de carbono: número de insaturações do ácido graxo.

Os óleos são compostos em média por cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Esses ácidos compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos dos óleos (NETO, 2000). Entretanto, dependendo da espécie oleaginosa, há variações na composição química do óleo como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Percentagem de ácidos graxos nos diferentes óleos vegetais

Estrutura	Ácido Graxo	Soja	Algodão	Milho	Oliva
C14:0	Mirístico	0,1	1,0	0	0,1
C16:0	Palmítico	10,5	25,0	11,5	16,9
C18:0	Esteárico	3,2	2,8	2,2	3,9
C18:1 (9)	Oléico	22,3	17,1	26,6	63
C18:2 (9,12)	Linoléico	54,5	52,7	58,7	14,8
C18:3 (9,12,15)	Linolênico	8,3	0	0,8	0,9
C20:0	Eicosanóico	0,2	0	0,2	0

Fonte: VIEIRA, 2000.

A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas de alguns óleos vegetais e compara às do óleo diesel.

Tabela 3 - Especificações dos óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel

Estrutura	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	Óleo diesel
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd <sup>1</sup>	38	38 - 40	36 - 39	38	40
Densidade a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	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 a 90% (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,01
Cor (ASTM)	1,0	0,5	1,0	nd	2,0	2,0
Resíduo de carbono (%)	nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

Fonte: NETO, 2000.

<sup>1</sup>nd - não determinado.

Os óleos vegetais apresentam vantagens em sua composição e características para o uso como combustível, como por exemplo, elevado poder calorífico, ausência de enxofre e por serem de origem renovável. Contudo, a alta viscosidade, densidade e baixa volatilidade dos óleos *in natura* o tornam limitado para o uso direto como combustível de motores. Essas características dos óleos podem gerar vários problemas como: a formação de gomas e depósitos de resíduos de carbono no motor; a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo ocasionada pela reação de polimerização (PETERSON et al., 1983); a obstrução dos filtros de óleo e sistemas de injeção; o comprometimento da durabilidade do motor e a emissão de acroleína, substância altamente tóxica e cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol residual (RINALDO et al., 2007).

Para contornar esses problemas, na década de 70, surgiu o processo de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Foi uma solução estratégica para o setor energético, pois este processo possibilitou a obtenção da mistura de ésteres mais leves, denominada biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (SHAY, 1993). A Figura 5 mostra uma comparação entre as estruturas do hexadecano e do palmitato de etila, componentes de referência do diesel de petróleo e do biodiesel, respectivamente. É possível perceber a similaridade das estruturas, com vantagem para o éster

(biodiesel) por apresentar molécula oxigenada, que possibilita melhor comportamento frente à combustão (ANASTOUPoulos et al., 2005).

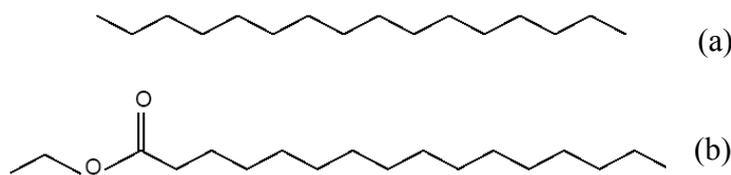


Figura 5 - Estruturas do (a) hexadecano e do (b) palmitato de etila  
(ANASTOUPoulos et al., 2005)

Em relação aos tipos de oleaginosas, destacam-se as principais cotadas para a produção de biodiesel, a soja, o algodão, o amendoim, o dendê, o girassol, a mamona, e o pinhão manso. Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada, apresenta características específicas na produtividade por hectare e na percentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão. Essa produtividade também está diretamente associada às condições de clima e do solo, às tecnologias de cultivo, à qualidade das sementes e às tecnologias de processamento praticadas (CARTILHA SEBRAE, 2007).

Dentre as matérias-primas citadas, a soja é a principal para a produção de biodiesel, já que quase 80% da produção de óleo do Brasil provem dessa leguminosa. O principal motivo deve-se ao comércio de farelo e de proteínas da soja que possuem alto valor no mercado. Essa leguminosa é amplamente cultivada em vários países do mundo e os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China (FERRARI, 2005).

No Brasil, as principais áreas produtoras de soja estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás são os principais produtores do Brasil (FERRARI, 2005).

São também consideradas matérias-primas para a produção de biodiesel as gorduras animais, destacando-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, e os óleos e gorduras residuais (descarte), resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial. Os óleos de frituras de alimentos também representam grande potencial de oferta em alguns países, como nos EUA, tendo como fontes principais lanchonetes, cozinhas industriais, esgotos municipais e águas residuais de processos de indústrias alimentícias (HOLANDA, 2004).

### 2.5.1.1. ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja atualmente ocupa a 2ª posição na oferta mundial de óleos e gorduras, de acordo com a *Oilworld* (2009). Entre 2007 e 2008, a produção desse óleo situou-se em torno de 38 milhões de toneladas, depois do óleo de palma com 40,8 milhões de toneladas. Outros óleos vegetais, com produção mundial significativa foram os de colza e de girassol, com aproximadamente 18,5 e 9 milhões de toneladas, respectivamente. Os de algodão e amendoim com aproximadamente 5 milhões de toneladas cada um, conforme apresentado na Figura 6.

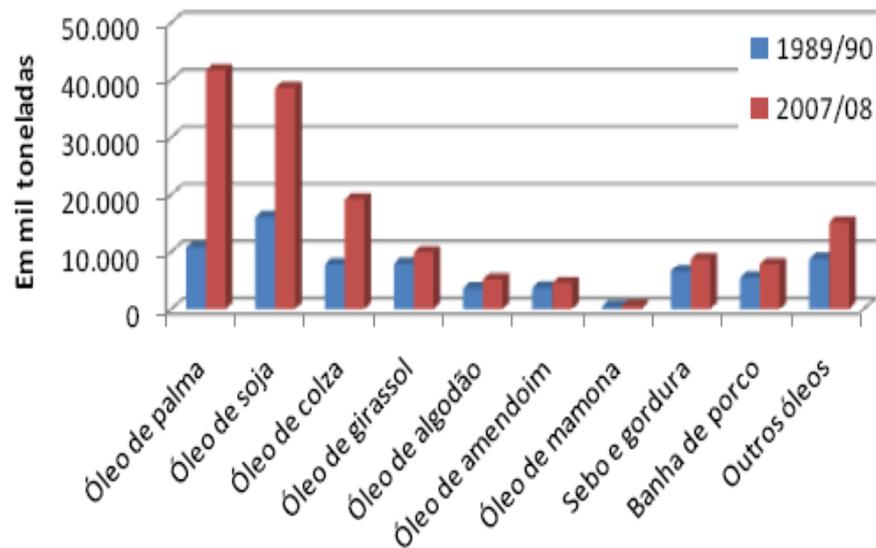


Figura 6 – Produção mundial de óleos vegetais e gorduras animais (ANP, 2009)

No Brasil, atualmente, o óleo de soja é o carro chefe da produção de biodiesel. De acordo com dados da ANP, a matéria-prima é responsável por quase 80% da produção do biocombustível. Outras matérias-primas com participação significativa são o sebo bovino, o qual vem sendo utilizado entre 15% e 20%, e o óleo de algodão, com 3% e 5%. Outros materiais graxos participam residualmente. A Figura 7 mostra a percentagem de representação dos diversos tipos de matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.

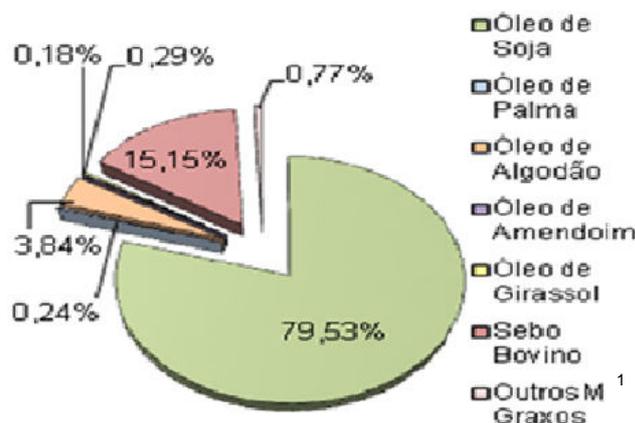


Figura 7 – Percentagem de óleos vegetais utilizadas no Brasil para produção de biodiesel. <sup>1</sup>Outros materiais graxos: óleos e gorduras residuais (ANP, 2009)

### 2.5.1.2. ALCOÓIS

O metanol e o etanol são os alcoóis mais adequados para a produção de biodiesel. No mundo, quase a totalidade do biodiesel produzido é pela rota metílica. O etanol, apesar de renovável e menos tóxico, apresenta desvantagens técnicas, econômicas e ambientais quando aplicado no processo.

O metanol é um líquido incolor, de baixa viscosidade, inflamável a temperatura ambiente e tóxico por inalação, ingestão ou por contato prolongado com a pele. Inicialmente era produzido da destilação da madeira, mas apesar de ser uma via renovável, por razões técnico-econômicas esta tecnologia foi abandonada. Atualmente, é produzido através da redução catalítica do monóxido e dióxido de carbono provenientes do gás natural (HOLANDA, 2004).

O etanol ou álcool etílico é uma substância incolor, de sabor adocicado e cheiro característico penetrante. É miscível em água, gasolina, glicerina, etc. É obtido por via fermentativa a partir de vegetais ricos em açúcares como cana-de-açúcar e beterraba; a partir do amido, extraído do arroz ou do milho; e a partir da celulose, extraída da madeira. Entretanto, no Brasil, o etanol produzido provém da cana-de-açúcar (HOLANDA, 2004).

Na produção de biodiesel, o metanol proporciona maiores vantagens comparado ao etanol. Quando em excesso na presença do íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), quebra-se e forma o íon metóxido, este ataca os triglicerídeos com maior facilidade e rapidez devido sua alta

reatividade e menor efeito indutivo de repulsão de elétrons do grupo metila. Com o etanol, além da reação ser mais lenta, a saponificação é favorecida devido ao maior teor de água contido nele (SCHUCHARDT et al., 1998). Além disso, o etanol é um agente solubilizante entre o biodiesel e a glicerina melhor que o metanol, assim desfavorecendo a reação direta e dificultando a separação dos produtos. Analisando a estequiometria da reação de transesterificação, outra desvantagem do etanol é em relação ao seu consumo em peso. O consumo de metanol é cerca de 10% em relação ao peso da matéria-prima processada, enquanto o consumo de etanol é de 15%, ou seja, quase 50% maior que o da rota metílica (HOLANDA, 2004).

Contudo, apesar do Brasil ser um dos maiores em produção e exportação de etanol, mas os fatores econômicos e técnicos ainda inviabilizam o investimento do etanol para produção industrial de biodiesel.

### 2.5.2. TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação ou alcoólise é a reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool produzindo uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. O processo global de transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e diglicerídeos são os intermediários (GERIS, 2007). A Figura 8 mostra a reação de transesterificação.

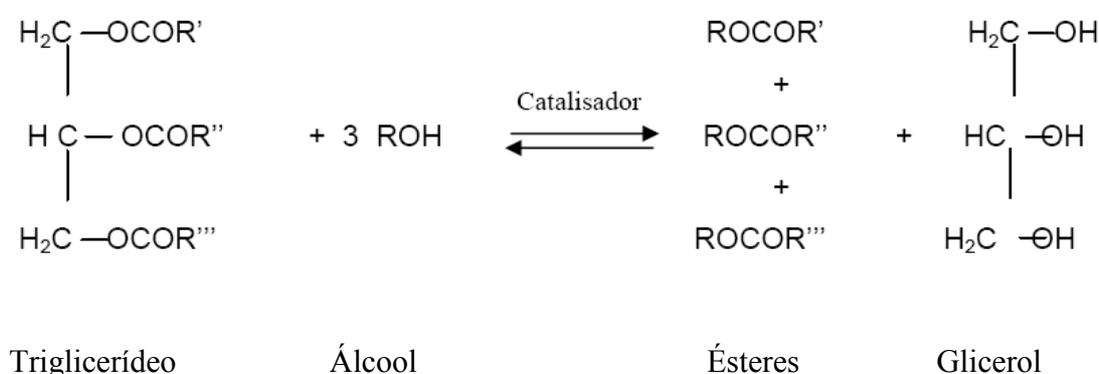


Figura 8 – Esquema da reação de transesterificação (LOTERO, 2005)

Nesta reação, são necessários três moles de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres. Por isso, na prática, essa relação é de 6:1 (álcool/triglicerídeo) para aumentar a geração do produto (MA et al., 1999).

A glicerina formada é recuperada, e posteriormente, pode ser aproveitada como insumo principalmente pelas indústrias farmacêuticas e de cosméticos (PARENTE, 2003).

Segundo a literatura, a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pela razão molar álcool e óleo, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (SCHUCHARDT et al., 1998).

Entre os alcoóis que podem ser empregados, encontram-se metanol, etanol, n-propanol e n-butanol. Como citado anteriormente, o metanol e o etanol são os mais frequentemente utilizados, contudo, é preferível o metanol para a transesterificação por razões de natureza física e química (cadeia curta e maior polaridade). Embora o etanol seja mais popular, provem de fonte renovável e é muito menos tóxico que o metanol, a sua utilização implica num sistema completamente isento de água, para evitar a formação de sabões e facilitar a separação da glicerina (MA et al., 1999).

Um catalisador é geralmente usado para acelerar a taxa de velocidade da reação, e, portanto, melhorar o rendimento, podendo ser básico, ácido ou enzimático. A seguir são descritos os tipos de processos catalíticos mais usados para síntese de biodiesel por transesterificação.

### **2.5.2.1. CATÁLISE HOMOGÊNEA BÁSICA**

A catálise homogênea é aquela em que o catalisador e os reagentes estão na mesma fase reacional. Quando se utiliza uma base como catalisador da reação, denomina-se catálise homogênea básica.

As reações com catalisadores básicos são mais rápidas e eficazes do que com catalisadores ácidos (FREEDMAN et al., 1986). Por isso, a transesterificação homogênea por catálise básica é o processo mais utilizado nas indústrias para a produção de biodiesel. A Figura 9 mostra o mecanismo de reação da catálise básica.

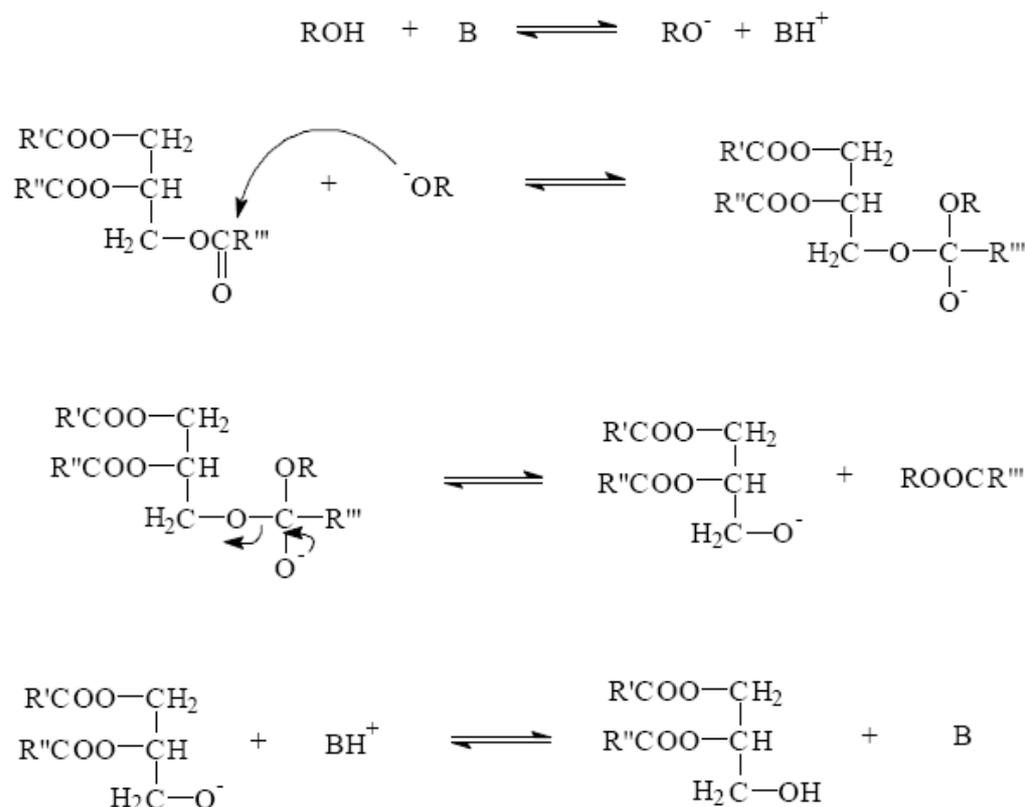


Figura 9 - Mecanismo de reação do triglicerídeo por catálise homogênea alcalina R''= glicerídeo, R'= cadeia carbônica de ácidos graxos, R= grupo alquil do álcool, B = base (SCHUCHARDT et al., 1998)

A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do íon alcóxido ao carbono carbonílico do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico. Após, há a eliminação do alquil éster, restando o diglicerídeo. Por fim, o catalisador é desprotonado, regenerando a espécie ativa, que pode reagir com uma segunda molécula do álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de alquil ésteres e glicerol (MEHER et al., 2006).

As bases mais empregadas neste processo são hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) e os alcóxidos, em uma razão molar variando de 1:1 a 6:1 em relação ao álcool empregado. A grande desvantagem deste processo é a presença de água e de ácidos graxos livres, os quais contribuem para a reação de saponificação (SCHUCHARDT et al., 1998). A Figura 10 apresenta a reação de saponificação.

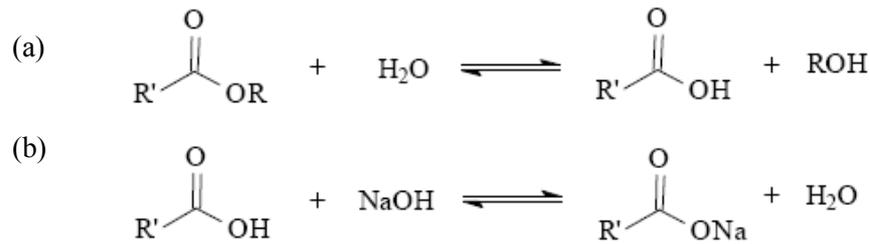


Figura 10 - Reação de saponificação (LOTERO, 2005)

Primeiramente, a água presente no meio promove a formação de ácidos graxos, em seguida estes ácidos graxos livres reagem com a base (catalisador) e produz o sal (sabão) e a água (LOTERO, 2005). O sabão formado consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, acrescentando viscosidade, formando géis e dificultando a separação da glicerina (FREEDMAN et al., 1986; FUKUDA, 2001). Por isso, é recomendável que a concentração de ácidos graxos livres no triglicerídeo empregado seja menor que 0,5% e os reagentes estejam anidros, senão poderá dificultar a síntese do biodiesel, diminuindo o rendimento da reação (FREEDMAN et al., 1984; MA et al., 1998). A Figura 11 mostra o processo mais empregado industrialmente com o uso de álcalis de baixo custo e recuperação do álcool e da glicerina.

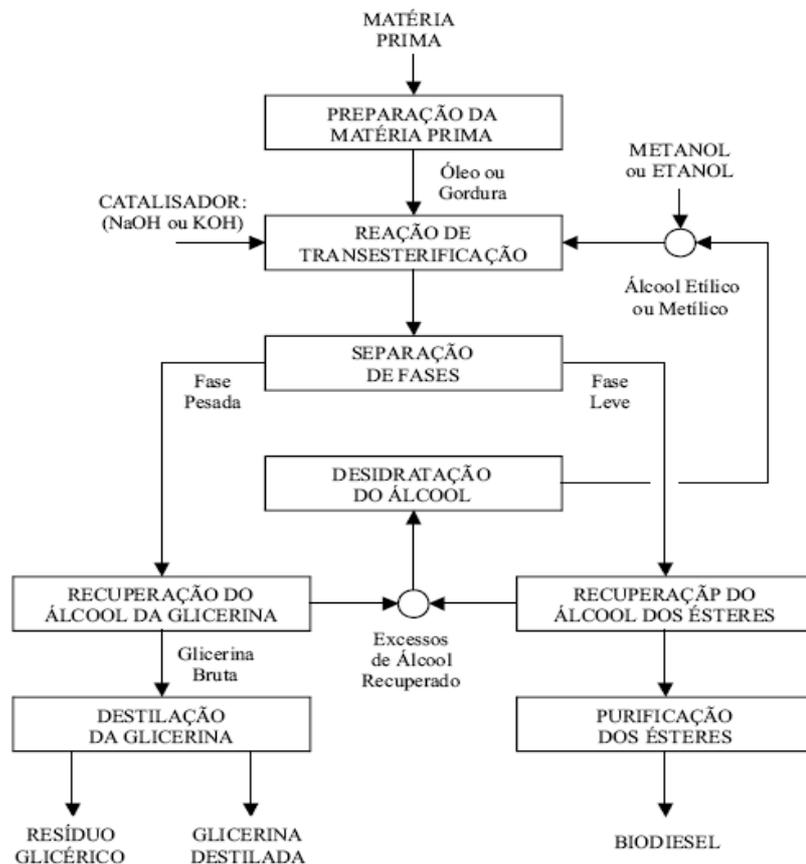


Figura 11 - Fluxograma da produção de biodiesel por via alcalina (PARENTE, 2003)

Freedman e colaboradores (1986, 1984) estudaram o efeito da relação molar (de 3:1 a 6:1) na conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos e verificaram, para que uma boa conversão seja alcançada (98% de ésteres), normalmente utiliza-se razão molar álcool/óleo de 6:1, temperatura de operação variando aproximadamente de 60 °C a 70 °C e quantidade de catalisador na mistura num limite de 0,5 a 1,0% em massa do óleo.

Outros autores como Rashid e Anwar (2008), avaliaram o efeito da temperatura na reação de transesterificação do óleo de soja refinado com metanol, razão molar 6:1 e 1% de hidróxido de sódio. Verificaram que, após 5 minutos de reação, os rendimentos de ésteres a 65, 50 e 35 °C foram 68, 65 e 63,5%, respectivamente. Após 2 h nas mesmas temperaturas, obteve-se 96, 93,2 e 90,6% de conversão, respectivamente.

Em relação à concentração de catalisador, Tomasevic e colaboradores (2003) investigaram a variação de hidróxido de sódio e de potássio (0,4 a 2,0% em relação ao óleo) na metanólise de óleo de soja cru e refinado. Também verificaram que com 1% de hidróxido de sódio ou potássio já obtinham elevados rendimentos e a viscosidade ideal dos ésteres.

### **2.5.2.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA ÁCIDA**

Na catálise homogênea ácida são empregados ácidos de Brownsted, tais como ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e orgânico sulfônico (GRAILLE et al., 1985; HARRINGTON, 1985; FREEDMAN et al., 1986; STERN & HILLION, 1990). Esse método para a síntese de biodiesel pode ser utilizado quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos já utilizados para frituras (NETO, 2000). Freedman e colaboradores (1986), Sprules e Price (1950), também chegaram à mesma conclusão em seus trabalhos.

Os catalisadores ácidos fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, possuem desvantagens: a reação é lenta, normalmente requerem temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão (LOTERO, 2005); devem ser eliminados completamente do produto final, pois podem atacar as partes metálicas do motor e causar corrosão (CANAKCI & GERPEN, 1999).

A razão molar da matéria-prima empregada geralmente é de 30:1 em relação ao álcool, estando o limite de temperatura entre 80 a 100 °C e a percentagem de catalisador na mistura de 0,5 a 1,0 mol % em relação ao óleo (FREEDMAN et al., 1986; LOTERO, 2005). Esta

alternativa de produção apresenta-se mais lenta que a via alcalina, atingindo uma conversão de aproximadamente 99% em um tempo maior de reação (acima de 3 h), sendo que as dificuldades para separação do glicerol serão as mesmas da via alcalina (LOTERO, 2005).

A Figura 12 apresenta o mecanismo de reação por via ácida.

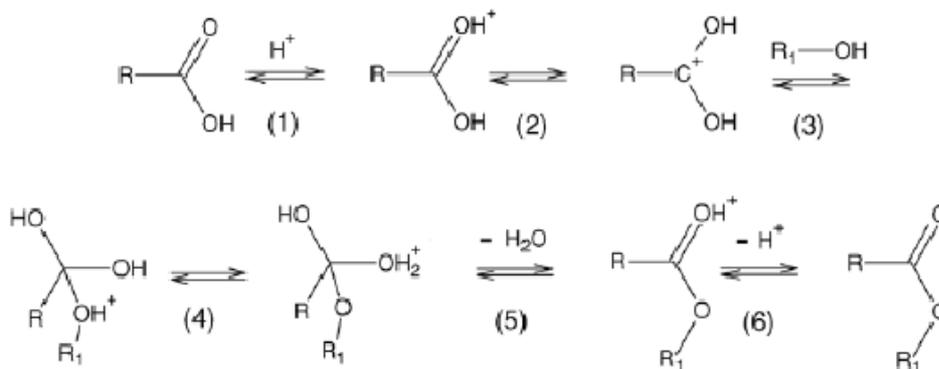


Figura 12 – Mecanismo de reação via catálise ácida (LIU et al., 2006)

A protonação do grupo carbonílico do éster leva a formação do carbocátion, o qual depois sofre o ataque nucleofílico do álcool e forma o intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o glicerol para produzir o novo éster e regenerar o catalisador. Este mecanismo pode ser estendido para os di e triglicerídeos (MEHER et al., 2006).

### 2.5.2.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Devido a uma série de problemas no uso de catalisadores homogêneos (LOTERO, 2005), a aplicação da catálise heterogênea vem sendo alvo de vários estudos como alternativa de tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental.

A catálise heterogênea é uma alternativa que pode ser utilizada para os óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres (MARCHETTI et al., 2007). Propõe diminuir significativamente o número de etapas no processo, evitar a corrosão da planta, possibilitar a reutilização do catalisador e facilitar a purificação da glicerina (SHIBASAKI et al., 2007). Outra vantagem dos catalisadores sólidos é que ao serem incorporados ao processo

simplificam a produção, separação e purificação dos produtos, reduzindo a quantidade de resíduos gerados.

Contudo, algumas desvantagens são presenciadas quando utilizados estes catalisadores, rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, redução da atividade catalítica em presença de água (exemplo: metais de transição), requer maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas, além de alguns terem alto custo como os a base de óxidos de titânio (DELUZE et al., 2000).

Por isso, para que a catálise heterogênea seja viável é imprescindível escolher um catalisador seletivo, ativo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, que apresente vida útil longa e que possa ser regenerado facilmente (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Dos catalisadores industriais, uma minoria é constituída de uma substância pura. Como exemplos destacam-se a platina para hidrogenação, o óxido de cobre para desidrogenação e a alumina para desidratação. A maioria possui na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Outros catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Para a reação de transesterificação de óleos vegetais, diversos sólidos têm sido amplamente estudados na atuação como catalisadores heterogêneos: óxidos (REDDY, 2006; WANG & YANG, 2007), zeólitas (BANDY et al., 1994), hidrocalcitas (LIU et al., 2007), complexos (ABREU et al., 2004), guanidinas (SCHUCHARDT et al., 1996) e resinas de troca iônica (REZENDE et al., 2005). Entretanto, a grande problemática destes catalisadores na reação de transesterificação é a baixa velocidade reacional, e conseqüente diminuição de rendimento. Isso é resultado da formação de um sistema de várias fases (álcool/óleo/catalisador) no processo, já que os óleos vegetais e os alcoóis não são miscíveis. Com a introdução dos catalisadores sólidos, o sistema torna-se trifásico. Essa baixa velocidade reacional é proveniente principalmente da dificuldade de difusão dos reagentes através dos poros do catalisador (REZENDE et al., 2005).

Em 2002, Suples utilizou o óxido de cálcio (CaO) como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, porém, no meio reacional, o óxido formou uma espécie de lama de difícil separação, tornando o biodiesel ligeiramente básico e forçando uma etapa de neutralização com ácido fosfórico. Liu e colaboradores (2008) também estudaram as

reações de transesterificação do óleo de soja com 8% de CaO. Foi empregada uma razão molar de 12:1, a 65 °C e obtiveram uma conversão de 95% em três horas de reação.

Singh e Fernando (2008) testaram diversos óxidos metálicos (MgO, CaO, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO) na transesterificação do óleo de soja degomado. Utilizaram três temperaturas (75, 150 e 225 °C) e alta pressão. Obtiveram 89% de rendimento com os sólidos PbO, PbO<sub>2</sub>. Semelhante estudo foi realizado por Yan e colaboradores (2008), utilizando CaO/MgO na transesterificação do óleo de algodão com metanol, convertendo em 92% de ésteres, a 64,5 °C.

Os chamados derivados de hidrocalcitas ou hidróxidos duplos lamelares, também estão sendo investigados como catalisadores na transesterificação de óleos. Antunes e colaboradores (2008), estudaram a eficiência catalítica de sólidos básicos (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Mg/Al e Mg/Zn/Al) na transesterificação do óleo de soja com metanol. Observaram que o máximo obtido de ésteres foi 80% utilizando o MgO a 130 °C, em 7 h, conforme Figura 13.

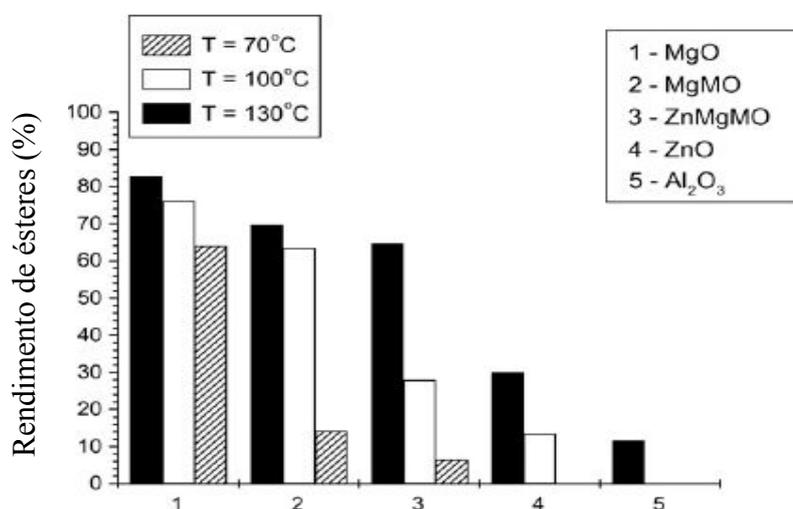


Figura 13 – Rendimento de ésteres metílicos em diferentes temperaturas e razão molar 55 (ANTUNES et al., 2008)

Diversos estudos têm sido desenvolvidos aplicando zeólitas como catalisadores heterogêneos da reação de transesterificação do óleo de soja. Bayense e colaboradores (1996) estudaram a transesterificação metílica de óleo de soja utilizando como catalisadores as zeólitas ETS-4 e ETS-10 (titanosilicatos). Foram verificadas conversões de 85,7% para a zeólita ETS-4 e de 52,6% para ETS-10, a 220 °C e 1,5 h de reação.

Em 2004, Suppes e colaboradores utilizaram a zeólita ETS-10 a 10% m/v como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação com óleo de soja em uma razão molar metanol/óleo de 6:1. A conversão obtida foi superior a 80% conforme mostrada na Figura 14.

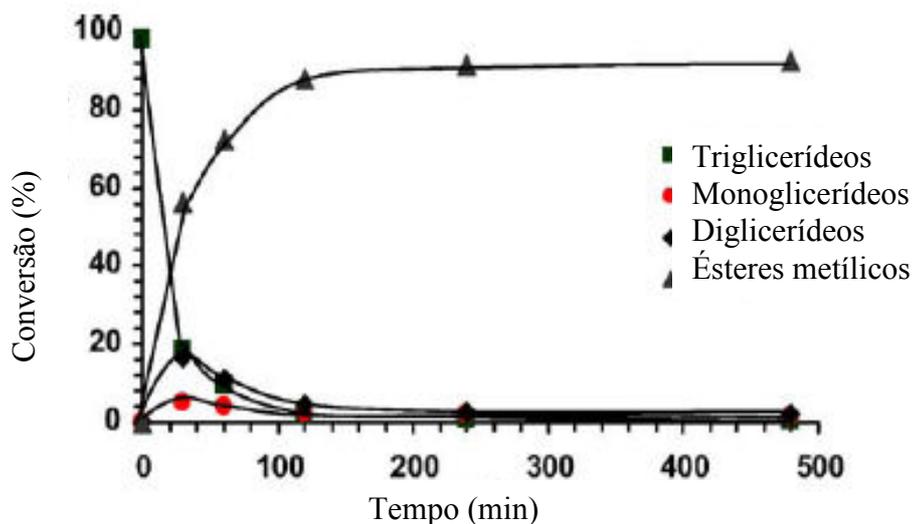


Figura 14 - Reação de transesterificação catalisada por ETS-10 a 100 °C  
(SUPPES et al., 2004)

Os complexos de estanho e zinco, as piridinas e as guanidinas vêm aos poucos sendo estudados como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais (SCHUCHARDT et al., 1996; ABREU et al., 2004; FERREIRA et al., 2007). A grande desvantagem, como antes citado, é a dificuldade de difusão destes catalisadores entre as fases álcool e óleo, prejudicando o rendimento da reação.

Outros tipos de catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados no processo de transesterificação são os polímeros orgânicos e as resinas de troca iônica. Porém, estes catalisadores são menos estudados mundialmente e carecem de pesquisas, principalmente sobre sua atuação no processo de transesterificação.

## 2.6. RESINAS DE TROCA IÔNICA

As resinas de troca iônica podem ser definidas como matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. As cargas fixas presentes no esqueleto polimérico, que podem ser positivas ou negativas, conferem à resina a capacidade de trocar ânions ou cátions, respectivamente. Há ainda um grupo de trocadores anfóteros, pois apresentam as duas cargas em sua estrutura (MARCUS & KERTES, 1969).

A preparação de resinas poliméricas de troca iônica envolve usualmente a síntese de uma matriz polimérica insolúvel seguida de sua funcionalização, que consiste na introdução de agrupamentos funcionais capazes de promover o processo de troca iônica. O processo de troca iônica é um fenômeno definido como um intercâmbio reversível de íons entre uma fase líquida e uma fase sólida representada pelo trocador iônico. Usualmente as resinas poliméricas têm sido utilizadas como este trocador iônico (PEREIRA, 1985).

A introdução das resinas orgânicas como materiais de troca iônica foi iniciada em 1935 por Adams e Holmes (KUNIN, 1972). Eles realizaram a síntese de resinas catiônicas através da condensação de fenol com formaldeído, seguida de sulfonação e de resinas aniônicas, por condensação de amidas aromáticas com formaldeído.

Normalmente o método empregado na preparação destas resinas orgânicas é a síntese de uma matriz polimérica seguida da introdução de grupos funcionais responsáveis pelo processo de troca iônica. Dentre os grupamentos funcionais incorporados nessas resinas estão:  $-\text{SO}_3^-$ ;  $-\text{COO}^-$ ;  $-\text{PO}_3^-$  para o caso de resinas catiônicas e  $-\text{NH}_3^+$ ;  $=\text{NH}_2^+$ ;  $-\text{NR}_3^+$  para o caso das resinas aniônicas (LUZ, 1991).

O comportamento das resinas como trocadores iônicos e propriedades como estabilidade química, térmica e mecânica, dependem principalmente da estrutura morfológica, do grau de ligações cruzadas da matriz e da natureza e número de grupos iônicos fixados. Outras propriedades importantes como capacidade de troca iônica, cinética, grau de inchamento e porosidade também estão intimamente relacionadas à estrutura da resina (HEIFFERICH, 1962).

Por exemplo, a capacidade de troca iônica está associada à natureza e ao número de grupamentos funcionais acessíveis contidos na resina. A natureza química desses grupos afeta, de forma considerável, o equilíbrio do processo de troca. Um fator importante é a força ácida ou básica dos grupos. Grupos fracamente ácidos como  $-\text{COO}^-$  são ionizáveis somente

em pH elevado. Em baixos valores de pH, ocorre a combinação com  $H^+$  formando a espécie -COOH indissociável, e assim fornecendo um caráter hidrofóbico à resina. Por outro lado, grupos fortemente ácidos como o sulfônico ( $-SO_3^-$ ) permanecem ionizados mesmo em baixos valores de pH. De maneira análoga, comportam-se as resinas com grupos fracamente ou fortemente básicos em elevados valores de pH (RIEMAN, 1970). Em relação ao número de grupos funcionais acessíveis, esse valor pode ser quantificado por meio da capacidade de troca iônica específica que expressa o número de miliequivalentes do íon participantes por massa de resina (meq/g) (HEIFFERICH, 1962).

A cinética do processo de troca iônica determina a velocidade com que os íons do meio envolvente são trocados numa quantidade equivalente com os íons dos grupos funcionais fixos do esqueleto polimérico. Esse processo pode ser dividido em duas etapas. A primeira consiste na difusão dos íons do meio de um filme líquido que envolve a partícula. Essa difusão é favorecida pela agitação do meio. A segunda etapa depende fortemente da estrutura morfológica da partícula e consiste na difusão dos íons pelo seu interior. Essa difusão é facilitada quando a resina apresenta estruturas mais porosas, com menores caminhos e maiores dimensões de poros (HEIFFERICH, 1962; RIEMAN, 1970).

Outra propriedade das resinas é o grau de inchamento, correspondendo ao quanto uma resina pode expandir ou inchar em um meio solvente. Este teste avalia o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da resina. O grau de inchamento (fração volumétrica de poros) está relacionado diretamente com a porosidade efetiva da resina e inversamente ao grau de ligações cruzadas na fase sólida. Então, quanto mais alto o grau de ligações cruzadas na estrutura, mais rígida ela se torna e menor o grau de inchamento da cadeia polimérica (COUTINHO, 2003).

A estrutura e porosidade da resina são determinadas principalmente pelas condições da polimerização do esqueleto polimérico. A porosidade, por sua vez, determina o tamanho das espécies, moléculas ou íons capazes de penetrar na matriz polimérica, além de ter uma grande influência na velocidade de troca e na difusão das espécies iônicas (LUCA, 1983). Ainda em relação à porosidade, as resinas foram classificadas como: macroporosas (diâmetro de poro  $> 500 \text{ \AA}$ ), intermediárias (diâmetro  $500 - 50 \text{ \AA}$ ) e microporosas (diâmetro de poro  $< 50 \text{ \AA}$ ) também conhecidas como microrreticulares ou tipo gel (KUN & KUNIN, 1967).

De acordo com Kun e Kunin (1967) as resinas do tipo gel ou microrreticulares apresentam estrutura porosa definida, distância entre as cadeias poliméricas no estado inchado. Ou seja, há a expansão volumétrica apenas no estado inchado. Enquanto as do tipo macroporosas, também chamadas de macrorreticulares, apresentam vazios em sua estrutura, distribuídos de forma aleatória (tipo não-gel) que formam um sistema intercomunicante de

canais entre os aglomerados de microesferas do tipo gel. Tendo, portanto, estrutura de ambos os tipos, gel e não-gel. Na Figura 15 são mostrados de forma esquemática os aspectos das resinas microporosas e macroporosas.

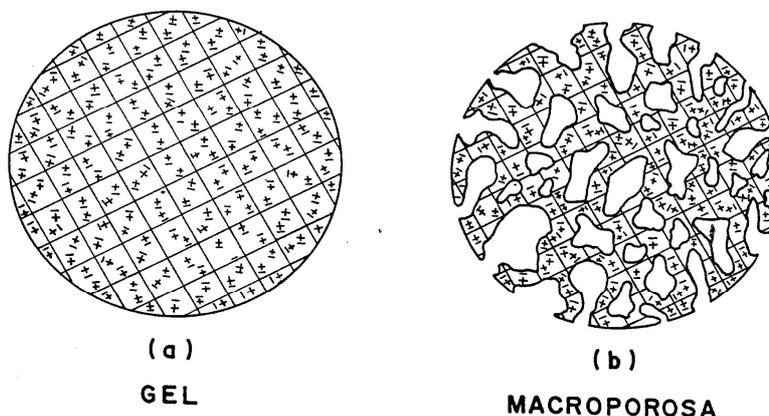


Figura 15 – Representação esquemática das resinas de troca iônica  
(KUN & KUNIN, 1967)

As resinas são usualmente empregadas na forma de partículas esféricas, pois facilita o empacotamento. As macroporosas apresentam uma aparência opaca devido ao espalhamento de luz causado pela heterogeneidade da estrutura. As resinas tipo gel, por sua vez, comportam-se ópticamente de maneira semelhante ao vidro, sendo geralmente transparente (MARTINOLA & MEYER, 1975).

A aplicação das resinas de troca iônica é extremamente variada, destacando-se a utilização como catalisadores. As resinas macroporosas, por exemplo, podem atuar como catalisadores heterogêneos, principalmente em meios não polares, onde as resinas convencionais (microporosas) não apresentam um desempenho satisfatório devido à inacessibilidade dos reagentes aos sítios ativos (REZENDE et al., 2008).

Para a aplicação na catálise, este tipo de resina ainda apresenta as vantagens: boa resistência físico-química, alta estabilidade à oxidação, algumas resistem a elevadas temperaturas, maior acesso a moléculas de grande peso molecular e pequena variação de volume ao se passar de um meio altamente polar para um não polar. Contudo, algumas desvantagens são alvo de estudos, a baixa eficiência de regeneração e de capacidade de troca iônica e o alto custo de regeneração (REZENDE et al., 2008).

As resinas de estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos, particularmente as macroporosas, desempenham um papel muito importante como catalisadores heterogêneos, em relação aos sistemas catalíticos homogêneos, tanto do ponto de vista da catálise laboratorial, como do ponto de vista da engenharia das reações para fins comerciais (REIS, 2005). Além disso, os catalisadores imobilizados em polímeros podem ser reciclados e, freqüentemente, levam a reações com alta seletividade. A matriz polimérica (resina) permite que as reações sejam conduzidas tanto em meio aquoso como em meio orgânico polar ou apolar (REZENDE et al., 2008). Já as resinas aniônicas, sua aplicação é limitada, principalmente em reações que exigem altas temperaturas, pois apresentam baixa estabilidade térmica (KUN & KUNIN, 1967).

O desafio da indústria química em desenvolver tecnologias alternativas que sejam mais limpas, seguras e menos agressivas ao ambiente, torna a catálise heterogênea utilizando as resinas poliméricas uma possibilidade de melhoria no processo, minimizando a quantidade de resíduos, facilitando a separação dos produtos e diminuindo problemas ambientais. Por elas serem versáteis podem ser utilizadas em diversas reações de interesse industrial, como por exemplo, nas reações de alquilação de compostos aromáticos, de esterificação de ácidos graxos e de transesterificação de óleos vegetais (SHARMA, 1995).

Conhecendo as vantagens destes materiais, um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a atuação das resinas poliméricas comerciais, Amberlyst 15 e Lewatit VPOC 1800 (catiônicas) e Amberlyst 26 (aniônica) como catalisadores na transesterificação de óleo de soja, assunto que será abordado no próximo tópico com mais detalhe.

### **2.6.1. TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO RESINAS DE TROCA IÔNICA**

A utilização de catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleos vegetais tem sido cada vez mais estudada. Dentro deste contexto, os materiais mais amplamente estudados para a produção de biodiesel são as resinas sulfônicas. Esta resina é um trocador de cátions que possui diferentes níveis de porosidade e pode substituir o seu análogo homogêneo ( $H_2SO_4$ ) em diversas reações orgânicas (REZENDE et al., 2005).

A aplicação destas resinas sulfônicas torna-se vantajosa devido à possibilidade de recuperação por uma filtração e reativação dos sítios envenenados por meio da regeneração de suas cargas. Evita-se também a neutralização e lavagens excessivas dos produtos após

separados, gerando efluentes e resíduos que podem levar a uma série de problemas ambientais relacionadas ao uso de elevadas quantidades de solventes e dispêndio de energia para o tratamento. O rendimento e a pureza dos produtos são elevados, além disso, essas resinas podem ser empregadas tanto em meio aquoso quanto orgânico (REZENDE et al., 2005).

Rezende e colaboradores (2005) sintetizaram copolímeros de estireno-divinilbenzeno (S-DVB) e modificaram por reação de sulfonação. A atividade catalítica dessas resinas foi avaliada na reação de transesterificação de diversos óleos vegetais.

A Figura 16 mostra a micrografia das resinas de estireno-divinilbenzeno sulfônicas.

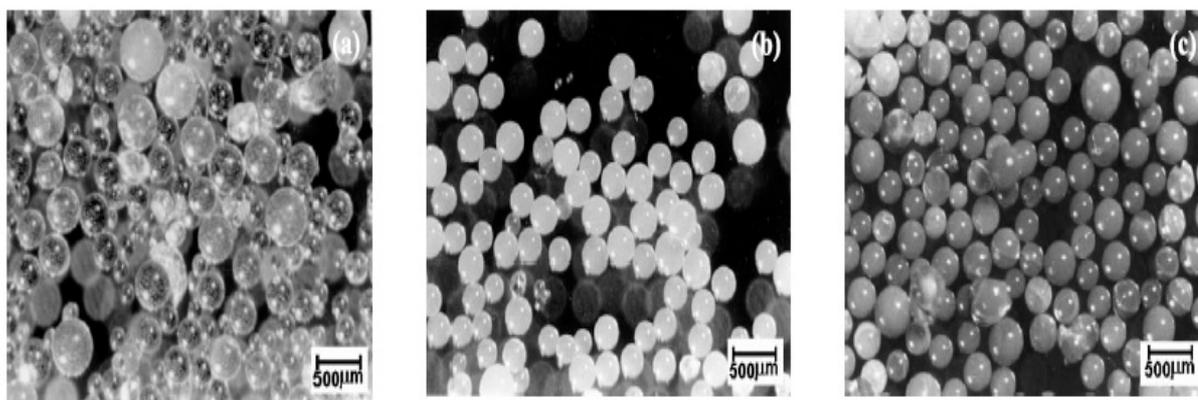


Figura 16 - Micrografia de catalisadores sulfônicos baseados em resinas reticuladas de estireno (REZENDE et al., 2005)

Foi verificado que a atividade catalítica da resina depende da afinidade dos íons pelo grupo sulfônico, da morfologia e do grau de inchamento da estrutura polimérica. O teste de capacidade de troca catiônica (CTC em  $\text{meq}_{\text{SO}_3}/\text{g}_{\text{catalisador}}$ ) das resinas determinou o teor dos grupos sulfônicos disponíveis no meio aquoso. Também foi comparada a atuação das resinas sintetizadas com a resina comercial Amberlyst-15. Os catalisadores mais porosos conduziram aos melhores rendimentos de ésteres metílicos. Em adição, concluiu-se também que uma resina ideal para troca catiônica deve possuir a estrutura cristalina não muito rígida, o que pode dificultar o acesso das moléculas de triglicerídeos aos grupos sulfônicos prejudicando a reação de transesterificação (REZENDE et al., 2005).

A Figura 17 mostra os resultados da reação de transesterificação com os catalisadores sulfônicos.

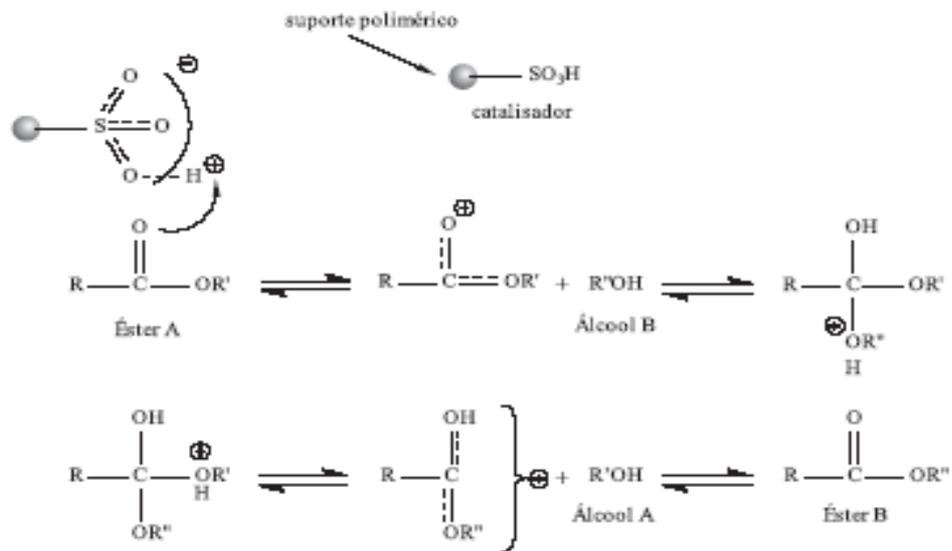


Figura 17 - Mecanismo da transesterificação usando um catalisador sulfônico (REZENDE et al., 2005)

Shibasaki e colaboradores (2007) também testaram diversas resinas de troca iônica na reação de transesterificação da trioleína com etanol. Além dos efeitos estruturais das resinas, também verificaram fatores operacionais da reação em um sistema contínuo. Para esse estudo, foi construído um sistema experimental, ilustrado na Figura 18, e foram utilizadas as resinas comerciais de poliestireno PK 208 (catiônica), PA 308, PA 306, PA 306s e HPA25 (aniônicas) para a reação com a trioleína.

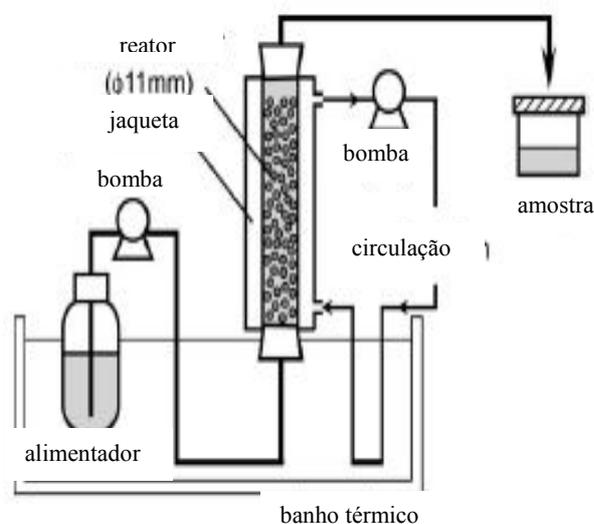


Figura 18 - Esquema do sistema experimental contínuo (SHIBASAKI et al., 2007)

A Figura 19 mostra que não houve resultado com a resina catiônica PK 208. Dentre as demais, a PA 306s (aniônica) foi a que apresentou o maior rendimento na formação do oleato de etila, acima de 80%, com a razão molar de 1:20 (óleo/álcool). Além da maior rapidez do mecanismo da catálise básica, à baixa densidade, pequeno tamanho da partícula e boa porosidade da resina PA 306s favoreceram para o alto rendimento da reação.

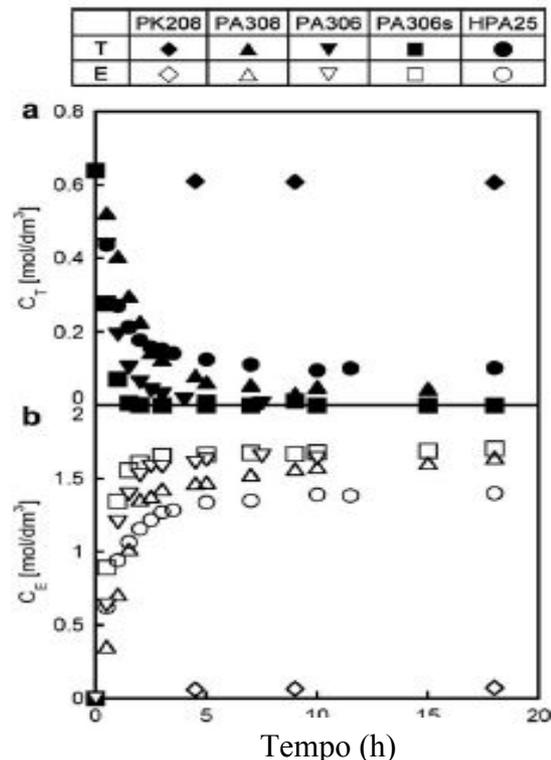


Figura 19 - Resultado da transesterificação com as resinas trocadoras de íons (a) concentração de trioleína (b) concentração de oleato de etila (SHIBASAKI et al., 2007)

Guerreiro e colaboradores, em 2006, avaliaram o desempenho das resinas ácidas comerciais (Dowex), membranas perfluoretadas (Nafion 112 e Nafion 115) e resinas polivinílicas PVA com grupos sulfônicos como catalisadores sólidos na transesterificação do óleo de soja com metanol, a 60 °C e a pressão atmosférica. Dentre todas, as resinas de PVA foram as que apresentaram melhor atividade catalítica explicada pela maior quantidade de grupos sulfônicos e elevada capacidade de inchamento.

Em 2005, Reis e colaboradores publicaram um estudo sobre a aplicação das resinas comerciais ácidas Amberlyst 15, Amberlyst 35 e Amberlyst 36 na transesterificação de óleos vegetais com metanol usando a temperatura de 60 °C. Para comparar a atividade catalítica das resinas, realizaram-se reações utilizando a proporção molar de 300:1 (metanol/óleo),

temperatura 60 °C por 8 h. Os resultados encontrados por Reis são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22.

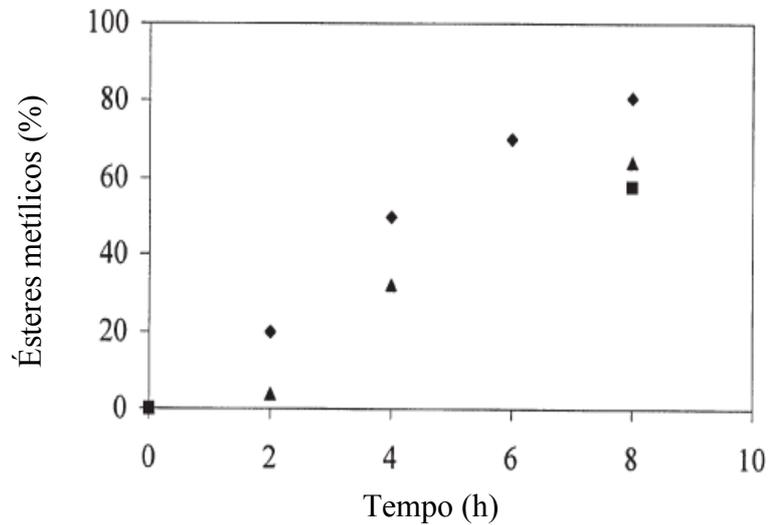


Figura 20 – Resultados da transesterificação do óleo de coco, razão molar 300:1 (metanol/óleo), a 60 °C com diferentes resinas: (▲) Amberlyst 15; (■) Amberlyst 35 e (◆) Amberlyst 36 (REIS et al., 2005)

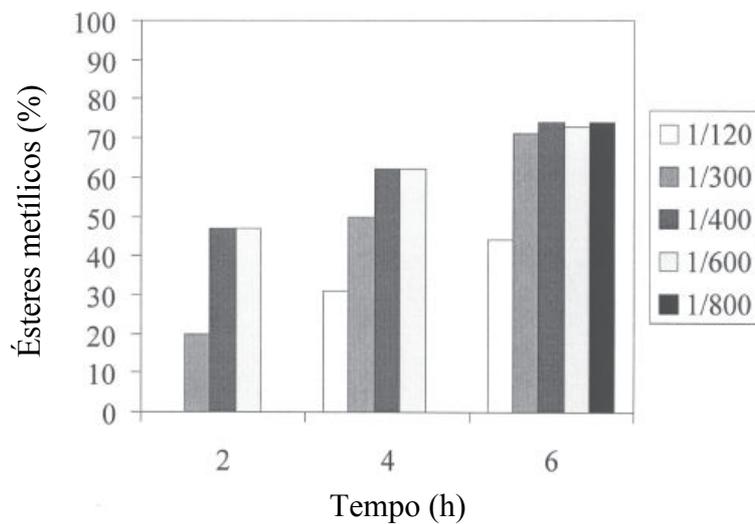


Figura 21 – Reação de transesterificação do óleo de coco com razão molar metanol/óleo (120:1 – 800:1) utilizando a resina Amberlyst 15 (REIS et al., 2005)

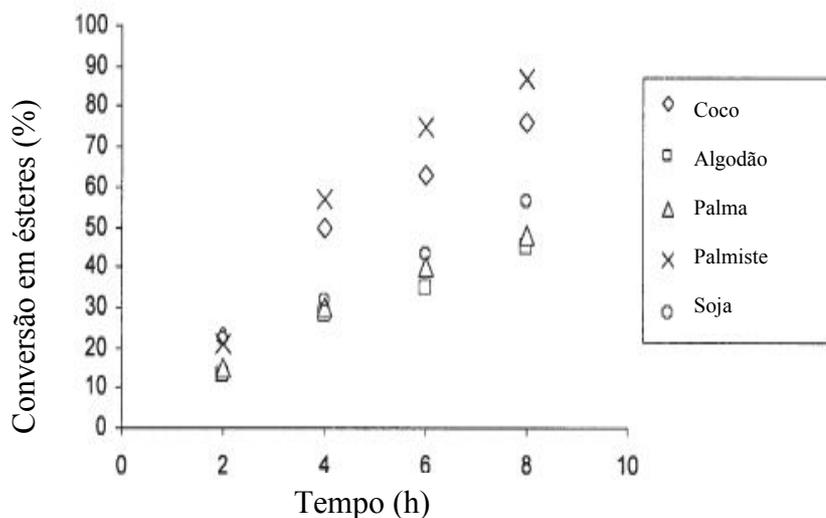


Figura 22 – Influência do tipo de óleo no rendimento dos ésteres na reação catalisada pela Amberlyst 15 - metanol/óleo 300:1, a 60 °C, por 8 h (REIS et al., 2005)

Analisando a Figura 20, foi possível perceber que a resina Amberlyst 15 apresentou melhor desempenho para o óleo de coco. Foi possível constatar também (Figura 21) que a partir da razão 300:1, o rendimento parece atingir o seu limite, em 6 h de reação, não aumentando com relações molares maiores. Para os óleos de palma e de coco foram atingidos os melhores rendimentos (Figura 22), provavelmente porque o maior componente, em ambos, é o ácido láurico (12:0). Em função do ácido láurico possuir uma cadeia mais curta, há uma maior facilidade de acesso aos sítios ativos da resina. Em contrapartida, os outros óleos são dominados por ácidos graxos de cadeia longa (C16 e C18), mais apolares, o que dificulta tanto o acesso aos sítios ativos da resina quanto a solubilidade em metanol.

Rezende e colaboradores (2008) também avaliaram o efeito das diferentes resinas macroporosas de estireno e divinilbenzeno sintetizadas como catalisadores na reação de transesterificação do babaçu com metanol.

Os resultados foram analisados por RMN<sup>1</sup>H e encontram-se mostrados na Tabela 4. Ainda foram estudados o efeito da razão molar dos reagentes (Figura 23 a) e a percentagem de catalisador (Figura 23 b).

Tabela 4 – Metanólise do óleo de babaçu catalisada por diferentes resinas

Experimento <sup>1</sup>	Resinas	% Ésteres metílicos
1	CAT-10	54
2	CAT-22	57
3	CAT-11	72
4	CAT-23	65
5	CAT-19	62
6	CAT-12	66
7	CAT-24	66
8	CAT-26a	77
9	CAT-26b	65
10	CAT-30a	97
11	CAT-30b	75

Fonte: REZENDE et al., 2008.

<sup>1</sup>razão metanol/óleo: 100/1 e 1g de catalisador.

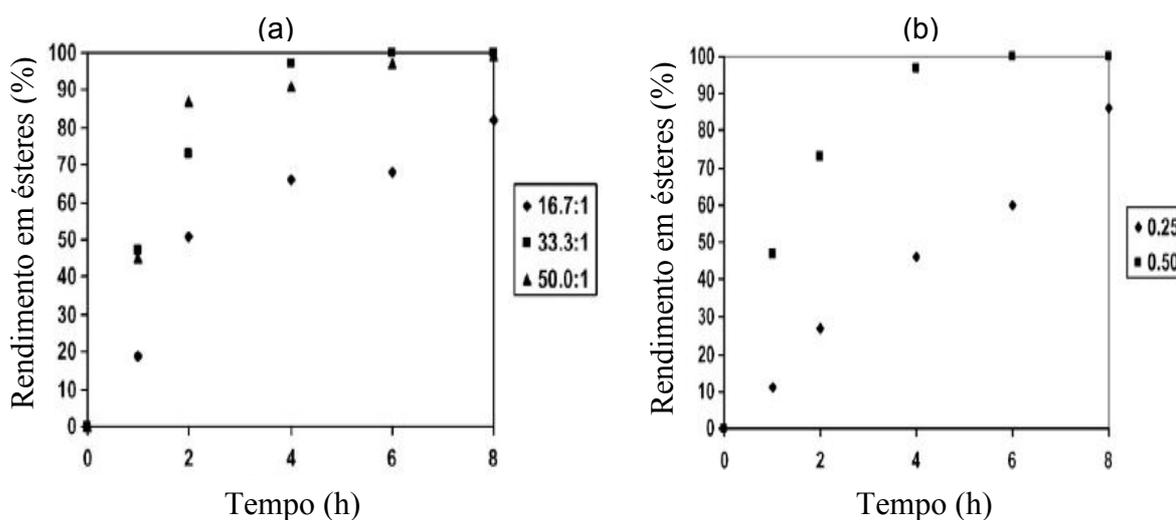


Figura 23 – Efeito da razão molar metanol/óleo (a) e da concentração do CAT- 30 (b) na transesterificação do óleo de babaçu (REZENDE et al., 2008)

Rezende comparou os resultados obtidos para as resinas sintetizadas em seu trabalho com os resultados das resinas comerciais (Amberlyst 15 e 35) e dos catalisadores homogêneos (ácido sulfúrico e *p*-tolueno sulfônico). Pode-se concluir que as resinas de poli(divinilbenzeno) sulfônicas produzidas tiveram melhores resultados e conversões de óleos vegetais em ésteres metílicos superiores a 90%.

Em 2005, Lópes e colaboradores realizaram testes de transesterificação do triacetato de glicerol (éster do ácido acético com glicerol) utilizando metanol e diversos sólidos ácidos e bases, inclusive as resinas sulfônicas Amberlyst 15 [poli(divinilbenzeno)] e Nafion NR50 (perfluoratada) como catalisadores heterogêneos. A transesterificação também foi realizada com os catalisadores homogêneos hidróxido de sódio e ácido sulfúrico e compararam-se os resultados com a catálise heterogênea.

Foi observado que em relação à catálise básica, apesar do NaOH proporcionar uma excelente conversão do éster, existe o inconveniente que os triglicerídeos devem estar puros, livres de água e ácidos graxos livres. Já a reação com o ETS-10 (titanossilicato de sódio e potássio), mostrou um resultado promissor com aproximadamente 99% de conversão do triacetin em 8 h de reação. No caso da catálise ácida, os rendimentos foram menores. O ácido sulfúrico apresentou a melhor atividade (99% de conversão) após 230 minutos, seguido da Amberlyst 15 (79%). A zircônia sulfatada-SZ (57%) e a Nafion NR50 (33%), ficaram em terceiro e quarto lugar, respectivamente, conforme a apresentada na Figura 24.

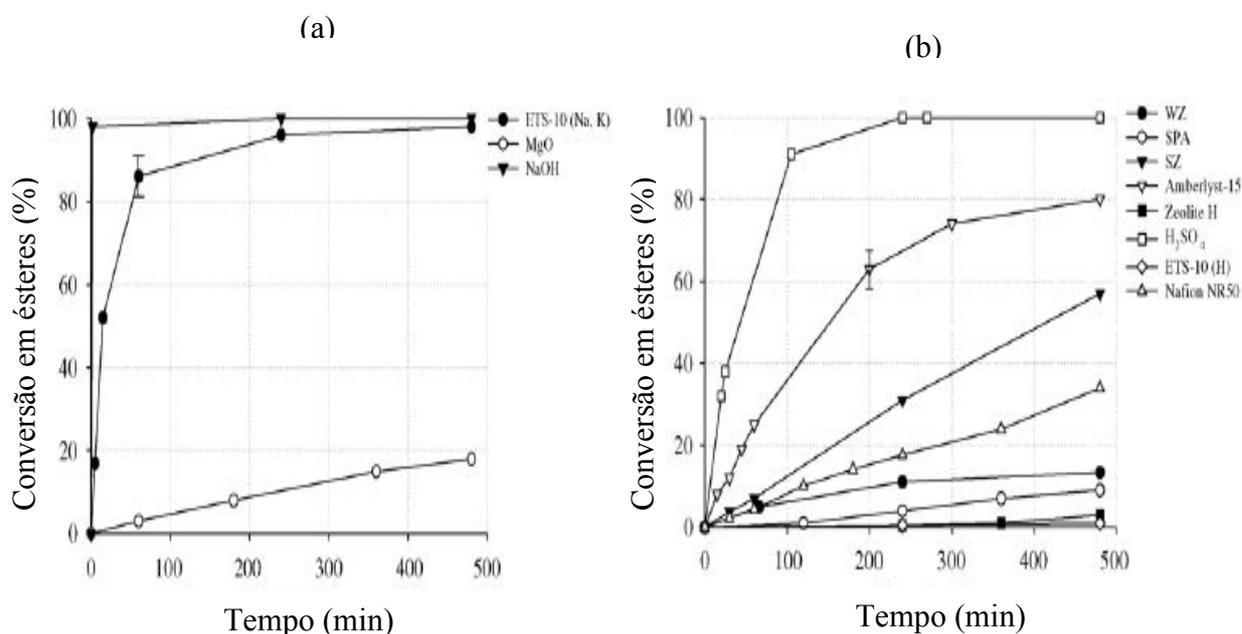


Figura 24 – Resultados das conversões com catalisadores básicos (a) e ácidos (b) (LÓPES et al., 2005)

Em relação às resinas aniônicas, poucos trabalhos foram encontrados sobre seu emprego em reações de transesterificação de óleos vegetais. No entanto, esses materiais não são menos importantes ou ativos comparados às resinas catiônicas. Entre os poucos estudos, foi encontrado o de Vicente e colaboradores (1998), no qual foram utilizadas as resinas de troca iônica (aniônicas – Amberlyst 26 e 27 e catiônica – Amberlyst 15) na transesterificação do óleo de girassol com metanol, contudo, foram obtidas conversões apenas da ordem de 1%.

Em 2008, Kim e colaboradores estudaram a atividade catalítica de resinas aniônicas fortemente básicas na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol combinando com a catálise homogênea. A otimização da reação (98% de conversão) foi alcançada com o emprego simultâneo da resina aniônica Marathon MSR (macroporosa) e do metóxido de sódio, como catalisadores, e razão molar metanol/óleo 7:1, por 6 h, a 326 K.

Recentemente, Oguzhan Ilgen e colaboradores (2009) estudaram a transesterificação do óleo de canola em ésteres metílicos de ácidos graxos usando a resina aniônica Amberlyst 26 como catalisador. Foi determinada a influência da variação nas condições reacionais como no tempo de reação, na razão molar metanol/óleo e na quantidade de catalisador, efeito da co-solvência e de outros tipos de alcoóis e óleos.

As Figuras 25 e 26 mostram os resultados das conversões em função da variação na razão molar metanol/óleo e quantidade de catalisador, respectivamente.

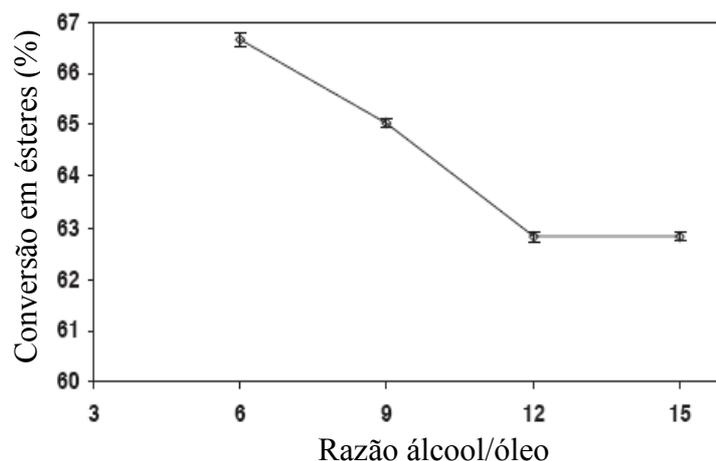


Figure 25 - Conversão do óleo de canola em função da razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador 3% em massa; tempo de reação 1,5 h; temperatura de 45 °C (ILGEN et al., 2009)

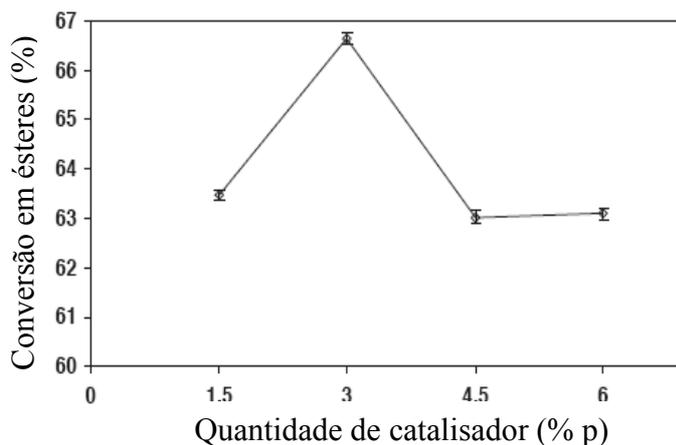


Figure 26 – Conversão do óleo de canola em função da quantidade de catalisador, tempo de reação 1,5 h; razão molar metanol/óleo 6:1; a 45 °C (ILGEN et al., 2009)

Analisando as Figuras 25 e 26 foi possível perceber que quando a reação foi conduzida a 45 °C com razão molar 6:1 (metanol/óleo de canola), por 1,5 h e 3% em peso do catalisador, a conversão em ésteres metílicos foi cerca de 67% em rendimento. O metanol mostrou-se mais reativo que o etanol e o isopropanol na transesterificação. A percentagem da conversão não foi alterada com a adição de tetrahydrofurano (THF), mas decresceu com a presença de n-hexano. A transesterificação de óleos como de girassol e algodão obtiveram menores rendimentos em conversão de ésteres comparados ao óleo de canola, como pode ser observado na Figura 27.

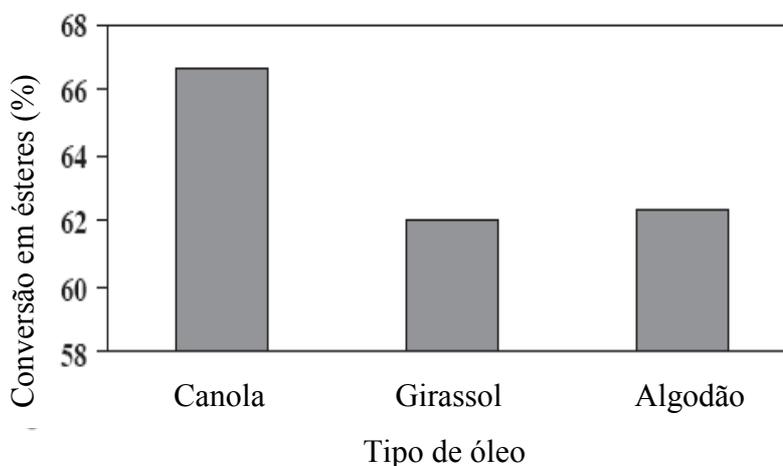


Figure 27 – Conversão dos óleos vegetais, quantidade de catalisador 3%, tempo de reação 1,5 h; razão molar metanol/óleo 6:1; a 45 °C (ILGEN et al., 2009)

Neste levantamento de literatura percebe-se a possibilidade do uso das resinas de troca iônica como catalisadores no processo de obtenção de biodiesel. Entretanto, percebe-se ainda a necessidade de um maior desenvolvimento de pesquisas nesta área.

Por isso, parte desta dissertação propõe o estudo utilizando as resinas catiônicas, Lewatit VPOC 1800 e Amberlyst 15, e a aniônica, Amberlyst 26, como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja, a fim de trazer uma contribuição neste ramo científico e uma possibilidade de futura aplicação industrial.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a elaboração desta dissertação, bem como a metodologia empregada.

#### 3.1. REAGENTES QUÍMICOS

Foram utilizados os seguintes reagentes: óleo de soja comercial (Vila Velha), etanol absoluto anidro P.A. (Vetec), álcool etílico 95% (Vetec), metanol P.A. (Vetec), hidróxido de potássio (Proquimios), hidróxido de sódio (Proquimios), ácido sulfúrico P.A. (Vetec), ácido clorídrico P.A. (Vetec), ácido nítrico P.A. (Vetec), cloreto de sódio (Isofar), sulfato de magnésio anidro (Vetec), nitrato de prata (Isofar), cromato de potássio (Vetec), n-hexano (Vetec), acetona P.A. (Vetec). Todos os reagentes citados foram utilizados como recebidos.

#### 3.2. RESINAS DE TROCA IÔNICA

As resinas comerciais Amberlyst 15 e Amberlyst 26 foram doadas pela empresa *Rohm and Haas* e a resina Lewatit VPOC 1800 pela empresa *Lanxess*. A Figura 28 apresenta os aspectos das resinas comerciais utilizadas neste trabalho.

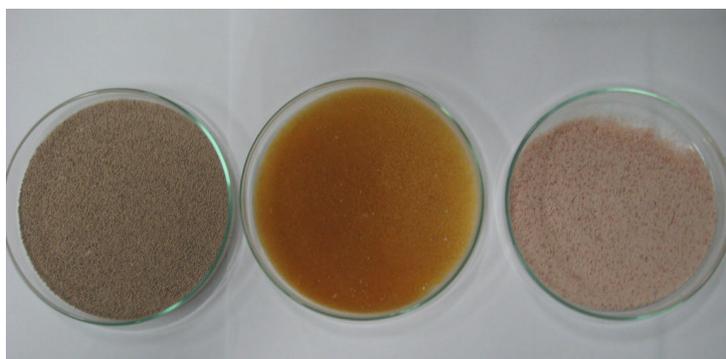


Figura 28 – Resinas comerciais Amberlyst 15, Lewatit VPOC 1800 e Amberlyst 26, da esquerda para direita

A Tabela 5 apresenta algumas propriedades das resinas de troca iônica comerciais.

Tabela 5 – Propriedades das resinas comerciais (fabricante)

Propriedades	Amberlyst 15	VPOC1800	Amberlyst 26
Estrutura	macroporosa	gel	macroporosa
Tipo de resina	ácida	ácida	base forte
Tipo de matriz	S-DVB	S-DVB	S-DVB
Grupo funcional	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Forma iônica	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	<sup>-</sup> OH
Tamanho médio (mm)	0,60 – 0,85	nd	0,56 – 0,70
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	53	nd	30
Capacidade de troca iônica	4,7 meq / g	nd	0,8 meq / kg
T máxima de operação	120 °C	nd	60 °C

nd – não determinado na ficha técnica.

### 3.3. EQUIPAMENTOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados aparelhos e vidrarias em comum ao laboratório e os seguintes equipamentos listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Equipamentos utilizados no trabalho

Equipamentos, marcas e modelos
ASAP, modelo ASAP 2020, Micromeritics
Balança analítica Marte, modelo AL 500 C
Cromatógrafo a gás – Shimadzu, modelo GC 2014
Controlador de temperatura IKA, modelo ETS-DS
Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR, modelo Spectrum Une
Espectrômetro de RMN da Bruker, modelo Avance DPX-200
Espectrômetro de Infravermelho - Shimadzu, modelo IR 21, Prestige
Microscópio eletrônico de varredura - JEOL, modelo JSM 5800LV, Scanning microscope
Microscópio ótico Olympus, acoplada com máquina fotográfica, modelo SC 35
Placa de aquecimento e agitação IKA RH-KT/C
TGA/TA instruments, modelo TGA – Q50

### 3.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste tópico será apresentada a metodologia utilizada para desenvolver a parte experimental desta dissertação.

#### 3.4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA

A caracterização do óleo de soja foi realizada através das análises de índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, índice de saponificação, viscosidade cinemática, massa específica, teor de umidade, de acordo com as normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*). O óleo também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) e serão abordados em tópicos posteriores.

##### 3.4.1.1. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres em 1 g da amostra. Este índice indica o estado de conservação dos óleos vegetais, pois a presença de luz ou aquecimento acelera a decomposição dos glicerídeos, ocasionando a rancidez do óleo, podendo ser acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (BOBBIO, 1992). Esta análise foi realizada de acordo com o método Cd 3a-63 da AOCS (1998).

O índice de acidez do óleo de soja foi determinado pesando-se cerca de 2g do óleo em erlenmeyer de 125 mL e diluindo-se em 25 mL da mistura éter etílico:álcool etílico (2:1) sob agitação. A seguir adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução 0,1 N de hidróxido de sódio até que a solução passasse de incolor para uma coloração rósea. Este procedimento foi feito em triplicata. O valor da média dos resultados foi utilizado para o cálculo do índice de acidez através da Equação 1:

$$Ia = VxNx56,1 / m \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$Ia$  = índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);

$N$  = normalidade da solução de hidróxido de sódio 0,1 N;

$V$  = volume de solução de hidróxido de sódio utilizado (mL);

$m$  = massa de óleo vegetal utilizado (g).

### 3.4.1.2. ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados, além da qualidade dos óleos para consumo ou como carburantes (BOBBIO, 1992).

Na determinação de ácidos graxos livres, pesaram-se 5 g da amostra em erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando 1 gota de solução etanólica de fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma chapa aquecedora até iniciar a ebulição. Após, titulou-se ainda a quente com solução de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo do teor de ácidos graxos livres foi realizado pela Equação 2:

$$AGL = Vxfx28,2 / m \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

$AGL$  = ácidos graxos livres;

$V$  = volume de solução de hidróxido de sódio utilizado (mL);

$f$  = fator da solução de hidróxido de sódio 0,1 N utilizado;

$m$  = massa de óleo vegetal utilizado (g).

### 3.4.1.3. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação consiste em definir a massa (mg) de KOH necessária para neutralizar os ácidos graxos presentes, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. (BOBBIO, 1992). Para determinação foi seguido o método TI 1a-64 da AOCS (1998). Pesaram-se 2 g da amostra em erlenmeyer e adicionaram-se 20 mL de solução alcoólica de KOH a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer ao um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda durante 30 minutos. Logo após, adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se a quente com solução de ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rósea. O cálculo do índice de saponificação baseou-se na Equação 3:

$$IS = V \times f \times 28 / m \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

$IS$  = índice de saponificação;

$V$  = volume de solução de ácido clorídrico utilizado (mL);

$f$  = fator da solução de ácido clorídrico 0,5 N utilizado;

$m$  = massa de óleo vegetal utilizado (mg).

### 3.4.1.4. VISCOSIDADE E MASSA ESPECÍFICA

As determinações da viscosidade e da massa específica do óleo de soja foram realizadas pelos métodos ASTM D445 e D1298, respectivamente, utilizando o viscosímetro cinemático CT 2000 da Kenom e o densímetro Antopar DNA- 4500.

### 3.4.1.5. TEOR DE UMIDADE

A quantidade de água foi determinada pelo método de Karl Fischer Ca 2e-84 da AOCS (1998).

### 3.4.2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS POLIMÉRICAS

As propriedades das resinas comerciais de troca iônica foram verificadas através das determinações de densidade aparente, inchamento percentual, área específica, diâmetro e volume de poros, capacidade de troca iônica, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e análise elementar, as quais estão descritas adiante.

#### 3.4.2.1. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente foi determinada utilizando uma adaptação do método ASTM D 1895. Tem o objetivo de avaliar a variação da porosidade em copolímeros esféricos. Adicionou-se em uma proveta de 10 mL (graduação de 0,1 mL) já pesada, cuidadosamente sem sujar as paredes, a amostra seca (resina), cerca de 5 mL. A amostra foi compactada até nivelar no leito na proveta, com o auxílio de um bastão de borracha. Após a compactação, determinou-se o peso da proveta mais a amostra e verificou-se o volume final. A densidade aparente foi determinada pela Equação 4:

$$d_{ap} = m / v \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$d_{ap}$  = densidade aparente (g/mL);

$m$  = massa (g);

$v$  = volume da amostra (mL).

O desvio padrão da medida foi determinado pela Equação 5, para isso foram feitas cinco medidas para uma determinada amostra.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}$$

Equação (5)

Onde:

$s$  = desvio padrão;

$x_i$  = valores de variável;

$n$  = número de medidas.

### 3.4.2.2. DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA, DIÂMETRO DE POROS E VOLUME DE POROS

A área específica, o diâmetro de poros e o volume de poros das resinas comerciais foram determinados através de dados de adsorção e dessorção de nitrogênio submetidas ao Analisador Automático de Adsorção Física (ASAP). A área específica foi calculada de acordo com a equação de BET pela adsorção de N<sub>2</sub>, enquanto o diâmetro médio e o volume de poros foram calculados pela equação de BJH pela dessorção de N<sub>2</sub>. A adsorção de N<sub>2</sub> se dá na superfície completamente seca do sólido degaseificado, sendo necessário um pré-tratamento na amostra para análise. Então as amostras ácidas foram aquecidas a 120 °C e a básica a 60 °C, todas por 4 h.

### 3.4.2.3. MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica com auxílio de uma câmara fotográfica acoplada permitiu a visualização externa das pérolas e sua classificação quanto à opacidade ou transparência e esfericidade.

#### 3.4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da estrutura das resinas foi visualizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando elétrons secundários. Com esta técnica é possível a visualização do tamanho e da distribuição dos agregados de microesferas na superfície e na estrutura internas das pérolas. As pérolas do catalisador forma fixadas num suporte metálico por meio de uma fita dupla face e fraturadas para observação do seu interior. As pérolas foram recobertas com ouro para permitir o fluxo dos elétrons e colocadas em uma câmara a vácuo por 15 minutos. A tensão de aceleração usada foi cerca de 20 keV para obter imagens com aumentos que variaram de 100 a 20.000 vezes.

#### 3.4.2.5. DETERMINAÇÃO DO INCHAMENTO PERCENTUAL EM SOLVENTES

O objetivo deste teste foi avaliar a hidrofiliicidade das resinas poliméricas. As medidas de inchamento percentual em volume das resinas foram efetuadas em metanol P. A., etanol P. A. e água, conforme descrito em Okay e colaboradores (1985).

Colocou-se em proveta de 10 mL cerca de 3 mL da resina seca e compactou-se até nivelar o leito sob vibração (com auxílio de um bastão de vidro com borracha). Leu-se o volume inicial ( $V_i$ ). Em seguida, adicionou-se o solvente em excesso pelas paredes da proveta. Compactou-se novamente até nivelar o leito da amostra e eliminar as bolhas de ar. Após 24 horas, leu-se o volume de inchamento máximo ( $V_f$ ). O valor do inchamento percentual foi calculado através da Equação 6 e do desvio padrão através da Equação 5.

$$I = (V_f - V_i) \times 100 / V_i \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

$V_i$  = volume do leito da amostra seca (mL);

$V_f$  = volume do leite da amostra em contato com o solvente após 24h (mL).

### 3.4.2.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS

As amostras foram submetidas à determinação do teor de sólidos (LUZ, 1991). Determinou-se o peso de um pesa filtro com tampa até peso constante, adicionou-se a resina úmida tratada e pesou-se o conjunto, antes de levar à estufa. Na estufa, o pesa filtro contendo a resina foi mantido a 110 °C por uma noite. Após, retirou-se o pesa filtro da estufa e levou-se ao dessecador. Depois de frio, pesou-se o conjunto pesa filtro mais amostra seca. Repetiu-se este procedimento de secagem até peso constante.

Para o cálculo do teor de sólidos da amostra, utilizou-se os valores obtidos na massa de resina úmida e na massa seca, segundo a Equação 7.

$$t_s = (m_s / m_u) \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

$t_s$  = teor de sólidos (%);

$m_s$  = massa seca (g);

$m_u$  = massa úmida (g).

### 3.4.2.7. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) indica a capacidade que a resina tem de fornecer a quantidade de íons contidos em sua estrutura e retirar outros da solução. Esse processo é denominado troca iônica. As resinas sulfônicas possuem uma quantidade de grupos funcionais em sua forma ácida (protonada) que é relacionada com a massa seca da resina. Esse método foi desenvolvido por Kunin (1972).

Cerca de 3 g de resina seca foram pesadas em um erlenmeyer. Trataram-se as resinas com excesso de solução de ácido nítrico 1 M, cerca de 500 mL. O objetivo foi converter a resina sulfônica em sua forma específica, ou seja, um trocador catiônico na forma protonada ( $H^+$ ). Doze horas após este tratamento, lavou-se a resina com água deionizada (250 mL) para

remover o excesso de ácido. A amostra de catalisador foi seca por 30 minutos em bomba a vácuo. Dividiu-se a amostra em duas porções.

A primeira porção (cerca de 1 g de resina) foi pesada num erlenmeyer com tampa esmerilhada, tratada com 100 mL de solução padrão de NaOH (0,1 N) contendo 5% de NaCl. O cloreto de sódio foi adicionado à água de preparo da solução padrão de NaOH para levar o equilíbrio de troca, para os catalisadores fracamente ácidos, até o ponto final (REZENDE *et al*, 2006). Deixou-se em repouso por uma noite em contato com a amostra. Titularam-se alíquotas de 25 mL do líquido sobrenadante com solução de HCl 0,1 N usando fenolftaleína como indicador. A outra porção foi usada para a determinação do teor de sólidos. Calculou-se a capacidade de troca catiônica pela Equação 8:

$$CTC = (100 \times N_{NaOH}) - 4(V_{HCl} \times N_{HCl}) / m_r \times (\%ts / 100) \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

$CTC$  = capacidade de troca catiônica (meq/g);

$N_{NaOH}$  = normalidade da solução de hidróxido de sódio utilizada (N);

$V_{HCl}$  = volume de solução de ácido clorídrico gasto na titulação (mL);

$N_{HCl}$  = normalidade real da solução de ácido clorídrico (N);

$m_r$  = massa da resina utilizada para a troca iônica (g);

$t_s$  = teor de sólidos da amostra.

### 3.4.2.8. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA ANIÔNICA

De modo semelhante à CTC, esse método de capacidade de troca aniônica (CTA) foi desenvolvido por Kunin (1972). A resina básica foi pesada e colocada em um funil de papel sobre um balão volumétrico (1 L). Adicionou-se 1 L de ácido clorídrico (1,0 N) através de um funil de separação por 30 minutos, convertendo os grupos da resina para a forma de cloreto. Em seguida lavou-se com etanol até o ponto de neutralização do indicador metilorange (intervalo 3,1 a 4,4 /  $pH_{ind} = 3,7$ ). Adicionou-se 1 L de sulfato de sódio a 4% durante 30 minutos, recolhendo o efluente em outro balão volumétrico. Desse efluente, retirou-se uma

alíquota para erlenmeyer de 250 mL. Determinou-se o conteúdo de cloretos nas resinas pelo método de Mohr, titulando com uma solução aquosa de nitrato de prata, usando o cromato de potássio (5%) como indicador. A titulação foi feita em duplicada e um branco. O cálculo da capacidade de troca aniônica foi efetuado pela Equação 9:

$$CTA = V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3} \times 10 / PA \times (\%t_s / 100) \quad \text{Equação (9)}$$

Onde:

$CTA$  = capacidade de troca aniônica (meq/g);

$N_{AgNO_3}$  = normalidade da solução de nitrato de prata utilizada (N);

$V_{AgNO_3}$  = volume de solução de nitrato de prata gasto na titulação (mL);

$PA$  = peso da amostra utilizada para a troca iônica (g);

$t_s$  = teor de sólidos da amostra.

### **Adaptação do método de capacidade de troca catiônica (CTC) para determinar a capacidade de troca aniônica (CTA)**

Determinou-se também a capacidade de troca aniônica das resinas básicas adaptando-se o método de capacidade de troca catiônica desenvolvido por Kunin (1972). Assim como a CTC indica a quantidade de grupos funcionais em forma ácida (protonada) contida na estrutura das resinas sulfônicas, a CTA determina a quantidade de grupos funcionais básicos em certa massa da resina seca. Para isto, alterou-se então a ordem dos reagentes a fim de quantificar não os prótons ( $H^+$ ) presentes no meio, mas sim os íons hidróxidos ( $OH^-$ ).

Cerca de 3 g de resina seca foram pesadas em um erlenmeyer. Ativaram-se as resinas com excesso de solução de hidróxido de sódio (1 M), a fim de converter todos os sítios de amônio quaternário da resina na forma básica. Doze horas após este tratamento, lavou-se a resina com água deionizada (250 mL) para remover o excesso da base. A amostra de catalisador foi seca por 30 minutos em bomba a vácuo. Dividiu-se a amostra em duas porções. A primeira porção (cerca de 1 g de resina) foi pesada em um erlenmeyer com tampa esmerilhada, tratada com 100 mL de solução de HCl (0,1 N) padronizada. Deixou-se em

repouso por uma noite em contato com a amostra. Titularam-se alíquotas de 25 mL do líquido sobrenadante com solução de 0,1 N usando fenolftaleína como indicador. A outra porção foi usada para a determinação do teor de sólidos. Calculou-se a capacidade de troca aniônica pela Equação 10:

$$CTA = (100 \times N_{HCl}) - 4(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) / m_r \times (\%ts / 100) \quad \text{Equação (10)}$$

Onde:

$CTA$  = capacidade de troca aniônica (meq/g);

$N_{HCl}$  = normalidade da solução de ácido clorídrico utilizada (N);

$V_{NaOH}$  = volume de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

$N_{NaOH}$  = normalidade real da solução de hidróxido de sódio (N);

$m_r$  = massa da resina utilizada para a troca iônica (g);

$t_s$  = teor de sólidos da amostra.

### 3.4.2.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As resinas foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA), um tratamento térmico para verificação de sua estabilidade térmica. Neste trabalho, cerca de 20 mg de amostra foram colocados em cápsula de platina e esta foi aquecida de 50 °C a 850 °C a uma velocidade de 10 °C / min em atmosfera de nitrogênio (inerte). Os resultados de TGA foram obtidos em termos de percentual de perda de massa e os de DTG (termogravimetria derivada) em forma de velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT).

### 3.4.2.10. ANÁLISE ELEMENTAR

Para a análise elementar as resinas foram maceradas e secas em estufa a 100 °C por 24 h. Numa cápsula de estanho foi pesado aproximadamente 10 mg de amostra e colocada em um tubo de combustão com passagem de uma corrente de hélio.

### 3.4.3. CATÁLISE HOMOGÊNEA

A transesterificação por catálise homogênea foi realizada em um sistema constituído por um balão de três bocas de 250 mL, equipado com motor de agitação mecânica, condensador de refluxo munido de um selo de óleo e um controlador de temperatura mergulhado no banho de glicerina sob a placa aquecedora conforme Figura 29.



Figura 29 – Sistema para produção de biodiesel

No balão, foram adicionados o catalisador (KOH ou  $H_2SO_4$ ) e o álcool (metanol ou etanol), agitando-se até completa dissolução, no caso do hidróxido. Após, adicionou-se o óleo. Manteve-se o sistema sob agitação mecânica de 300 rpm em temperatura estabelecida por 1 h para as reações básicas e 3 h para as reações ácidas. Foram adotadas as seguintes condições de reação: razão molar álcool/óleo 6:1, 9:1 e 12:1; temperatura ambiente e 50 °C; e percentagem de catalisador 0,6 a 3,0% molar em relação ao óleo.

A separação do biodiesel proveniente da transesterificação foi realizada transferindo-se a mistura reacional do balão para uma ampola de separação. Deixou-se a mistura em repouso por 24 h, até a completa separação de fases. A fase inferior foi separada da superior, pesando-se e medindo o volume de ambas as fases. O pH foi verificado. A lavagem da fase

superior foi realizada com água destilada e solução saturada de cloreto de sódio. Em seguida, o produto foi colocado em um erlenmeyer, ao qual foi acrescentado sulfato de sódio anidro (dessecante), deixando-se em repouso por 24 h. O produto foi filtrado e armazenado em recipiente limpo e seco.

#### 3.4.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Nas reações de transesterificação do óleo de soja por catálise heterogênea, foi utilizada a mesma aparelhagem da catálise homogênea. Foram empregadas como catalisador as resinas Amberlyst 15 e Amberlyst 26, ambas da *Rohm and Haas* e a Lewatit VPOC 1800 da *Lanxess* nas quantidades entre 12,50 a 50% molar em relação ao óleo de soja. Os alcoóis empregados foram o metanol e o etanol nas razões molares álcool/óleo: 150:1, 100:1 e 50:1. Na melhor reação em conversão de ésteres metílicos e etílicos, realizou-se o monitoramento retirando alíquotas em 2, 4, 6, 8 e 24 h de reação.

As resinas utilizadas para a catálise heterogênea foram previamente ativadas, com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico dependendo da resina, lavadas e secadas em estufa por 24 h a 50 °C. Este tratamento foi para garantir que todos os sítios da resina estivessem na forma ativada de trocador iônico, ou seja, na forma de  $H^+$  ou  $OH^-$ . Em seguida, deixou-se a resina na etapa de inchamento com o álcool a ser usado por 24 h antes da reação. Após 24 h, iniciou-se a reação adicionando o álcool e o óleo. Manteve-se o sistema sob agitação mecânica (300 rpm) em temperatura de refluxo do álcool por 8 h.

Terminada a reação, transferiu-se a mistura reacional para uma ampola de separação, filtrando o catalisador com auxílio de um funil e lã de vidro. Deixou-se em repouso no mínimo por 24 h. A separação de fases e a lavagem foram semelhantes à catálise homogênea, porém além da água destilada, foram acrescentados 15 mL de hexano ao sistema. Para as reações com etanol, também foram adicionados mais 15 mL de solução saturada de cloreto de sódio, a fim de quebrar a emulsão formada entre as fases. Decantou-se o agente dessecante e o solvente foi evaporado em um rotavapor. O produto foi armazenado em recipiente limpo e hermeticamente fechado e encaminhado à análise.

### **3.4.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL**

A caracterização do biodiesel foi realizada conforme as normas ASTM exigidas na Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008, nos laboratórios do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O biodiesel também foi caracterizado por análises instrumentais como FTIR, cromatografia gasosa e RMN<sup>1</sup>H descritas a seguir.

#### **3.4.5.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

As amostras foram caracterizadas qualitativamente por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As amostras líquidas foram colocadas em um acessório apropriado para líquidos e medidas diretamente no espectrômetro FTIR, na resolução 4 cm<sup>-1</sup> e faixa de frequência de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **3.4.5.2. CROMATOGRAFIA GASOSA**

Foram realizadas as análises cromatográficas: determinação da glicerina livre e total, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos (ASTM D6584), determinação de teor de éster (EN14103) e determinação de álcool em ésteres metílicos de ácidos graxos (EN 14110).

#### **3.4.5.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN<sup>1</sup>H)**

A análise de RMN<sup>1</sup>H foi empregada para identificação e quantificação do biodiesel nas amostras. Para tal, foram utilizados 5 a 10 mg de amostra dissolvidos em 0,6 ml clorofórmio deuterado. O tubo com a amostra foi conduzido ao espectrômetro de RMN, na frequência de 200 MHz.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização do óleo de soja, a determinação das propriedades das resinas poliméricas, à avaliação da transesterificação do óleo de soja pelas rotas metílica e etílica com o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos, e por fim, a caracterização dos produtos obtidos.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados no óleo de soja estão apresentados na Tabela 7. As análises de FTIR e RMN<sup>1</sup>H serão discutidas nos tópicos seguidos.

Tabela 7 - Características físico-químicas do óleo de soja

Parâmetros	Óleo de Soja
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,22
Ácidos Graxos Livres (%)	0,16
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	200,7
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	36,8
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,92
Teor de Umidade (%)	0,07

A reação de transesterificação por catálise básica é diretamente influenciada pela qualidade do óleo, principalmente pelo índice de acidez (ideal < 2 mg KOH/g) e teor de umidade (máximo 0,5%), que podem favorecer a saponificação. Como o óleo de soja utilizado foi refinado (óleo comercial), verificou-se que todos os parâmetros estavam no limite desejável.

#### 4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O óleo de soja foi analisado por FTIR. O espectro apresentado na Figura 30 mostra as bandas de absorção características do óleo de soja antes da transesterificação.

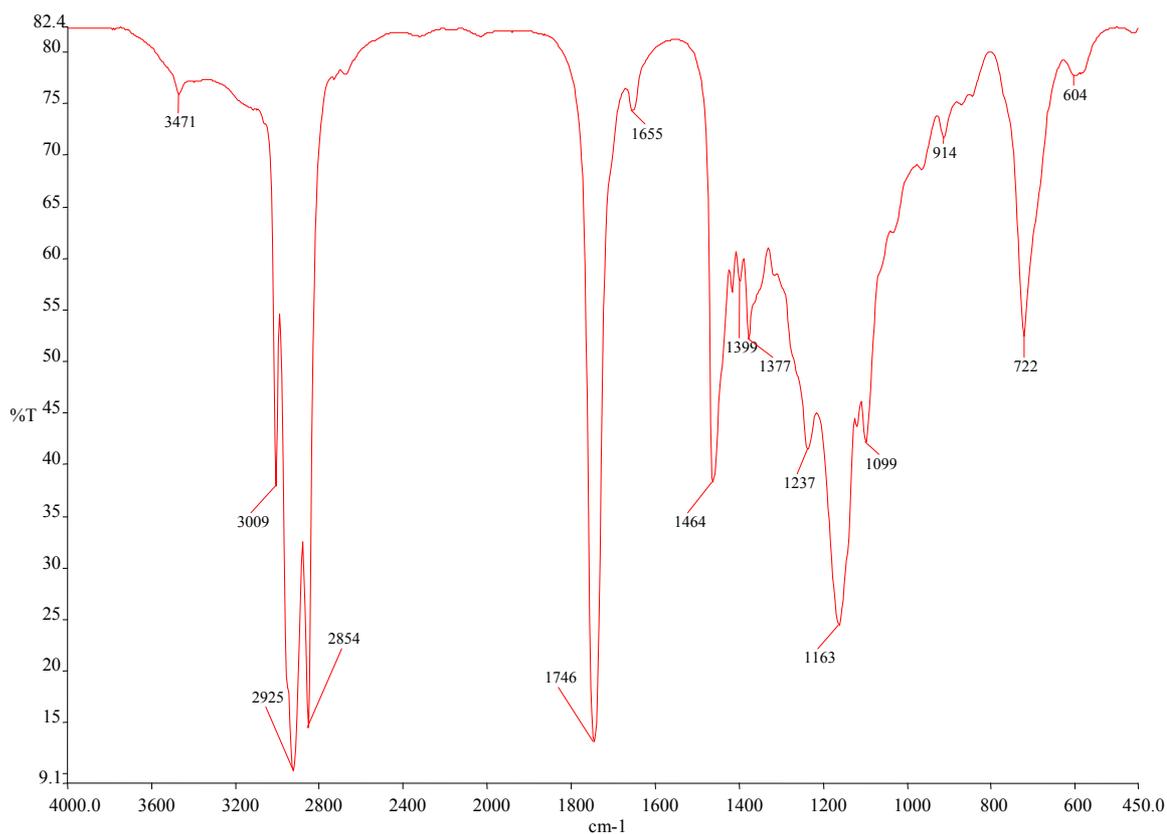


Figura 30 - Espectro de infravermelho do óleo de soja

O espectro de FTIR do óleo de soja apresenta a banda de absorção em  $3009\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial assimétrica de alcenos devido às insaturações dos ácidos linoléico (18:2) e oléico (18:1). Em  $2925\text{ cm}^{-1}$  é visualizada uma banda de absorção de elevada intensidade referente ao grupo  $-\text{CH}_3$  (metila), seguida de uma banda de intensidade média em  $2854\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo  $-\text{CH}_2-$  (metileno) da cadeia. A banda de absorção de intensidade forte em  $1746\text{ cm}^{-1}$  identifica a deformação axial da ligação da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) dos ésteres. Na faixa do espectro entre  $1400$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se as deformações angulares do grupo metileno. As bandas médias que se encontram na faixa entre  $1100$  e  $1300$

$\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações de estiramento da ligação C-O dos ésteres, que são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, confirmando a presença dos ésteres de ácidos graxos de cadeia insaturada (SILVERSTEIN et al., 2007).

A ausência de ácidos graxos livres no óleo é confirmada, pois o espectro não apresenta bandas de absorção em  $920 \text{ cm}^{-1}$  e nas regiões  $1315 - 1280 \text{ cm}^{-1}$  e  $1710 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ , bandas características da deformação angular fora do plano do grupo O-H (hidroxila) e das deformações axiais C-O dos ácidos carboxílicos, respectivamente.

A Tabela 8 mostra as principais bandas de absorção no infravermelho dos óleos vegetais (SILVERSTEIN et al., 2007).

Tabela 8 - Bandas dos espectros de infravermelho dos óleos vegetais

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
725 - 720	Deformação angular de $\text{CH}_2$ (cadeia longa) e Deformação angular de CH (isômero cis)
1160 - 1170 e 1232 - 1239	Deformação axial de C-O de ésteres (insaturado)
1370 - 1380	Deformação angular de $\text{CH}_3$
1420 - 1415	Deformação angular de $\text{CH}_2$ adjacente à carbonila
1465 - 1469	Deformação angular simétrica de $\text{CH}_2$
1653 - 1656	Deformação axial de C=C (isômero cis)
1746 - 1744	Deformação axial de C=O de éster
2854 - 2851	Deformação axial assimétrica de $\text{CH}_2$ de alifático
2922 - 2925	Deformação axial assimétrica de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ de alifático
3003 - 3009	Deformação axial assimétrica de alcenos
3468 - 3470	Vibração simétrica do C=O

#### 4.1.2. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN<sup>1</sup>H)

No espectro de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja refinado (Figura 31) foi possível observar a presença de oito sinais, correspondentes aos grupos metino da ligação dupla e do resíduo de glicerol (a), metilênicos do resíduo de glicerol (b), metilênicos bis-alílicos (c), metilênicos  $\alpha$ -carboxílicos (d), metilênicos alílicos (e), metilênicos  $\beta$  à dupla ligação (f), metilênicos (g), metila terminal (h) (GELBARD et al., 1995; CARNEIRO et al., 2005; MEHER et al., 2006).

Os tipos de hidrogênio, seus respectivos deslocamentos químicos (em ppm) e multiplicidades encontram-se listados na Tabela 9.

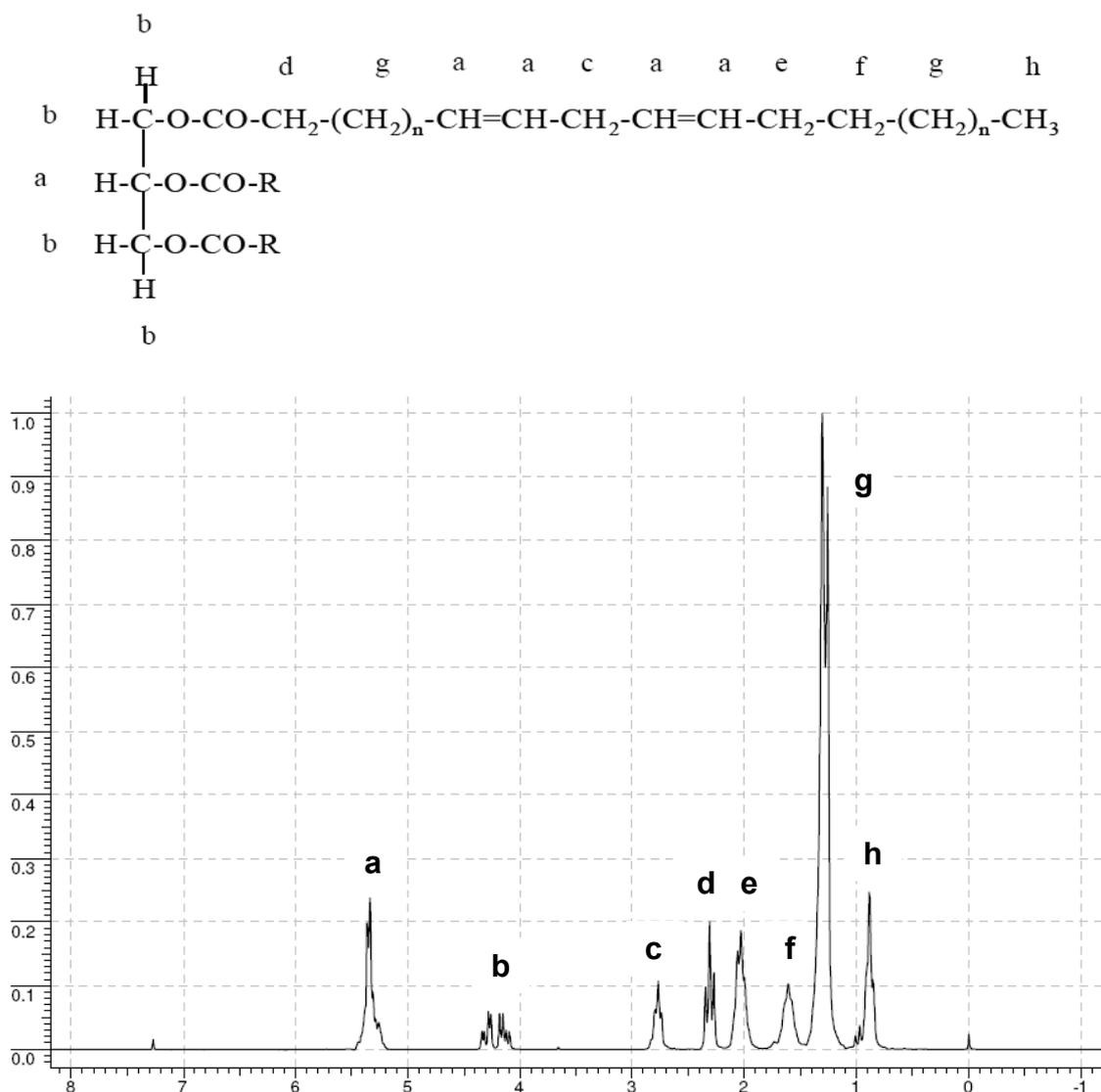
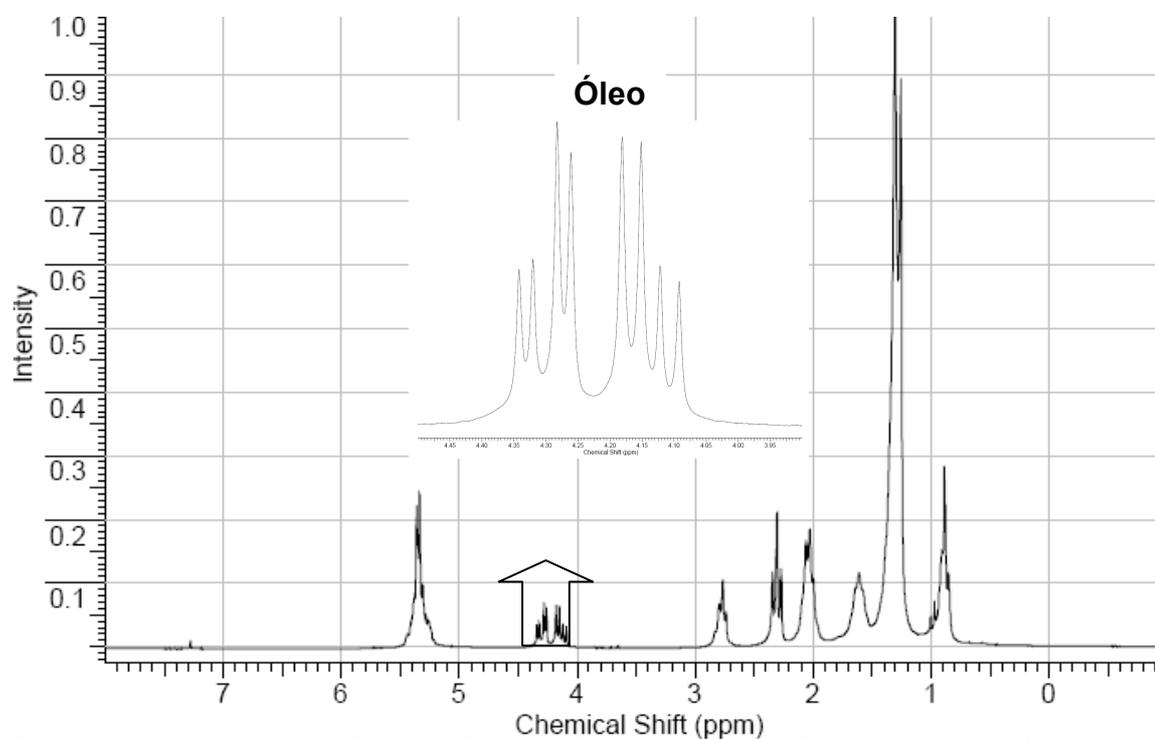


Figura 31 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja refinado

Tabela 9 - Sinais observados no espectro de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja

Hidrogênio	Deslocamento $\delta$ (ppm)	Multiplicidade
Ha	5,1 a 5,5	Multiplete
Hb	4,0 a 4,4	Multiplete
Hc	2,6 a 2,9	Duplete
Hd	2,2 a 2,4	Triplete
He	1,9 a 2,1	Triplete
Hf	1,5 a 1,7	Triplete
Hg	1,1 a 1,4	Triplete
Hh	0,7 a 0,9	Triplete

No espectro do óleo de soja refinado, a principal região de caracterização dos óleos localiza-se entre  $\delta$  4,0 e 4,4 ppm (Figura 32). Essa região corresponde ao acoplamento dos quatro hidrogênios metilênicos (Hb) com o hidrogênio do metino (Ha) dos triacilglicerídeos, resultando em um duplo-duplete (SOLDI, 2006).

Figura 32 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja com ampliação

## 4.2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS POLIMÉRICAS

As propriedades estruturais das resinas de troca iônica podem influenciar a sua atividade catalítica e seletividade nas reações de transesterificação, conforme comentado anteriormente. Sendo assim, as resinas foram caracterizadas através da microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, grau de inchamento, densidade aparente, análises de área específica, volume e diâmetro de poros, capacidade de troca iônica, análise elementar e termogravimetria. A Tabela 10 mostra os resultados experimentais obtidos sobre as propriedades estruturais das resinas comerciais.

Tabela 10 – Resultados das propriedades estruturais das resinas comerciais

<b>Resina</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume específico (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro dos poros médio (Å)</b>
Amberlyst 15	0,57	30	0,27	250
Amberlyst 26	0,58	14	0,12	310
VPOC 1800	0,89	nm	nm	nm

nm - não mensurável

A densidade aparente é uma propriedade relacionada às diferenças de porosidade entre os copolímeros (COUTINHO, 2003). Observa-se que VPOC 1800 é a resina de maior densidade aparente devido ao seu estado gel. As resinas de estrutura gel são compactas e não apresentam poros no estado seco, sendo assim mais densas do que as resinas porosas. Esse dado é confirmado pelos valores não mensuráveis de área específica, volume e diâmetro de poros para essa resina. Já as resinas Amberlyst 15 e 26 (A-15 e A-26) possuem densidades aparentes semelhantes, indicando que ambas são macroreticuladas e apresentam porosidades próximas. Pelos valores do diâmetro de poros, verifica-se que a resina A-26 possui uma porosidade ligeiramente superior ao da resina A-15, contudo analisando esses dados é possível considerar que a diferença é pouco significativa. Esses resultados são corroborados pela análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica, como será visto mais adiante.

O grau de inchamento percentual e capacidade de troca iônica das resinas também foram determinados, os valores estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Inchamento percentual e capacidade de troca iônica das resinas comerciais

<b>Resina</b>	<b>I<sub>MeOH</sub></b>	<b>I<sub>EtOH</sub></b>	<b>I<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	<b>Capacidade de troca iônica (meq<sub>ion</sub>/g<sub>cat</sub>)</b>	<b>Análise Elementar (S%)</b>
Amberlyst 15	42,3 %	43,8 %	48,5 %	5,2	13,6
VPOC 1800	51,3 %	63,3 %	82,2 %	5,7	14,2
Amberlyst 26	126 %	112,5 %	93,3 %	1,3	-

I<sub>MeOH</sub> = Inchamento em metano; I<sub>EtOH</sub> = inchamento em etanol; I<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = inchamento em água.

O grau de inchamento percentual dos copolímeros revela a capacidade que a resina possui de expandir a sua macroestrutura em um determinado solvente. Esta capacidade é resultado de três fatores vinculados ao copolímero: o preenchimento dos poros fixos, a expansão de poros colapsados (fase gel) e o inchamento das cadeias internucleares. Sendo assim, a afinidade da resina com o solvente dependerá do grau de reticulação da estrutura, da porosidade e da natureza e quantidade de grupos funcionais da matriz polimérica (COUTINHO, 2003). No caso das três resinas estudadas, como são copolímeros de estireno divinilbenzeno (apresentam matrizes de caráter apolar), provavelmente o percentual de inchamento nos solventes polares está relacionado não apenas às características estruturais, mas principalmente, aos grupos funcionais presos na cadeia polimérica (sulfônicos e amônio quaternário).

Foi observado pelos valores de inchamento percentual, que as resinas sulfônicas apresentaram um menor inchamento em todos os solventes em relação à resina básica. Sabe-se que tanto resinas sulfônicas quanto resinas contendo grupos amônio quaternário possuem elevada capacidade de inchamento em solventes polares (REZENDE, 2005; VALLE, 2009). Entretanto, a maior capacidade de inchamento da resina A-26 nos três solventes polares se deve, provavelmente, a presença da carga formal positiva no átomo de nitrogênio dos grupos amônio quaternário da matriz polimérica. Outro fator que pode ser relevante é que apesar da resina A-26 ter menor área específica, e conseqüentemente menor fase porosa, o diâmetro de poros é maior, podendo fornecer ao solvente maior acesso aos grupos fixos e às camadas internucleares da resina.

Em relação à diferença de inchamento entre as resinas sulfônicas, verifica-se que a resina tipo gel (VPOC) apresenta um grau de inchamento um pouco superior ao da resina A-15 (macroporosa). Esse comportamento pode estar relacionado à maior elasticidade da estrutura do tipo gel que, devido ao menor grau de reticulação das cadeias poliméricas, promove a expansão da matriz, aumentando seu volume. O mesmo comportamento não é verificado em copolímeros macroporosos, já que a fração gel neste material é bem menor. Desse modo, pode-se inferir que a resina A-15 tenha um maior teor de DVB em sua matriz, pois este torna a estrutura mais rígida (reticulada), fazendo diminuir o valor do inchamento percentual.

A capacidade de troca iônica fornece uma medida do teor de grupos acessíveis em meio aquoso. Essa propriedade depende tanto do grau de porosidade das resinas quanto da capacidade de inchamento em água. É possível perceber que as duas resinas sulfônicas possuem capacidades de troca iônica semelhantes. Embora a resina A-15 apresente maior grau de porosidade, a resina VPOC, além de possuir elevada capacidade de inchamento em água, contém maior número de grupos sulfônicos, informação confirmada pela análise elementar de enxofre (Tabela 11). Estas condições conferem a estes materiais uma facilidade de acesso aos sítios ativos, que corroboram para os valores de troca iônica obtidos.

A capacidade de troca aniônica para a resina básica (A-26) foi determinada empregando duas metodologias distintas. Uma dessas metodologias foi desenvolvida por Kunin (1972), a outra é uma adaptação do método usado para avaliação da capacidade de troca catiônica, também desenvolvida por ele. Os dois procedimentos forneceram o mesmo valor de capacidade de troca aniônica, que também concorda com a faixa de valor estabelecida pelo fabricante. Verificou-se também que, a resina A-26 apresenta uma quantidade de grupos acessíveis ao meio aquoso inferior às das resinas sulfônicas.

#### 4.2.1. MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia ótica mostrou o aspecto externo das resinas poliméricas. As resinas Amberlyst 15 e 26 são opacas, o que caracteriza estruturas de mais alta porosidade na faixa meso ou macroporosa, enquanto a VPOC 1800 é translúcida, indicando uma estrutura do tipo gel. A Figura 33 apresenta as micrografias das resinas.

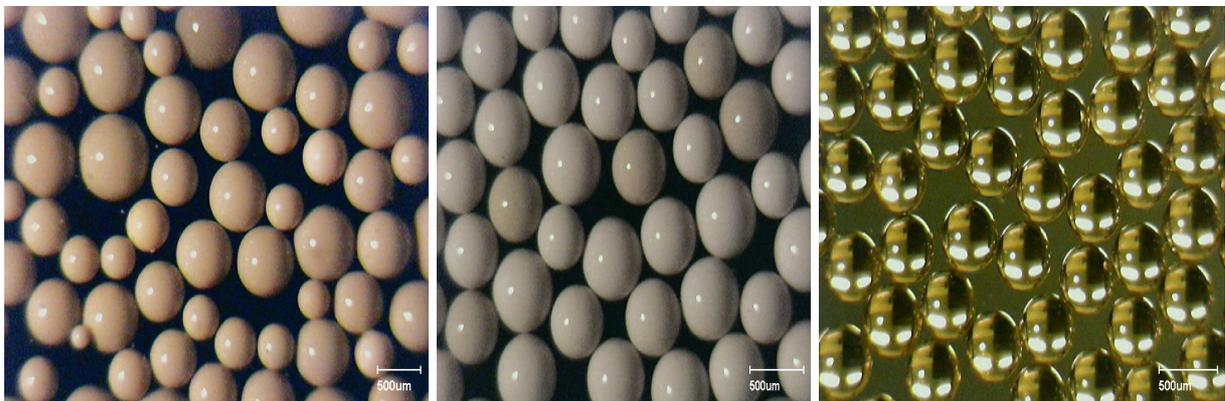


Figura 33 - Microscopia ótica com aumento de 43 x das resinas Amberlyst 15, 26 e VPOC 1800, respectivamente

A microscopia eletrônica mostra o perfil das superfícies externa e interna do material polimérico. As Figuras 34, 35 e 36 apresentam as micrografias das resinas.

As micrografias mostram que as resinas Amberlyst 15 e 26 apresentam estrutura porosa mais acentuada, nelas se observam poros e rugosidades tanto na parte externa quanto interna, enquanto que a resina VPOC 1800 não apresenta poros e tem aspecto homogêneo externo e internamente (superfícies lisas). Comparando as micrografias das resinas A-15 e A-26 é possível perceber que esses materiais possuem graus de porosidade semelhantes, entretanto, a porosidade da resina A-16 se mostra um pouco superior, o que está de acordo com os resultados de diâmetro de poros apresentados na Tabela 10.

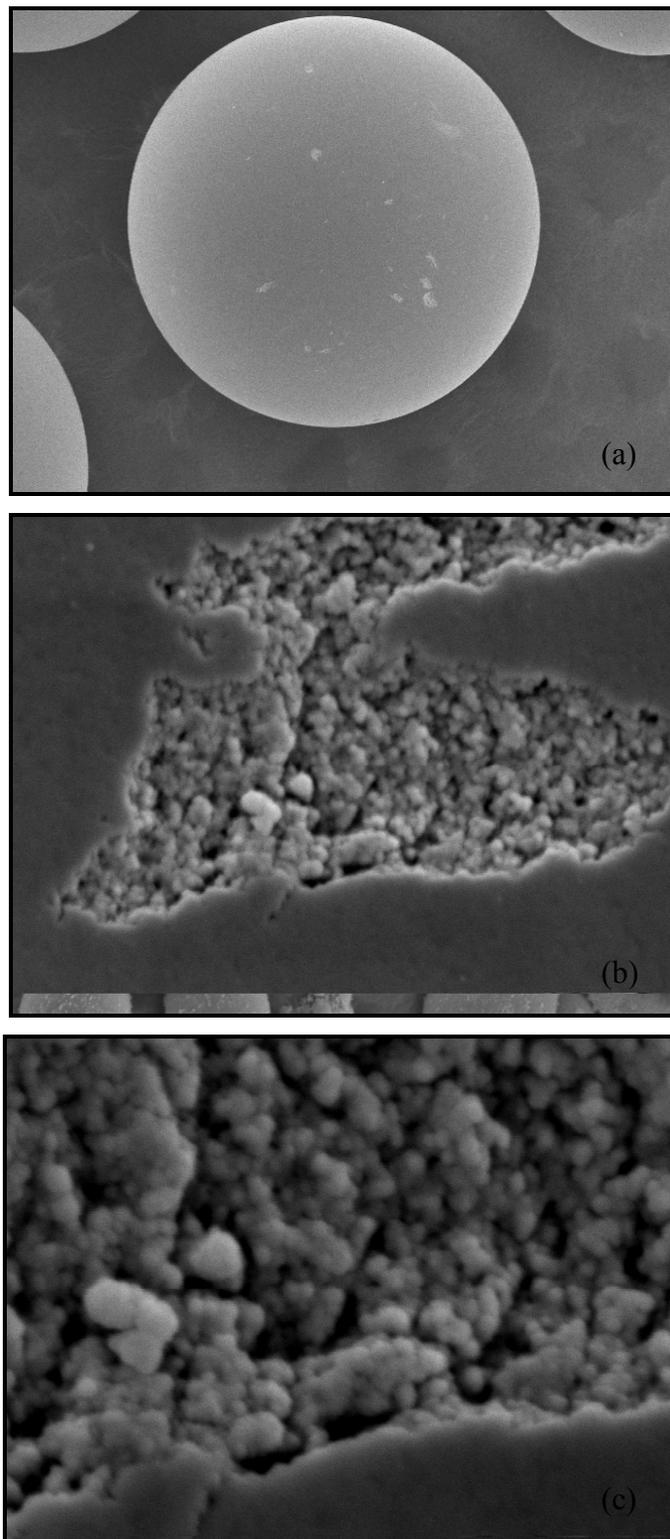


Figura 34 - Micrografias eletrônicas de varredura da resina Amberlyst 15  
(a) aumento 110 x (b) aumento 10.000 x e (c) aumento 20.000 x

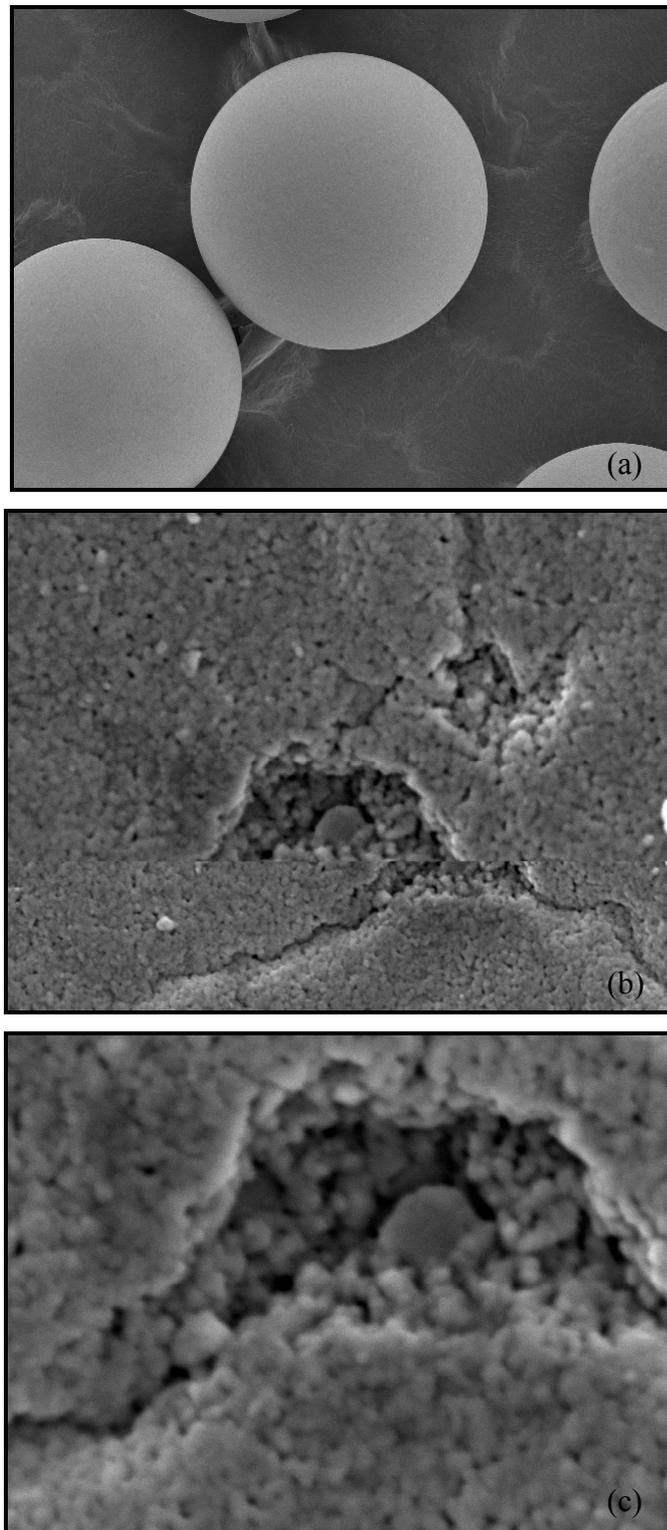


Figura 35 - Micrografias eletrônicas de varredura da resina Amberlyst 26  
(a) aumento 110 x (b) aumento 10.000 x e (c) aumento 20.000 x

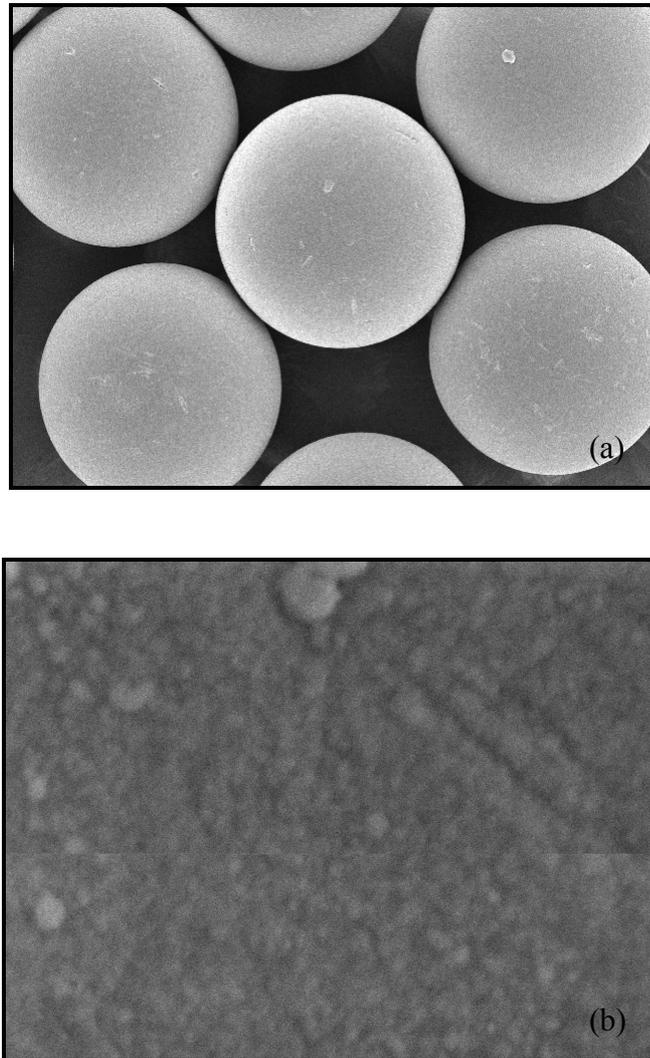


Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura da resina VPOC 1800

(a) aumento 110 x e (b) aumento 20.000 x

#### 4.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise térmica informa as alterações estruturais provocadas na massa das substâncias quando submetidas ao aquecimento, indicando a temperatura na qual se inicia o processo de termodecomposição. Na Figura 37, observam-se as curvas de TG do processo de decomposição térmica da resina Amberlyst 15.

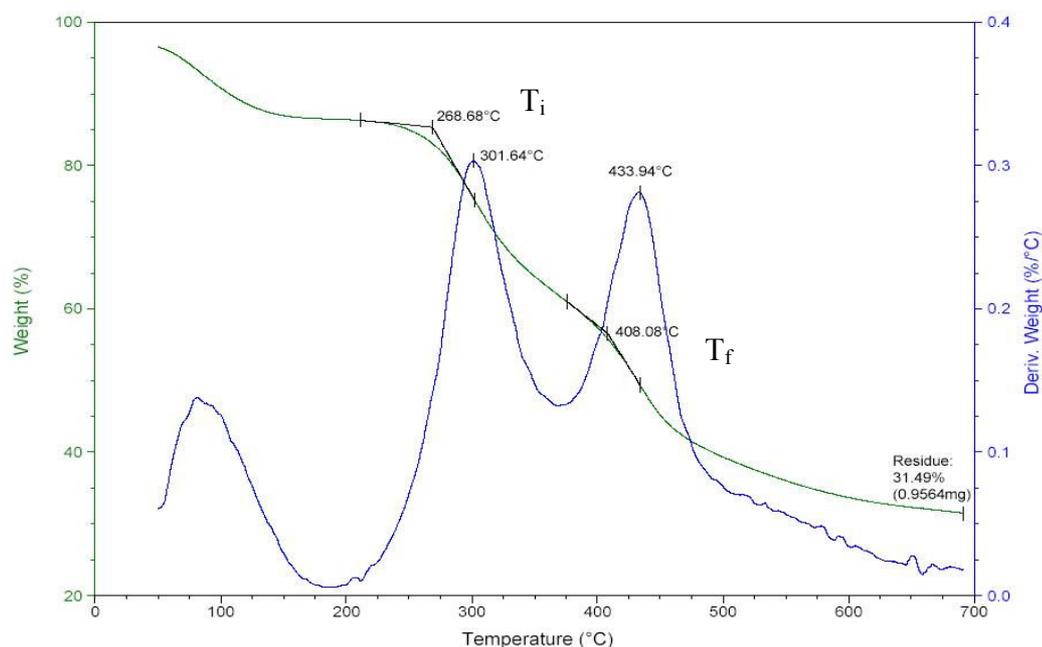


Figura 37 - Decomposição térmica da resina Amberlyst 15

De acordo com o gráfico, podem-se identificar duas temperaturas importantes do processo (curva verde),  $T_i$  e  $T_f$ . A temperatura  $T_i$  corresponde ao primeiro estágio de perda de massa por termodegradação do material.  $T_f$  é a temperatura que indica a variação de massa do último estágio de termodegradação. A linha curvilínea é a curva de DTG (termogravimetria derivada) que expressa a velocidade de variação de massa em função da temperatura ( $dm/dT$ ) ou do tempo ( $dm/dt$ ) (HATAKEYAMA & QUINN, 1997). Os picos da curva de derivada indicam as temperaturas em que a velocidade de decomposição é máxima, também denominada taxa máxima de conversão  $(dC/dt)_{Max}$ , que neste caso, foram 302 e 434 °C para a resina A-15. O gráfico indica que a decomposição térmica da resina Amberlyst 15 ocorreu em três etapas ou estágios bem definidos. A primeira foi entre 50 e 200 °C, onde houve a

liberação da água (umidade), uma vez que o material é higroscópico. A perda máxima desta etapa foi em 100 °C, correspondente à temperatura de vaporização da água. Logo em seguida, o segundo estágio se iniciou em 268°C (Ti), que está relacionado à perda de massa atribuída à dessulfonação do material, quando predomina a liberação de SO<sub>2</sub>, correspondendo, portanto, à degradação dos grupos sulfônicos. O terceiro estágio é verificado em 408 °C (Tf) no qual se inicia a ruptura das ligações das cadeias principais da matriz polimérica, ou melhor, é a degradação da matriz polimérica com liberação intensa de voláteis como CO, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (HATAKEYAMA & QUINN, 1997).

O resultado da análise termogravimétrica da resina A- 26 encontra-se na Figura 38.

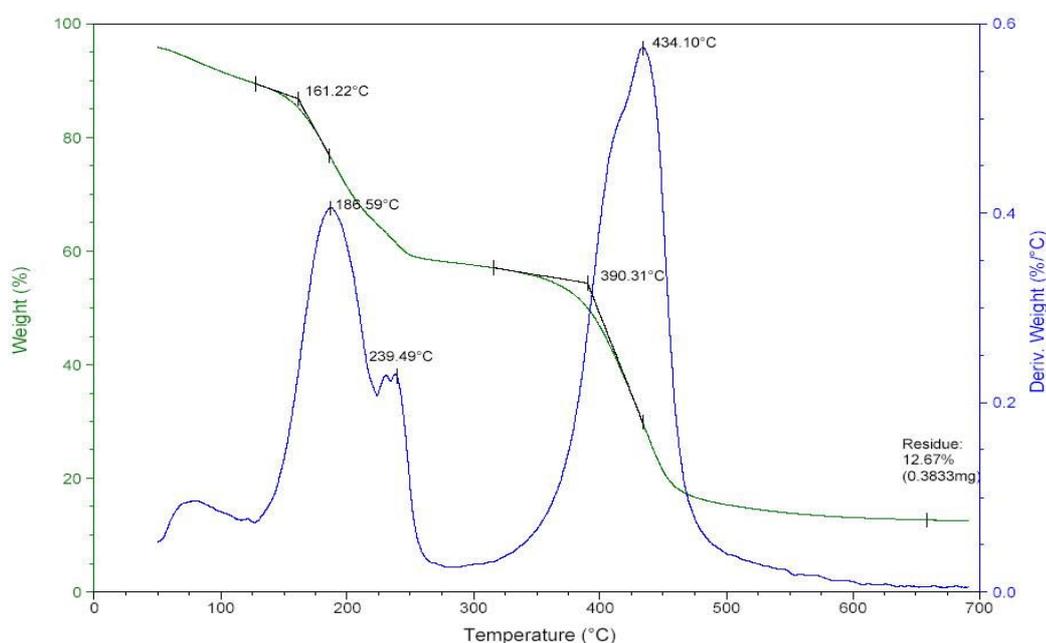


Figura 38 - Decomposição térmica da resina Amberlyst 26

Observa-se no gráfico que a decomposição térmica da resina Amberlyst 26 ocorreu em três etapas. A primeira etapa, abaixo de 161 °C, que corresponde à dessorção da água ou umidade da resina. A partir de 161 °C, continua-se a perda de água, acompanhada da perda dos grupos funcionais da estrutura polimérica. Nas temperaturas de 186 e 239 °C, ocorre a máxima velocidade de decomposição dos grupos amônio quaternário. A segunda etapa termina aproximadamente em 300 °C, quando se inicia a terceira etapa da desintegração da resina, correspondente à decomposição da matriz polimérica. A velocidade máxima de decomposição deste estágio foi em 434 °C, quando se verifica que a cadeia polimérica

principal se degrada mais rapidamente e de modo semelhante à da resina Amberlyst 15 (434 °C), já que ambas são constituídas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

Como a A-26 é uma resina macroporosa, observa-se ainda que a sua estabilidade térmica é baixa, pois seus grupos funcionais iniciam a decomposição em torno de 160 °C, indicando a sua fragilidade estrutural.

A Figura 39 mostra as curvas de TG da resina VPOC 1800. Seu comportamento difere das outras quando submetida ao calor devido à sua estrutura ser do tipo gel. Esta resina apresenta estrutura homogênea (baixa porosidade), reticulada e rígida. Isso explica a maior estabilidade térmica relativamente às outras, iniciando a sua decomposição apenas a partir de 325 °C, que corresponde à temperatura da degradação dos grupos sulfônicos e o seu perfil de decomposição. Sua decomposição é brusca em 406 °C, onde ela se degrada completamente em um curto intervalo de temperatura (HATAKEYAMA & QUINN, 1997).

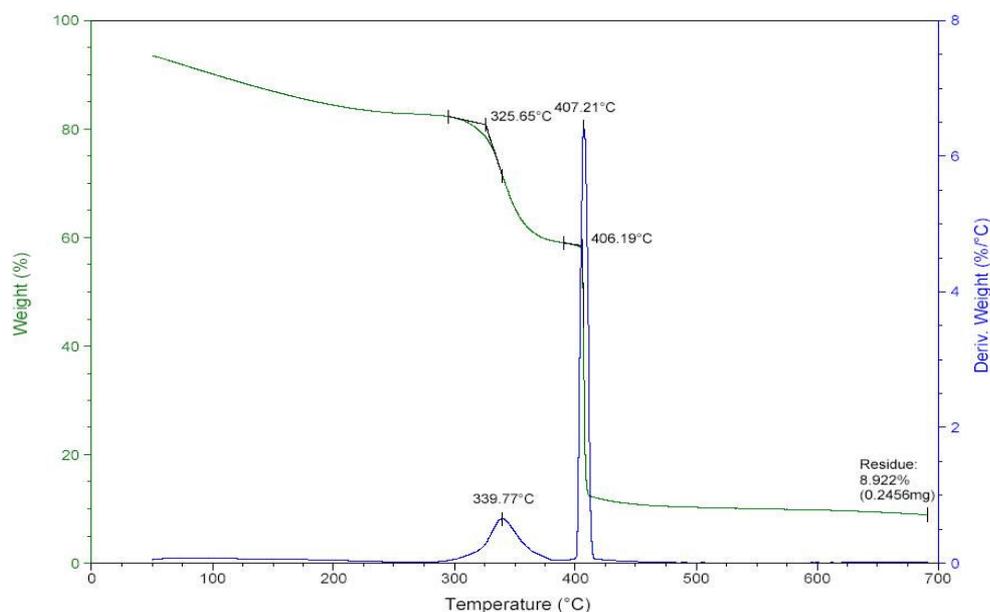


Figura 39 - Decomposição térmica da resina VPOC 1800

Para todas as três resinas analisadas, identifica-se um resíduo ou cinzas provenientes do processo de degradação térmica, sendo a VPOC 1800 com menor formação de resíduo (8%), seguida da resina A-26 com 12% e a resina A-15 com 31,5%. Essas diferenças podem estar relacionadas às diferentes estruturas porosas das resinas, uma vez que a presença de poros implica a existência de ar nas estruturas, o que dificulta o processo de difusão térmica.

### 4.3. TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HOMOGÊNEA

A transesterificação do óleo de soja foi realizada por catálise homogênea subdividida em básica e ácida pelas rotas metílica e etílica. Estudou-se a variação dos seguintes parâmetros de reação:

- Proporção molar álcool/óleo (6/1, 9/1 e 12/1);
- Temperatura de reação: ambiente e 50 °C;
- Percentagem do catalisador: 0,6 a 3,0 % molar.

#### 4.3.1. CATÁLISE BÁSICA

De acordo com a metodologia apresentada, foi avaliada a reação de transesterificação do óleo de soja através das rotas metílica e etílica, utilizando hidróxido de potássio como catalisador, em 1 h de reação, variando-se a proporção molar álcool/óleo, a temperatura e a percentagem molar do catalisador.

Inicialmente, foi verificada nas reações em que se utilizaram metanol, uma separação de fases nítida e rápida, independente das condições reacionais. Enquanto, nas reações em que se empregou o etanol absoluto, as separações de fases foram mais lentas e de difícil visualização, conforme apresentado na Figura 40.

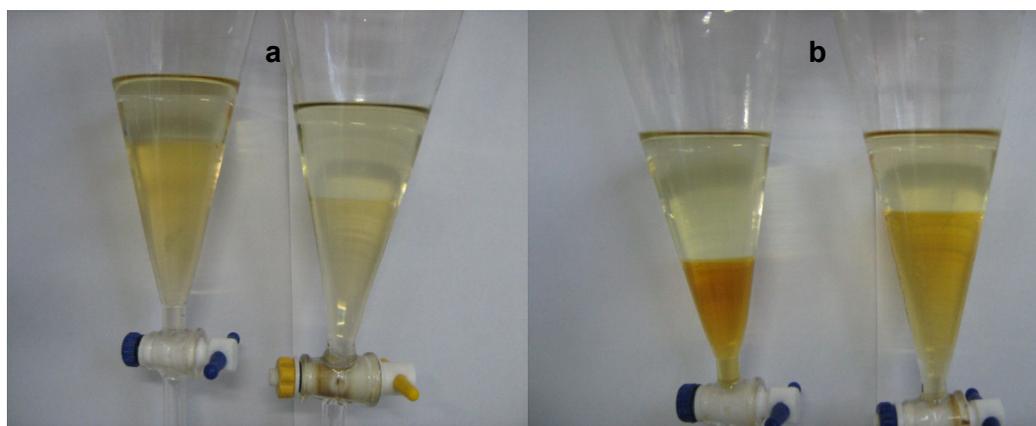


Figura 40 - Fotos do processo de separação de fases após a transesterificação do óleo de soja (a) rota etílica: 1,5 g de KOH (esquerda) e 1,0 g de KOH (direita), (b) rota metílica: 1,5 g de KOH (direita) e 1,0 g de KOH (esquerda)

Principalmente nas reações com etanol houve ainda a formação de emulsão, dificultando assim a lavagem da fase ésteres. Na presença de água, a reação do íon hidróxido com os ácidos graxos livres presentes nos óleos ocasiona a formação de um sal carboxilato, que se organiza em micelas. Contudo, como o óleo de soja utilizado foi o refinado, com baixo índice de acidez e ácidos graxos livres, a maior contribuição para a formação de emulsão foi a presença de água no meio provinda do etanol e do hidróxido de potássio, pois são higroscópicos. A água no meio reacional faz com que os triacilglicerídeos transformem-se em ácidos graxos, os quais reagem com a base e produzem o sabão.

#### 4.3.1.1. OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

- Efeito da razão molar metanol/óleo e da concentração de catalisador

Neste estudo, inicialmente, foi avaliado o efeito da proporção molar metanol/óleo em função da variação da concentração do catalisador. A Figura 41 corresponde aos resultados dos rendimentos dos ésteres metílicos obtidos nas reações com a razão molar metanol/óleo 6:1, 9:1 e 12:1, com 0,6 a 3,0 % de catalisador em relação à massa do óleo de soja.

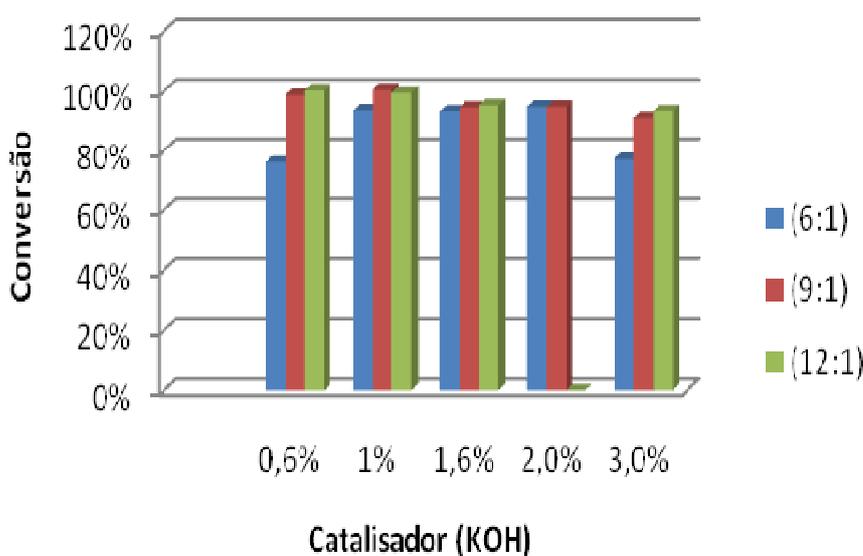


Figura 41 - Conversão de ésteres metílicos das reações com proporções molares 6:1, 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador entre 0,6 a 3,0% em massa (a 25 °C, por 1 h)

Observou-se que, à medida que se aumenta a proporção molar álcool/óleo, o rendimento de ésteres metílicos da reação permanece constante. Em quase todas as reações com a proporção molar 9:1 e 12:1 foram obtidas conversões acima de 90%, sendo que as reações com 1% de catalisador atingiram cerca de 99% de conversão em ésteres. Resultado semelhante ao produzido por Freedman (1984, 1986) e Tomasevic *et al.* (2003). Ambos investigaram a variação da concentração (0,4 a 2,0% em relação ao óleo) de hidróxido de sódio e de potássio na metanólise de óleo de soja cru e refinado. Verificaram que com 1% de hidróxido de sódio ou potássio já obtinham elevados rendimentos e a viscosidade ideal dos ésteres.

➤ Efeito da temperatura

Neste tópico, investigou-se a influência da temperatura na metanólise do óleo de soja. Avaliou-se a obtenção de ésteres metílicos a temperatura ambiente e a 50 °C, em reações com proporções molares 6:1, 9:1 e 12:1 e com a faixa de 0,6 a 3,0% de catalisador. Os resultados são apresentados graficamente nas Figuras 42, 43 e 44.

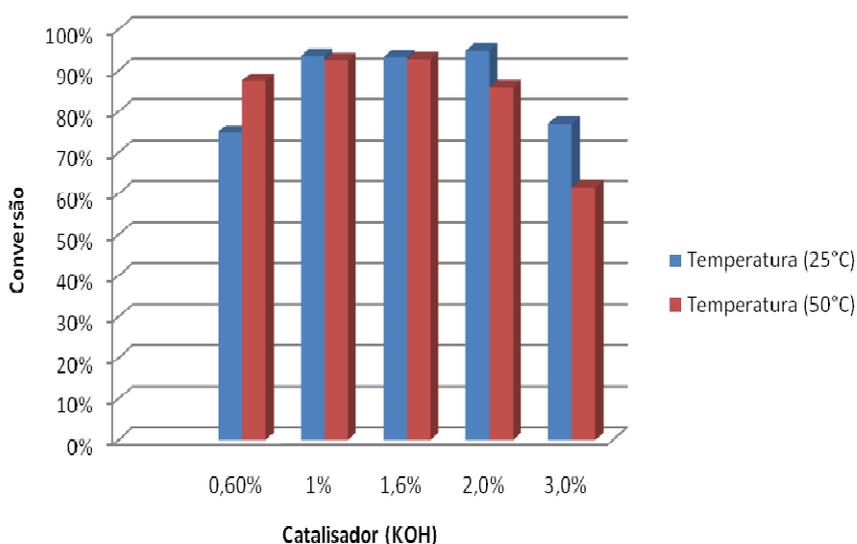


Figura 42 - Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 6:1 e diferentes concentrações de catalisador

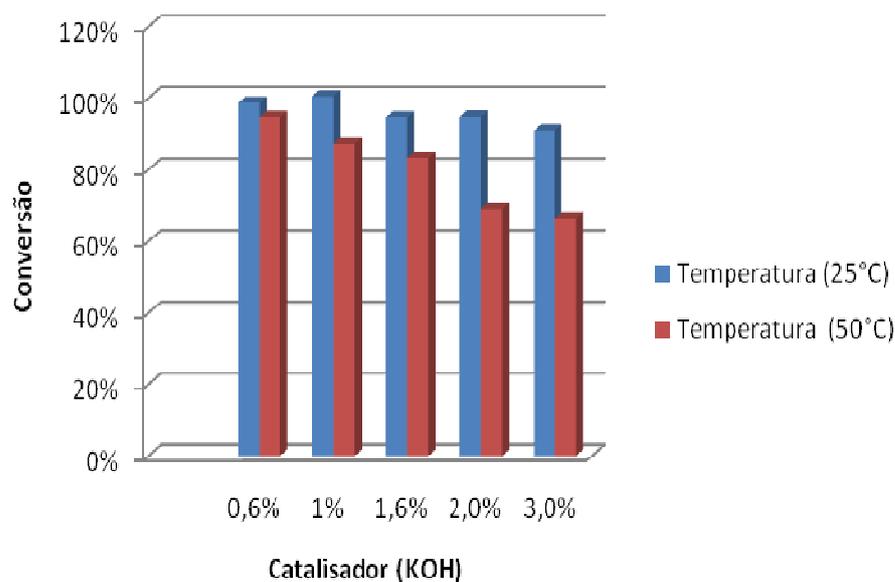


Figura 43 - Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 9:1 e diferentes concentrações de catalisador

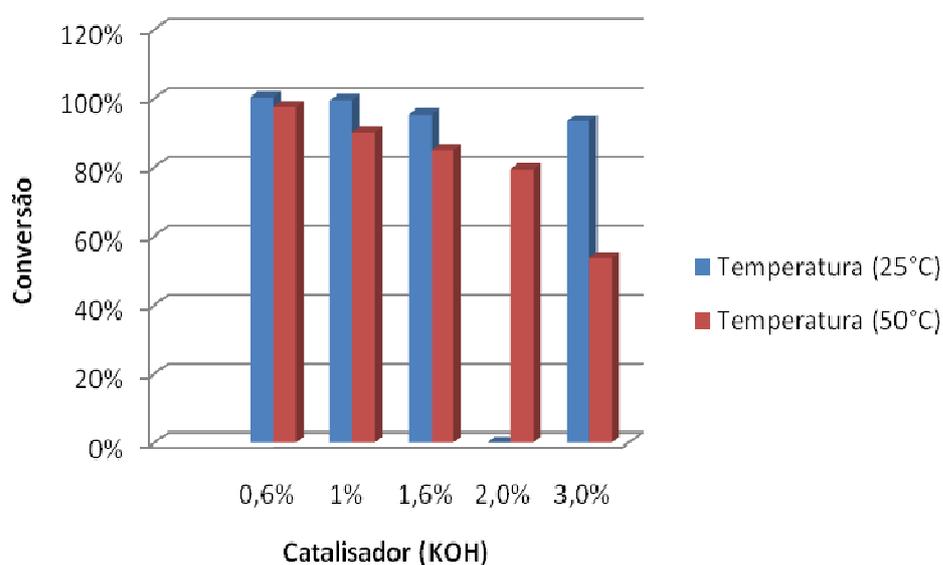


Figura 44 - Conversão de ésteres metílicos com relação molar metanol/óleo 12:1 e diferentes concentrações de catalisador

De forma geral, as reações conduzidas a temperatura ambiente mostraram-se mais eficientes em rendimento que as realizadas a 50 °C, principalmente nas proporções 9:1 e 12:1. Nessa temperatura, as reações com 0,6 e 1% de catalisador, nas proporções 9:1 e 12:1,

alcançaram índice de conversão da ordem de 99%. Normalmente, na alcóolise alcalina de óleos vegetais, quando são utilizadas elevadas quantidade de catalisador básico e temperaturas próximas ou maiores ao ponto de ebulição do álcool, a aceleração da reação de saponificação dos glicerídeos é intensificada pelo catalisador básico que se encontra no meio (FREEDMAN, 1986). Então, devido à formação da emulsão (sabões), há perdas de massa de ésteres durante o processo de lavagem. É provável que neste caso, na reação de transesterificação com o metanol e o óleo de soja tenha ocorrido a saponificação, sendo a proporção 6:1 a menos afetada devido à menor quantidade de metanol. Estes resultados foram superiores aos alcançados por Rashid e Anwar (2007) que obtiveram rendimentos de 68, 65 e 63,5%, a 65, 50 e 35 °C, respectivamente.

#### 4.3.1.2. OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

- Efeito da razão molar etanol/óleo e da concentração de catalisador

O efeito da razão molar álcool/óleo na reação de transesterificação também foi estudada empregando-se o etanol. Os resultados encontram-se na Figura 45 que correspondem ao rendimento de ésteres etílicos em diferentes razões molares e concentrações de catalisador.

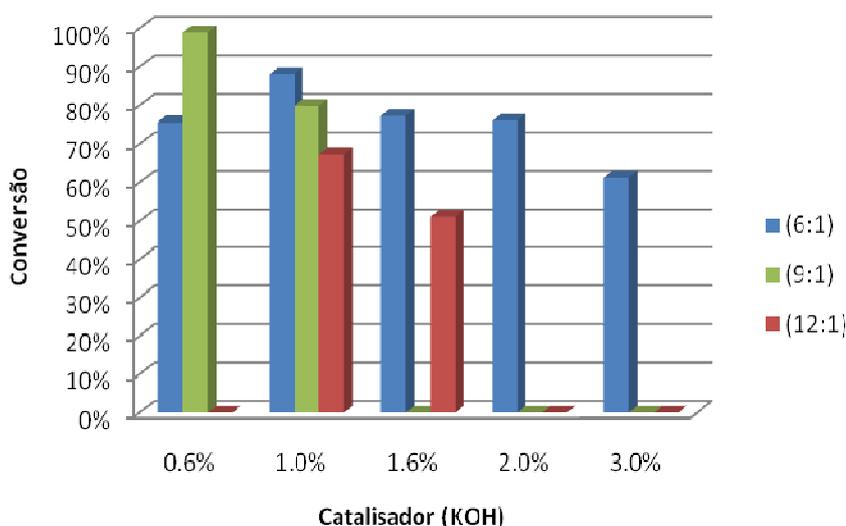


Figura 45 - Conversão de ésteres etílicos nas reações com proporções molares 6:1, 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador

Conforme Figura 45, na proporção molar 6:1, com 0,6; 1,6 e 2,0% de catalisador as reações obtiveram cerca de 70% de rendimento. Este resultado é menor comparado ao uso de metanol nas mesmas condições. O máximo obtido nesta proporção (6:1) foi com 1% de catalisador, cerca de 87% de conversão. Na razão molar 9:1, atingiu-se aproximadamente 98% com 0,6% de KOH. Porém, ao aumentar o percentual de catalisador houve a diminuição do rendimento e até a não separação de fases. Fato ocorrido de forma semelhante com a razão molar 12:1. Nestes casos, a mistura de glicerídeos e ésteres não separou em duas fases, mas tornou-se uma espécie de goma endurecida como mostrado na Figura 46.



Figura 46 - Formação de goma

Nas reações com etanol, em altas razões molares, a separação das fases éster e glicerol foram extremamente difíceis e requereram um maior tempo. Uma provável explicação é que o etanol colocado em excesso, na presença do grupo hidroxila do glicerol, pode ter funcionado como um emulsificante, fazendo com que parte deste glicerol formado permanecesse na fase éster e não decantasse por gravidade (UMAR & ANWAR, 2008).

➤ Efeito da temperatura

A variável temperatura também foi avaliada nas reações empregando o etanol. As Figuras 47, 48 e 49 correspondem aos resultados obtidos nas reações de razões molares etanol/óleo 6:1, 9:1 e 12:1 e faixa entre 0,6 a 3,0% de catalisador, realizadas em duas temperaturas 25 e 50 °C, por 1 h.

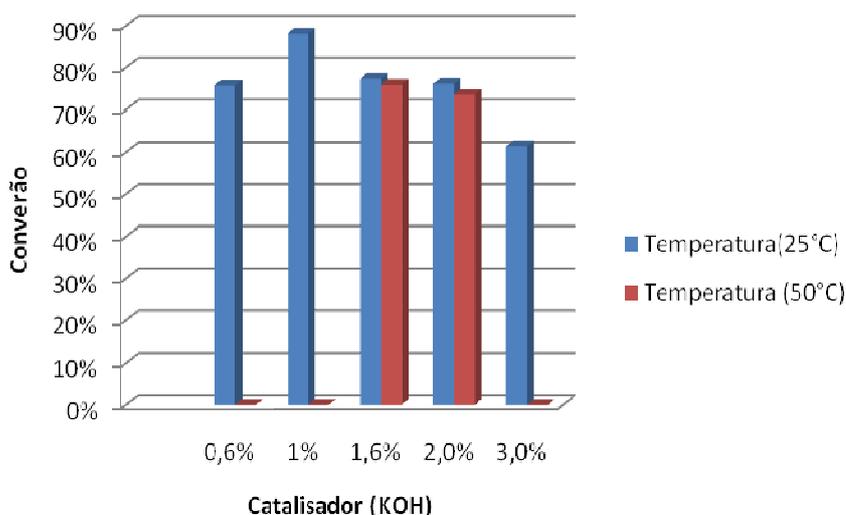


Figura 47 - Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 6:1 e diferentes concentrações do catalisador

No gráfico da Figura 47, pode ser observado que à temperatura ambiente, foram produzidos rendimentos acima de 70%, destacando-se, neste caso, a reação com 1% de catalisador que atingiu conversão de 88%. Enquanto que a 50 °C, com 0,6; 1,0 e 3,0% de catalisador, não houve separação de fases, ficando os produtos com aspecto de goma, semelhante ao apresentado na Figura 46.

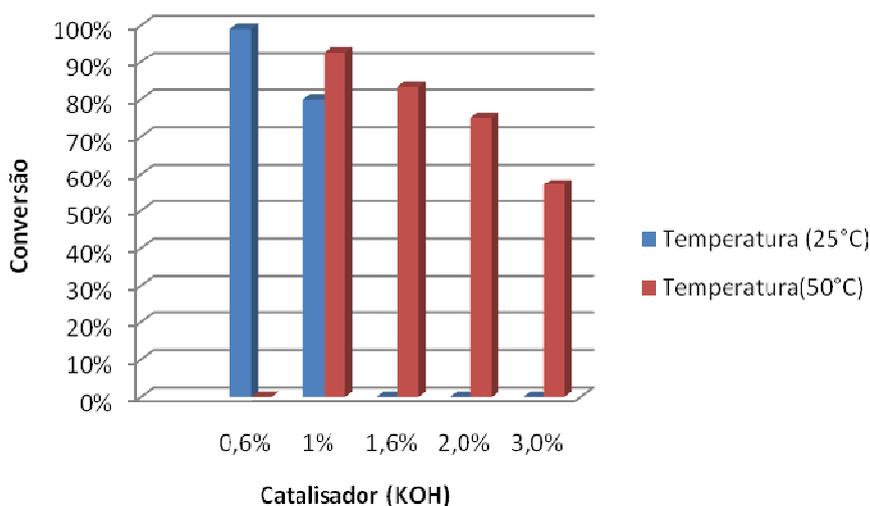


Figura 48 - Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 9:1 e diferentes concentrações de catalisador

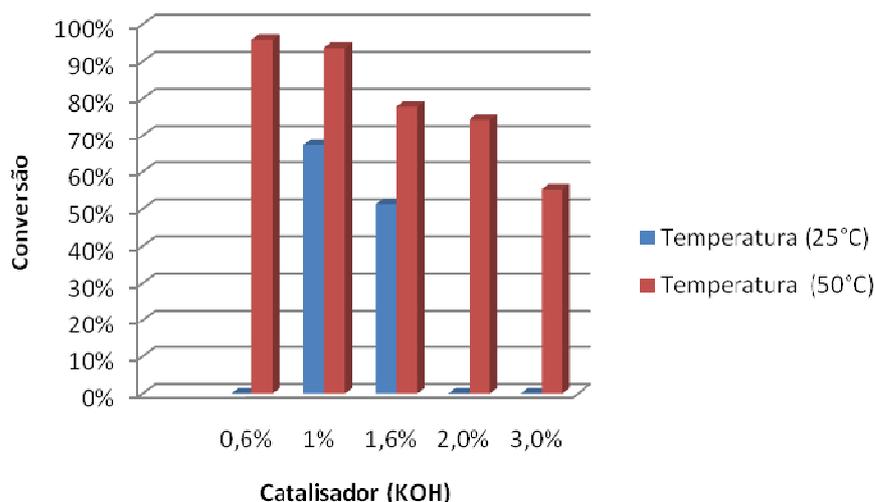


Figura 49 - Conversão de ésteres etílicos com razão molar etanol/óleo 12:1 e diferentes concentrações de catalisador

Nas reações com proporções 9:1 e 12:1 (Figuras 47, 48), observou-se que o aumento da temperatura favoreceu o aumento do rendimento de ésteres. À temperatura ambiente, a maior parte das reações não ocorreu, apenas foi atingido um resultado eficiente de 98% de rendimento, na razão 9:1 com 0,6% de catalisador. Na razão de 12:1, o rendimento não ultrapassou os 65% (1% de KOH). A temperatura de 50 °C, observou-se que o aumento da razão molar contribuiu também para o aumento da conversão de ésteres. Os maiores rendimentos a 50 °C e razão 12:1 foram com 0,6 e 1% de catalisador, atingindo-se 93 e 92% de conversão, respectivamente. Entretanto, o aumento de catalisador no meio reacional fez com que o rendimento da reação diminuísse. Esse resultado pode ser devido à formação de sabões e a ação emulsificante do etanol conforme explicado anteriormente.

#### 4.3.1.3. COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

Foi observado que na catálise básica empregando as rotas metílica e etílica, os melhores rendimentos de ésteres foram alcançados quando empregado 1,0% de catalisador

(KOH), a 25 °C, por 1 h. Foi realizada a comparação destes resultados conforme apresentado na Figura 50.

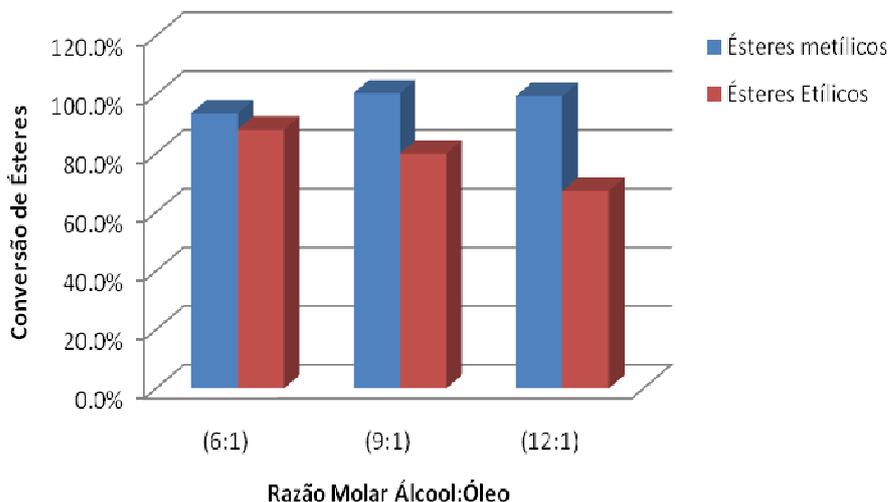


Figura 50 - Conversão de ésteres etílicos e metílicos, a 25 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1 e 1% de catalisador

Na Figura 50 foi verificado que as transesterificações metílicas foram mais eficientes que as etílicas. Isto é explicado em função da maior reatividade do metanol frente ao etanol. Nas reações metílicas, quanto maior a proporção molar álcool/óleo, maior foi o rendimento da reação. Já em relação às reações com o etanol, o rendimento começou a declinar à medida que se aumentou a razão molar, justamente devido à formação de emulsão e, conseqüentemente, perda de massa durante o processo de lavagem.

#### 4.3.2. CATÁLISE ÁCIDA

Nesta parte do estudo, foi avaliada a transesterificação do óleo de soja via catálise ácida. O ácido sulfúrico foi empregado como catalisador nas concentrações de 0,6 a 3,0% em relação a massa do óleo de soja. A temperatura utilizada foi de 50 °C e tempo de 3 h de reação. Observou-se que na temperatura ambiente e em menos de 3 h, as reações não ocorreram, comprovando os estudos de Lotero (2005).

#### 4.3.2.1. OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS

- Efeito da razão molar metanol/óleo e da concentração do catalisador

A Figura 51 apresenta o efeito das proporções molares álcool/óleo em função da variação da concentração do catalisador.

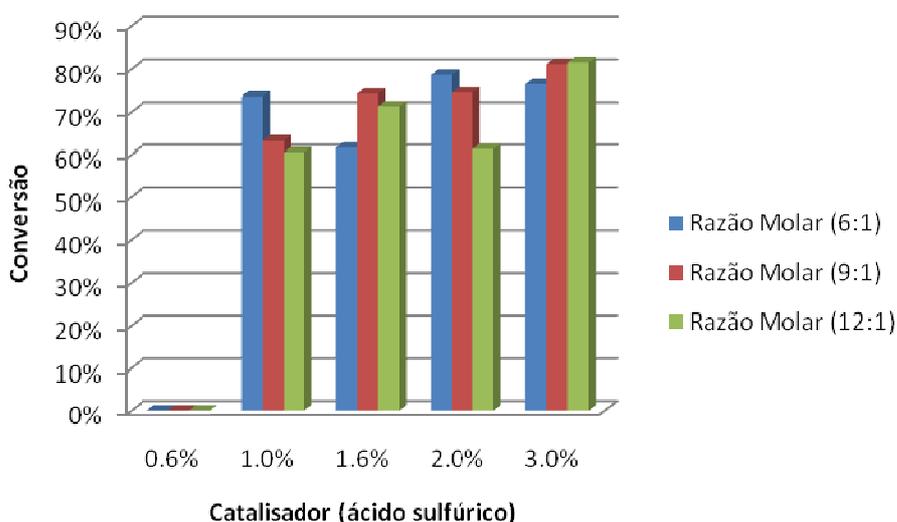


Figura 51 - Conversão de ésteres metálicos, a 50 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador

De maneira geral, notou-se que o aumento de catalisador proporcionou o aumento também do rendimento de ésteres, principalmente para as razões 9:1 e 12:1, que alcançaram 80% de conversão, com 3% de catalisador. Na razão molar 6:1, não houve uma diferença significativa do rendimento em função da percentagem do catalisador, com exceção da reação com 1,6% de catalisador, que atingiu somente 60% de rendimento.

#### 4.3.2.2. OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

- Efeito da razão molar etanol/óleo e da concentração do catalisador

Os resultados do efeito das proporções molares álcool/óleo em função da variação da concentração do catalisador estão apresentados na Figura 52.

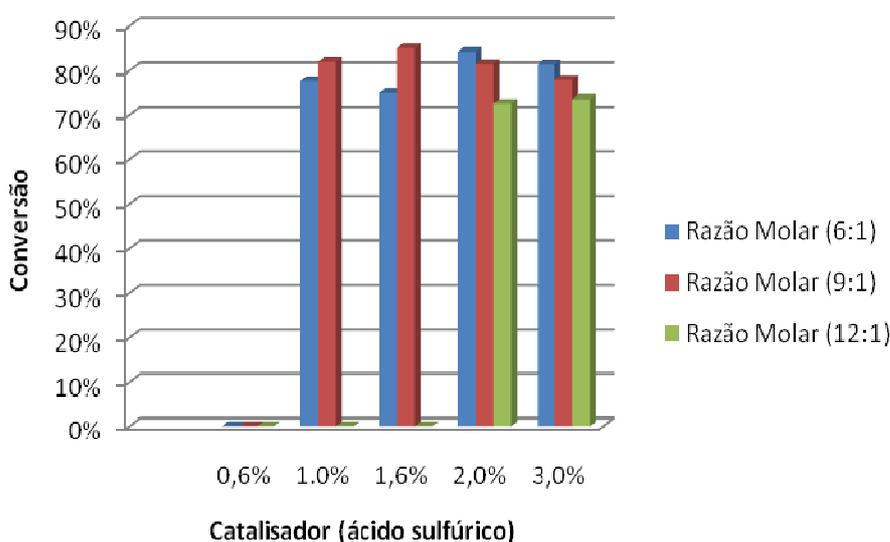


Figura 52 - Conversão de ésteres etílicos, a 50 °C, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1, variando a concentração de catalisador

Empregando o etanol, as reações de transesterificação demonstraram êxito nos rendimentos, atingindo em grande parte 80% de conversão. As reações não ocorreram com 0,6% de catalisador, devido à pequena quantidade de ácido. Utilizando 1,0 e 1,6% de catalisador, as reações com relação molar 12:1 também não ocorreram. O melhor rendimento foi conseguido na reação de razão molar 9:1 empregando 1,6% catalisador. Observou-se também que, nas reações utilizando 2,0 e 3,0% de catalisador, à medida que se aumentou a razão molar etanol/óleo houve uma tendência a declinar do rendimento obtido.

### 4.3.2.3. COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

Na Figura 53, estão apresentados os resultados das reações de transesterificação pelas rotas metílica e etílica com 3% de catalisador.

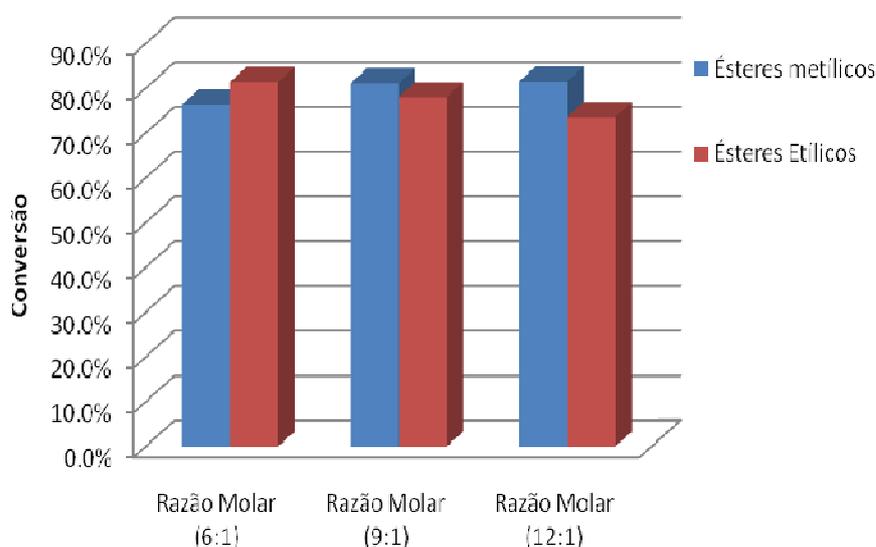


Figura 53 - Conversão de ésteres etílicos e metílicos, a 50 °C, por 3 h, nas razões molares 6:1; 9:1 e 12:1 e 3 % de catalisador

Na rota metílica, os rendimentos das reações aumentaram à medida que se aumentou a relação molar álcool/óleo. No entanto, não foram aumentos tão significativos, sendo alcançados os valores de 76, 80 e 81% de conversão nas razões molares 6:1, 9:1 e 12:1, respectivamente. Por outro lado, nas reações etílicas, o comportamento foi o oposto. À medida que se elevou a razão molar álcool/óleo, o rendimento decresceu, atingindo-se 81, 77 e 73% de conversão para as razões molares de 6:1, 9:1 e 12:1, respectivamente.

A transesterificação por catálise ácida, mesmo realizada em condições mais energéticas, forneceu resultados menores que a via catalítica básica. Este fato decorre principalmente dos mecanismos das reações. Enquanto a catálise ácida se processa em vários estágios (Figura 12), a catálise básica conta com o íon alcóxido que é um nucleófilo forte e ataca diretamente o triglicerídeo (Figura 9).

#### 4.4. TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA

Avaliou-se a catálise heterogênea empregando as resinas comerciais Amberlyst 15 (A-15), Amberlyst 26 (A-26) e a Lewatit VPOC 1800, como catalisadores na transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol.

Inicialmente, as reações de transesterificação foram realizadas com baixas proporções molares álcool/óleo (6:1, 12:1 e 24:1), e 1 a 4% em massa de resina em relação ao óleo, por 24 h, temperatura variando entre 45 a 90 °C e agitação magnética. Em nenhuma das reações foi obtido resultado de formação de ésteres (biodiesel).

A fim de favorecer a conversão, foram conduzidos experimentos aumentando-se a relação molar álcool/óleo para 150:1. Tal proporção foi escolhida baseada em estudos atuais da literatura (REZENDE et al., 2005; REIS et al., 2005; SOLDI, 2006; GUERREIRO et al., 2007; WINKLER & GMEHLING, 2009), os quais relatam que para atingir um bom rendimento de ésteres metílicos ou etílicos, a catálise heterogênea necessita de condições mais energéticas, tais como elevadas temperaturas (refluxo), maior tempo de reação (superior a 8 h) e altas razões molares álcool/óleo, variando de 20:1 a 800:1. Com base nestes trabalhos, estabeleceram-se duas etapas para o estudo da catálise heterogênea:

1- Realização de reações com os seguintes parâmetros fixos e um variável:

- Proporção molar álcool/óleo: 150:1;
- Temperatura de refluxo do álcool: 65 °C para metanol e 78 °C para etanol;
- Tempo de 8 h de reação e agitação mecânica de 300 rpm;
- Variável: percentagem molar de 12,5 a 50% de grupos funcionais da resina.

2- Na melhor reação em rendimento percentual:

- Variou-se a razão molar: 100:1 e 50:1 (metanol e etanol);
- Monitoraram-se os rendimentos em relação ao tempo (2, 4, 6, 8 e 24 h).

#### 4.4.1. OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS

➤ Efeito da concentração do catalisador

A Figura 54 apresenta os resultados da transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando as resinas comerciais, variando sua quantidade molar entre 12,5 a 50% (em relação aos grupos funcionais) e mantendo fixas as condições reacionais: razão molar metanol/óleo 150:1, temperatura de 65 °C, tempo de reação de 8 h. Os rendimentos da reação foram monitorados por RMN<sup>1</sup>H e serão discutidos mais adiante.

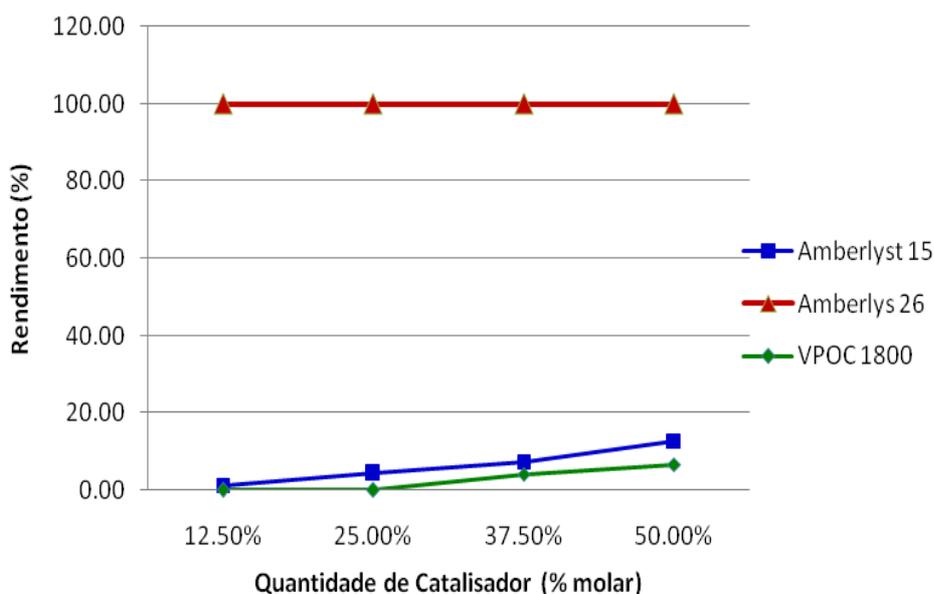


Figura 54 - Rendimento de ésteres metílicos utilizando os catalisadores comerciais

Os resultados para a resina Amberlyst 15 demonstraram que quanto maior a quantidade de resina, maior o rendimento da reação. Entretanto, nestas condições de reação, os rendimentos de ésteres metílicos não foram significativos, alcançando o máximo de 13%. Para a VPOC 1800, o comportamento foi semelhante, diferenciando apenas nas reações de concentrações 12,5 e 25% de catalisador, as quais não apresentaram rendimento de ésteres. Somente com 37,5 e 50% molar de resina, foram alcançados rendimentos de 4,1 e 6,7% de

ésteres, respectivamente. Esse resultado pode ser devido a esta resina ter estrutura gel, ou seja, poros colapsados na matriz, o que não favorece a penetração dos reagentes aos sítios ativos. Já para a resina Amberlyst 26, básica, observou-se que todas as reações conduzidas com as quantidades de 12,5 a 50% molar de resina, alcançaram excelentes resultados, 100% de conversão. Estes resultados foram superiores aos alcançados por Ilgen e colaboradores (2009) e por Kim e colaboradores (2008).

A Figura 55 mostra os resultados da transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando as mesmas resinas comerciais com quantidade molar entre 12,5 a 50%, razão molar 150:1, temperatura de 78 °C, por um tempo de 8 h de reação:

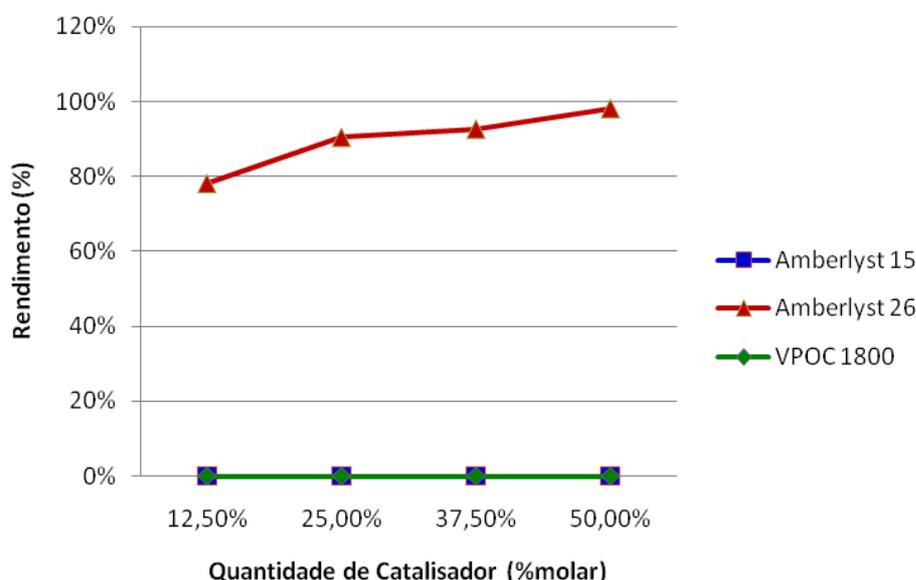


Figura 55 - Rendimento de ésteres etílicos utilizando os catalisadores comerciais

Para as reações empregando etanol, observou-se que mesmo com o aumento da temperatura, não foi obtido nenhum resultado com as resinas ácidas (A-15 e a VPOC 1800). As análises de RMN<sup>1</sup>H confirmaram a ausência de ésteres etílicos conforme Anexo A.1. Por outro lado, para a resina básica A-26 foram alcançados rendimentos razoáveis e crescentes, atingindo-se um mínimo de 78% e máximo de 98% de ésteres etílicos à medida que se aumentou a quantidade de resina.

Os baixos rendimentos obtidos com o emprego das resinas ácidas, tanto nas reações metílicas quanto nas etílicas, podem ser explicados, provavelmente, devido ao fato do óleo conter ácidos graxos de cadeia longa (C18:2 e C18:1) e por isso, não conseguir penetrar e se

difundir no interior da estrutura polimérica de forma eficiente, onde se encontram a maior quantidade de grupos sulfônicos, sítios responsáveis pelo processo catalítico. O fato da resina VPOC 1800 possuir estrutura do tipo gel também contribuiu para este caso, pois torna o acesso aos grupos sulfônicos mais difícil. Já para a resina básica, o grande diferencial foi a presença do contra-íon do amônio quaternário, o grupo hidroxila (-OH). A hidroxila é uma base forte, que ataca diretamente o álcool para a formação do alcóxido, este, por sua vez, ataca o triacilglicerídeo para produzir o glicerol e o éster, denominado biodiesel (Figura 9).

➤ Efeito da temperatura

Conduziram-se reações de transesterificação nas temperaturas de 80 °C, usando a resina básica (A-26) e 100 °C usando as resinas ácidas (A-15 e VPOC1800). As resinas A-15 e A-26 ao final da reação se desintegraram. As reações metílicas e etílicas utilizando a A-26 obtiveram menos de 30% de rendimento. Com a A-15, atingiu-se apenas 4% de conversão, com a concentração de 25% de resina e metanol. Já a VPOC 1800, manteve sua integridade estrutural, porém não contribuiu para a formação de ésteres. Os Anexos A.2 a A.4 mostram os espectros das análises de RMN<sup>1</sup>H. No Anexo A.4, identifica-se os picos de ésteres etílicos, porém, não foi possível quantificá-los por estarem sobrepostos.

➤ Efeito da razão molar álcool/óleo e tempo de reação

As únicas reações com resultados interessantes foram as que se empregaram a resina básica (A-26) como catalisador. A máxima conversão de ésteres através das rotas metílica e etílicas foram alcançadas com 12,5 e 50% molar de resina, respectivamente. Diante disso, para tais reações, estudaram-se as variáveis: razão molar álcool/óleo e tempo de reação.

Na Figura 56 é apresentado o efeito da variação na razão molar álcool/óleo na conversão de ésteres. O aumento da proporção molar álcool/óleo proporcionou uma maior conversão de ésteres. Para as reações conduzidas na proporção molar 150:1 foram obtidos graus de conversão duas vezes superiores a razão 50:1. Foi possível observar que o rendimento tanto dos ésteres metílicos quanto dos etílicos foram próximos para essas duas

proporções molares. Contudo, na razão molar 100:1, houve um declínio de ésteres etílicos. Fato que pode estar relacionado a um erro experimental, já que nas outras proporções não foram observados este comportamento.

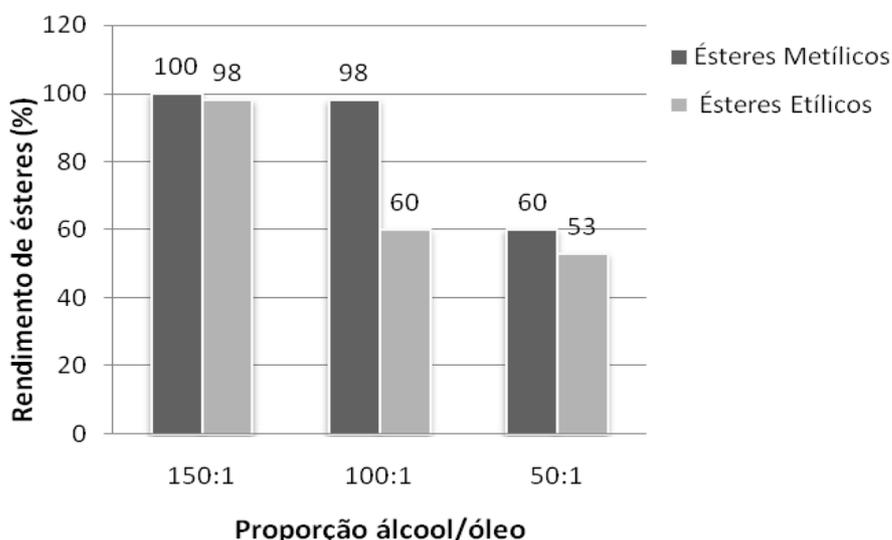


Figura 56 – Conversão de ésteres, utilizando a A-26 e variando a razão molar álcool/óleo

Nas reações (metílica e etílica) foi realizado o monitoramento do rendimento de ésteres ao longo do tempo, retirando-se alíquotas em 2, 4, 6, 8 e 24 h de reação (Anexos A.5 a A.8). Os resultados são encontrados na Figura 57.

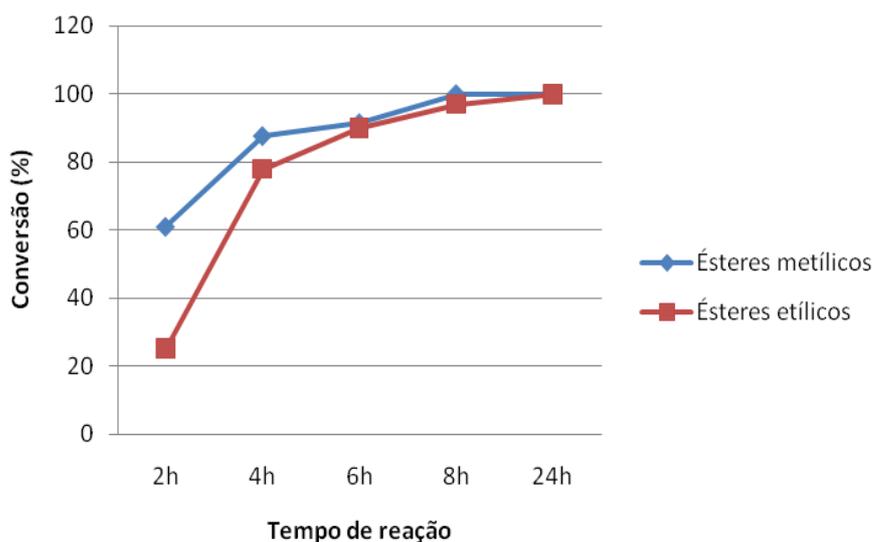


Figura 57 – Monitoramento do rendimento de ésteres versus tempo empregando a A-26

Ambas as reações atingiram aproximadamente 100% de conversão, com 8 h de reação, entretanto, para a rota etílica necessitou-se de 50% de catalisador, enquanto para rota metílica apenas 12,5%.

#### 4.4.2. COMPARAÇÃO DO RENDIMENTO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

Na Tabela 12 são mostrados os resultados comparativos dos rendimentos de ésteres das reações metílicas e etílicas empregando-se as resinas comerciais.

Tabela 12 – Análise comparativa dos rendimentos de ésteres etílicos e metílicos empregando as resinas comerciais

<b>Catalisador</b>	<b>Percentagem molar (%)</b>	<b>Ésteres metílicos (%)</b>	<b>Ésteres etílicos (%)</b>
Amberlyst 15	12,5	1,3	0
	25	4,2	0
	37,5	7,4	0
	50	12,7	0
Amberlyst 26	12,5	100	83
	25	100	90,3
	37,5	100	92,5
	50	100	98
VPOC 1800	12,5	0	0
	25	0	0
	37,5	4,1	0
	50	6,7	0

Razão molar 150:1, 8 h de reação, agitação 300 rpm.

Conforme visto na Tabela 12, as reações heterogêneas conduzidas com o emprego do metanol e das resinas aniônicas proporcionam os melhores rendimentos dos experimentos (100%), mesmo com a quantidade mínima estabelecida de resina. Enquanto, os resultados

com o metanol e as resinas sulfônicas não foram satisfatórios, obtendo-se rendimentos inferiores a 13%.

Empregando-se as resinas sulfônicas nas reações etílicas, observa-se que não foi possível obter rendimento considerável. As prováveis explicações, conforme já comentado, estão relacionadas ao fato do etanol ser menos reativo que o metanol, além do óleo de soja apresentar ácidos graxos de cadeia longa, o que dificulta o acesso aos sítios ativos destas resinas. Já com a resina básica (A-26), foram atingidos 80% de conversão, mesmo com a mínima percentagem molar de catalisador.

Analisando estes resultados, percebe-se que as reações com a resina A-26, nas condições estudadas, obtiveram resultados excelentes e inéditos na literatura, devido ao principal fato desta resina conter o íon hidróxido em sua estrutura e aos reagentes acessaram com mais facilidade estes grupos ativos. O mecanismo da catálise básica é mais rápido que o da ácida, o que facilita a conversão dos triglicerídeos a ésteres alquílicos (FREEDMAN, 1986).

## 4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O produto obtido (biodiesel) foi submetido aos testes de especificação de acordo com a Resolução ANP n°7/2008 e caracterizado através das análises por FTIR (qualitativa) e RMN<sup>1</sup>H (quantitativa).

### 4.5.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na Figura 58 a seguir são apresentados os espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e etílicos comparados ao do óleo de soja.

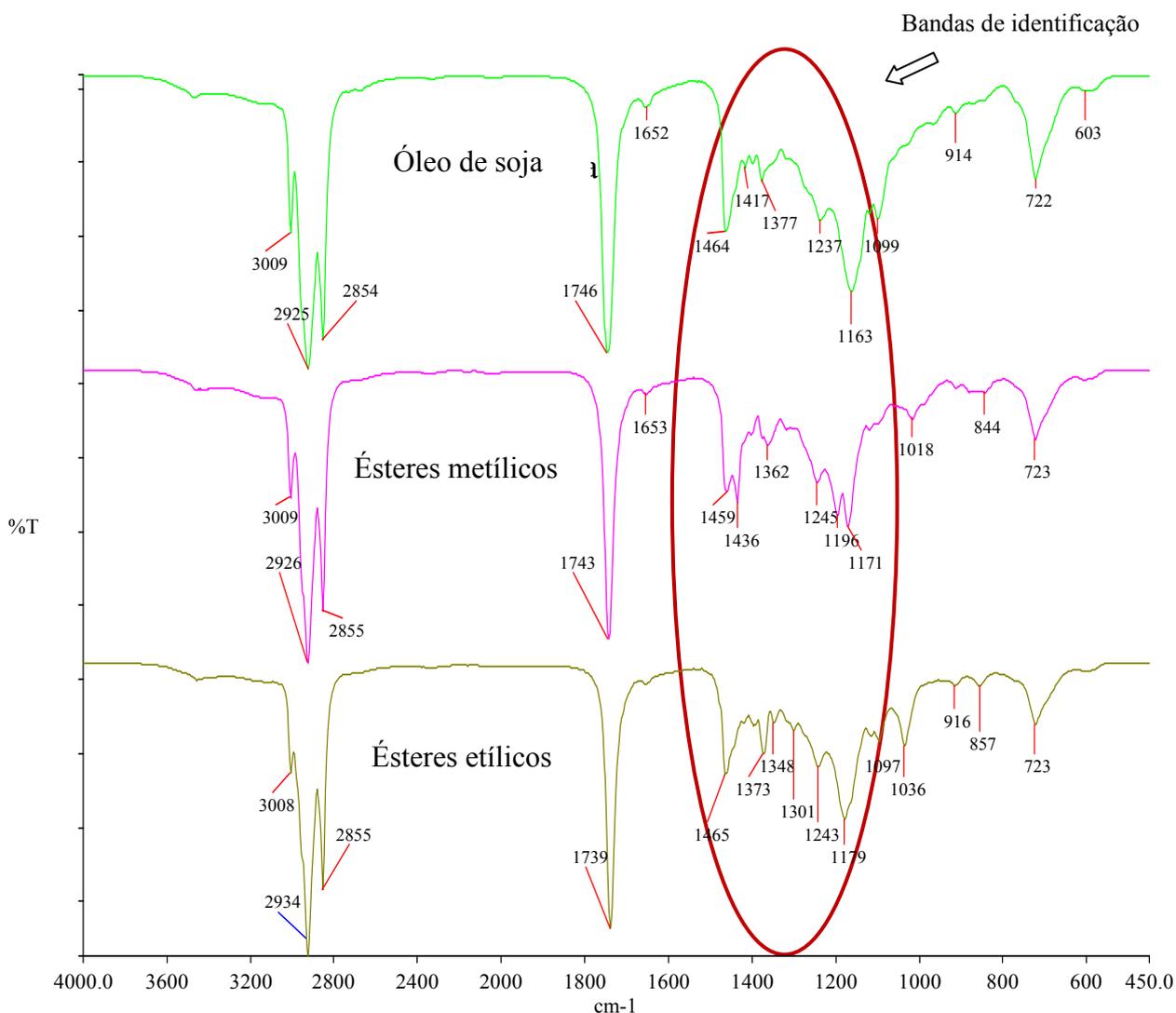


Figura 58 - Espectros de FTIR do óleo de soja e dos ésteres metílicos e etílicos

A Tabela 13 apresenta as bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do óleo de soja, bem como dos ésteres obtidos a partir da transesterificação.

Tabela 13 – Absorção dos espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e etílicos e do óleo de soja

Bandas (cm <sup>-1</sup> )			Intensidade	Atribuição
Óleo de soja	Ésteres metílicos	Ésteres etílicos		
3471	3471	3471	Fraca	O-H
2925	2926	2934	Muito Forte	( <i>v<sub>as</sub></i> CH <sub>2</sub> )
2854	2855	2855	Muito Forte	( <i>v<sub>s</sub></i> CH <sub>2</sub> )
1746	1743	1739	Muito forte	( <i>v<sub>as</sub></i> C=O)
1652	1653	1656	Fraca	( <i>v<sub>as</sub></i> C=C)
1464	1459 - 1436	1464	Média	( <i>δ<sub>s</sub></i> CH <sub>2</sub> )
1377	1363	1372	Média	( <i>δ<sub>s</sub></i> CH <sub>3</sub> )
1163	1196 – 1171	1180	Forte	( <i>v<sub>as</sub></i> C-O)
1237	1245	1243	Média	( <i>v<sub>as</sub></i> C-O)
-	1096	-	Média	( <i>v<sub>as</sub></i> C-O)
722	723	723	Fraca	ρ CH <sub>2</sub>

Baseado em SILVERSTEIN et al., 2007.

Na Figura 58, pode-se comparar o espectro do óleo de soja com o dos ésteres, pois ambos apresentam bandas semelhantes. Observaram-se em todos os espectros as seguintes bandas:

- A banda de absorção presente na região em torno de 3471 cm<sup>-1</sup> refere-se à vibração de estiramento da ligação O-H. O alargamento dessa banda deve-se ao fato do grupo hidroxila não estar totalmente livre, mas sim participando de ligações de hidrogênio intermoleculares. A banda possui intensidade fraca, indicando o baixo teor de água no óleo vegetal e nos ésteres metílicos.
- As bandas em 2934 a 2921 cm<sup>-1</sup> e 2855 a 2954 cm<sup>-1</sup> com forte intensidade referem-se às vibrações de estiramentos assimétricos (*v<sub>as</sub>* CH<sub>2</sub>) e simétricos (*v<sub>s</sub>* CH<sub>2</sub>) do grupo metileno.
- Na região entre 1746 a 1739 cm<sup>-1</sup> apresentam-se as bandas com forte intensidade devido à deformação axial do grupo carbonila (C=O) do éster.

- Na região entre 1652 - 1656  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se a banda de deformação axial assimétrica do C=C ( $\nu_{as}$  C=C).
- Na banda de absorção de intensidade média compreendida na região entre 1464 a 1436  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno ( $\delta_s\text{CH}_2$ ).
- Na região do espectro entre 1377 a 1363  $\text{cm}^{-1}$  com banda de intensidade média aparecem as vibrações referentes à deformação angular simétrica do C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ).
- A banda de C-C(C=O)-O dos ésteres insaturados apresentou-se na região entre 1196 a 1163  $\text{cm}^{-1}$  e 1245 a 1237  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de O-C-C apareceu entre 1100 a 1096  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas com intensidade moderadas são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.
- A banda na região entre 723 a 725  $\text{cm}^{-1}$  de fraca intensidade é atribuída à deformação angular assimétrica no plano do  $\text{CH}_2$  ( $\rho\text{CH}_2$ ), onde todos os grupos metilenos se deformam nesta região.

A principal banda de identificação que diferencia os espectros está nas regiões de 1465 a 1436  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica do ( $\delta_s\text{CH}_2$ ) dos ésteres e de 1196 a 1163  $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento assimétricos acoplados de C-O ( $\nu_{as}\text{C-O}$ ) dos ésteres, conforme destacado na Figura 58.

No espectro dos ésteres etílicos, as bandas O-C-C que se apresentam em 857, 916 e 1036  $\text{cm}^{-1}$  com fracas intensidades são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação C-O. Essas bandas não foram observadas nos espectros do óleo de soja, nem dos ésteres metílicos, pois são bandas características dos ésteres etílicos.

#### 4.5.2. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN<sup>1</sup>H)

A caracterização dos ésteres metílicos e etílicos obtidos foi realizada através da espectrometria de RMN<sup>1</sup>H. As Figuras 59 e 60 apresentam os espectros de acompanhamento das reações metílicas de transesterificação do óleo de soja.

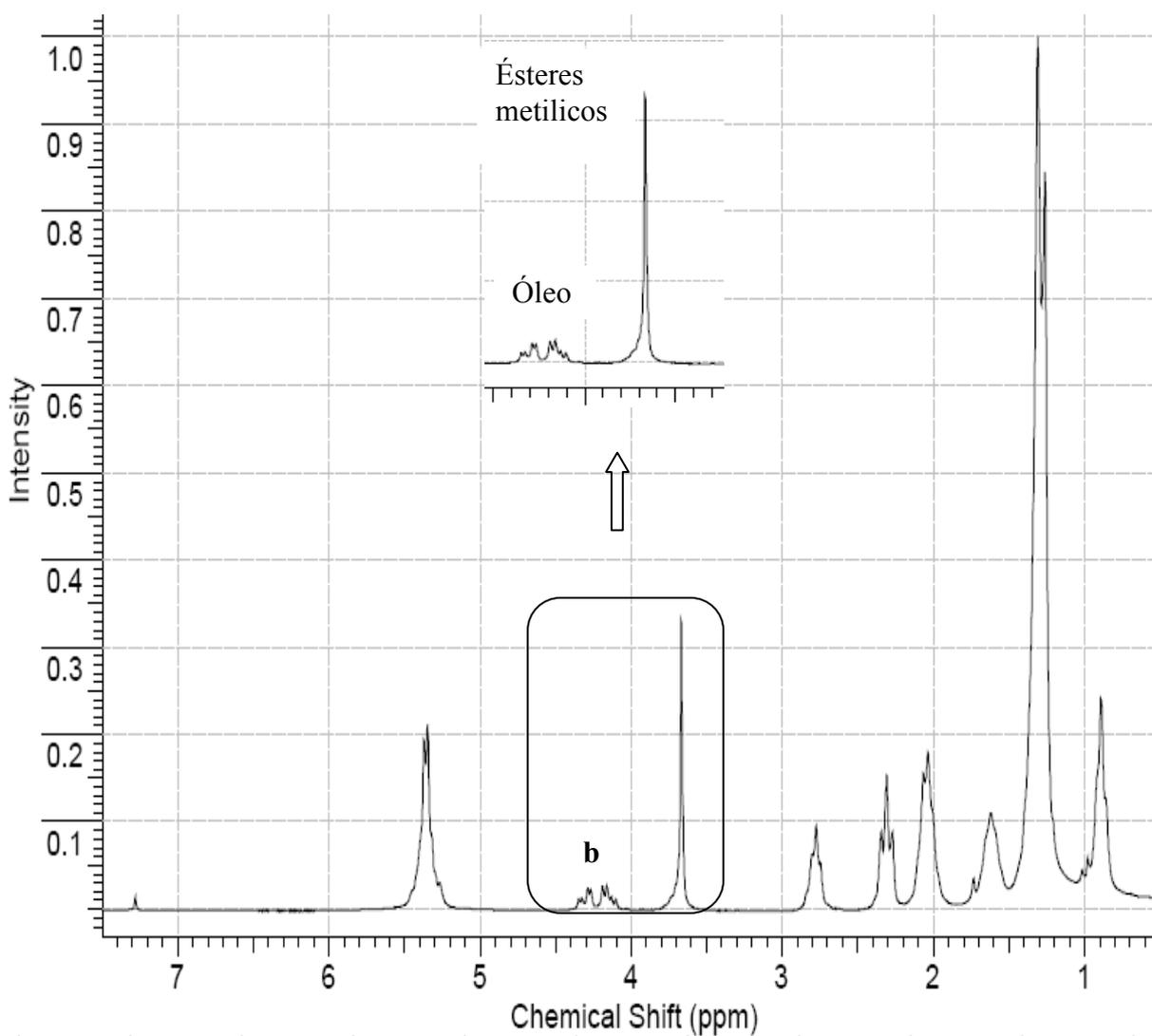


Figura 59 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H dos ésteres metílicos provindos da reação incompleta de transesterificação do óleo de soja

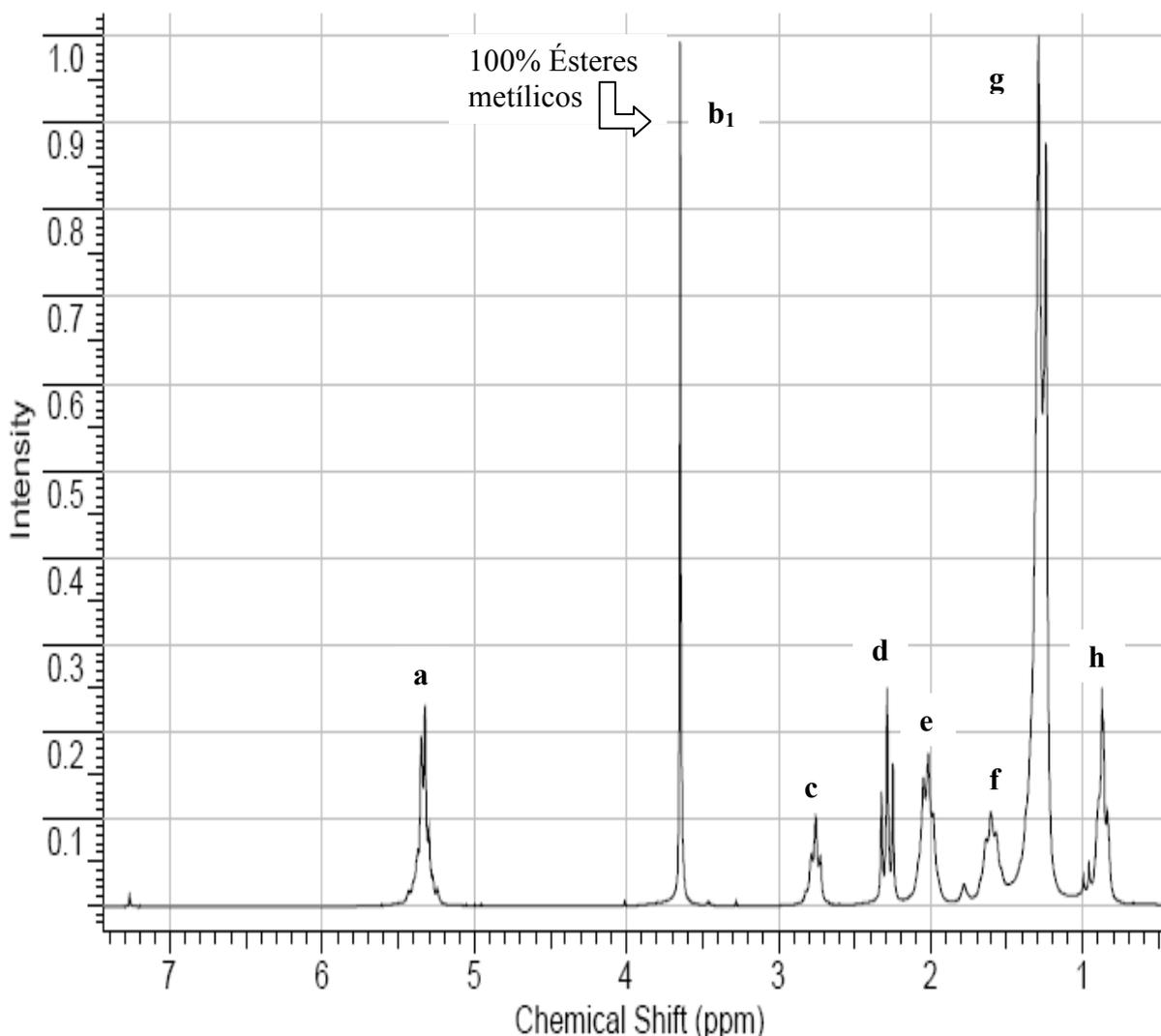


Figura 60 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H dos ésteres metílicos provindos da reação completa de transesterificação óleo de soja

O acompanhamento de rendimento dos ésteres metílicos e etílicos foi realizado através da região característica dos ésteres conforme indicado nos espectros de RMN<sup>1</sup>H. A Figura 60 mostra o espectro de RMN<sup>1</sup>H do produto obtido após 8 horas de reação, no qual foi possível observar a presença de oito sinais. Entretanto, para os ésteres metílicos, o aparecimento de um singlete referente ao grupo metoxila (CH<sub>3</sub>) em  $\delta$  3,65 ppm é empregado como região característica para a quantificação do produto. Conforme sugerido na literatura, a determinação de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos é feita utilizando a razão entre os picos dos hidrogênios da metila (3,65 ppm) e dos metilênicos do glicerol (4,05 e 4,40 ppm) restantes do óleo, conforme Equação 11 descrita por Gelbard e colaboradores (1995).

$$R(\%) = 100x(2A_{CH_3}/3A_{CH_2})$$

Equação (11)

Onde:

$R(\%)$  = percentagem de conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos;

$A_{CH_3}$  = área do pico referente a metila do éster;

$A_{CH_2}$  = área do pico referente ao metileno do glicerol.

As Figuras 61 e 62 apresentam os espectros de acompanhamento das reações etílicas de transesterificação do óleo de soja.

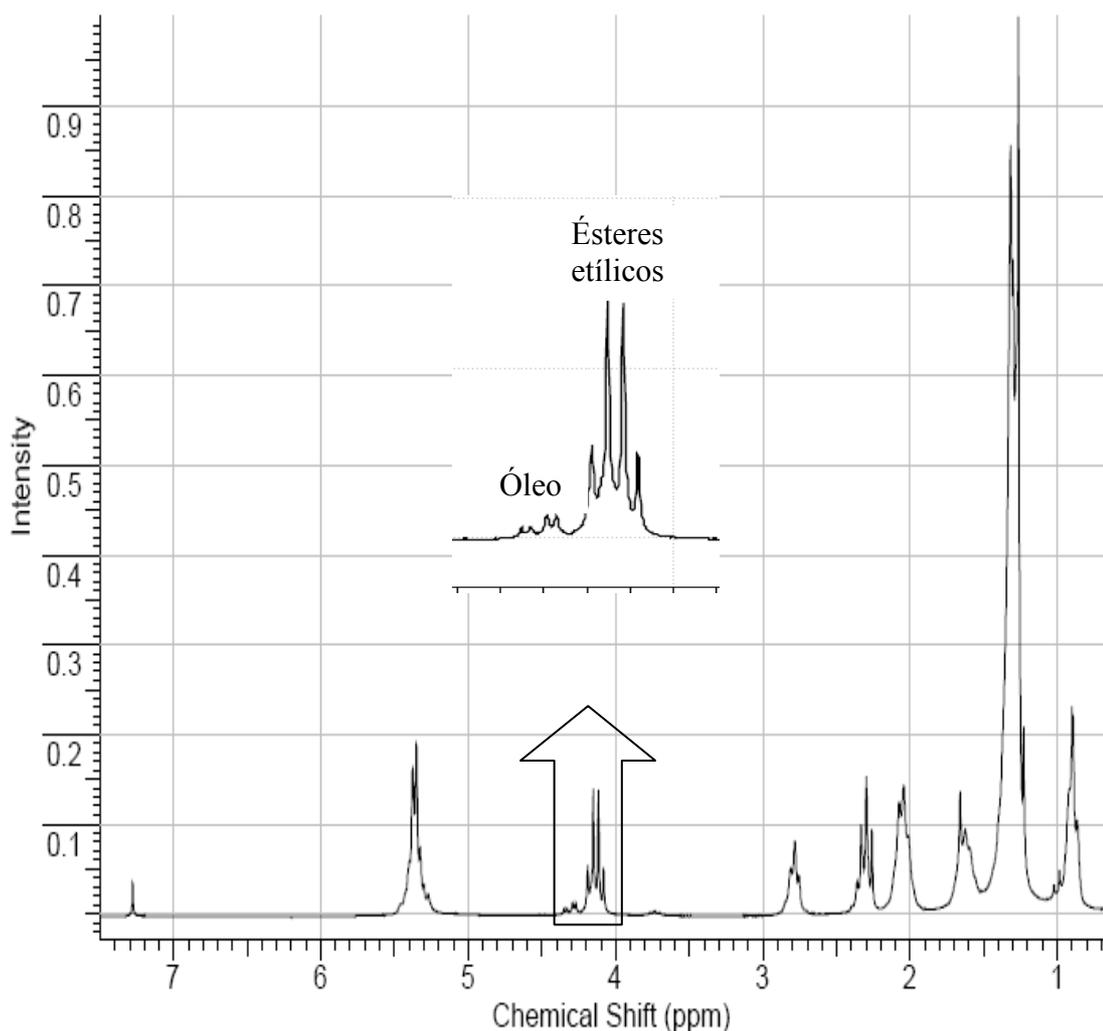


Figura 61 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  dos ésteres etílicos provindos da reação incompleta de transesterificação óleo de soja

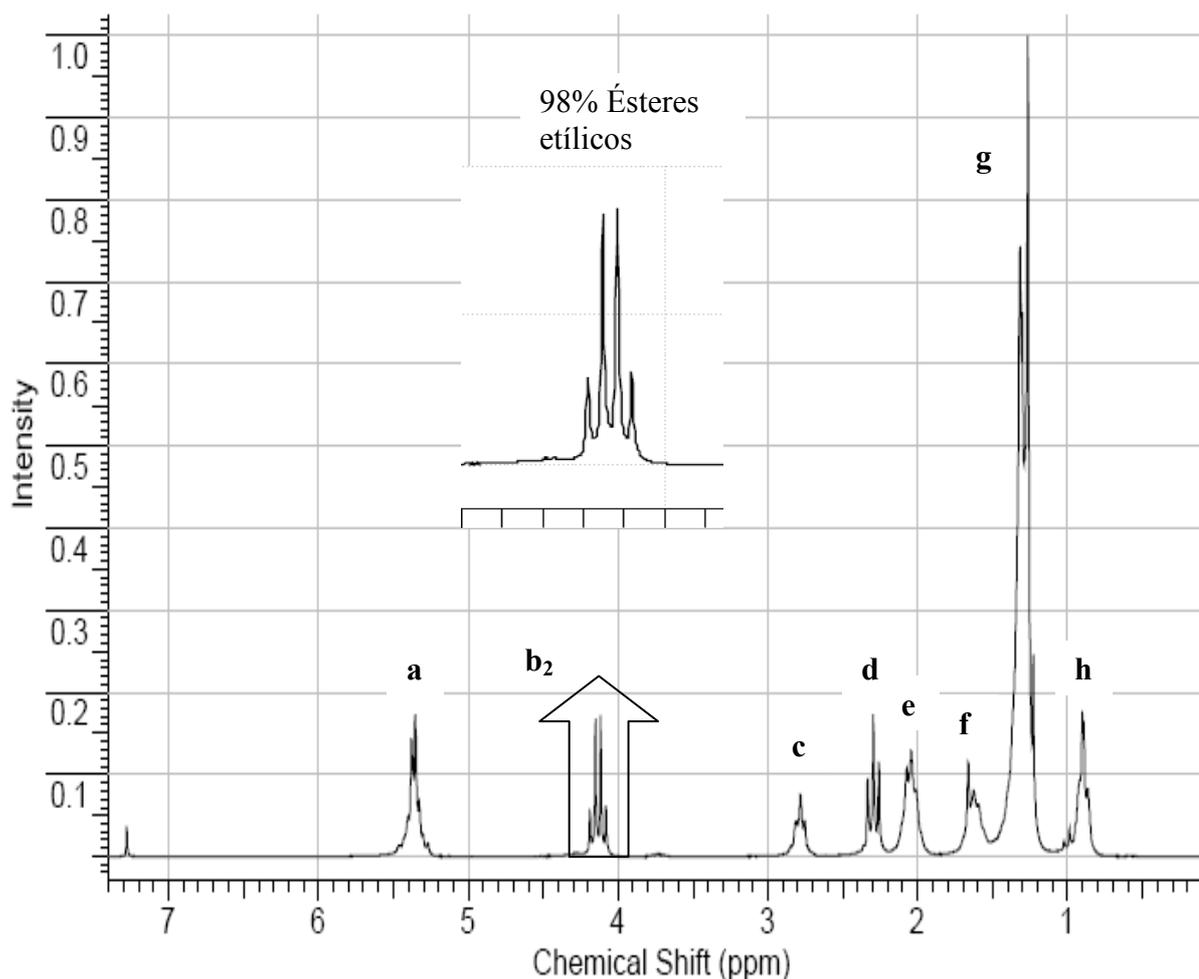


Figura 62 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H dos ésteres etílicos provindos da reação completa de transesterificação do óleo de soja

Para os ésteres etílicos, o conjunto de sinais mais importante é o quarteto localizado na região de  $\delta$  4,05 a 4,25 ppm que representa o acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila ( $R\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$ ) com os hidrogênios do grupo metila também da etoxila. O tripleto observado como um sinal em  $\delta$  1,25 ppm é correspondente ao acoplamento da metila com o metileno do grupo etoxila, sendo também característico dos ésteres etílicos, porém, também se encontra sobreposto aos sinais de hidrogênio metilênicos provenientes das cadeias dos ácidos graxos. A Equação 12 foi utilizada para o cálculo do rendimento de ésteres etílicos (SILVA, 2005).

$$R(\%) = 100x(A_1 - A_2 / A_3)$$

Equação (12)

Onde:

R (%) = Rendimento de ésteres etílicos;

A<sub>1</sub> = área do pico referente ao quarteto;

A<sub>2</sub> = área do pico referente ao duplo duplete;

A<sub>3</sub> = área do pico referente ao triplete.

A subtração (A<sub>1</sub> - A<sub>2</sub>) se faz necessário ao fato de haver a sobreposição de sinais de um duplo duplete, indicativo de glicerídeos ainda presentes na amostra, e do quarteto, que indica a presença de ésteres etílicos, na mesma região do espectro localizado em δ 4,20 a 4,50 ppm. Devido a esta sobreposição, na maioria dos espectros, o acompanhamento dos ésteres etílicos foi difícil, tornando impraticável e limitado o cálculo dos rendimentos de ésteres.

Na Tabela 14, encontram-se os tipos de hidrogênios dos grupos funcionais do óleo de soja, dos ésteres etílicos e metílicos e os seus respectivos deslocamentos químicos (SATYARTHI et al., 2009).

Tabela 14 - Sinais dos espectros de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja, ésteres metílicos e etílicos

Sinal	Hidrogênio	Grupo Funcional	Deslocamento δ (ppm)		
			Óleo de soja	Ésteres metílicos	Ésteres etílicos
Hh	CH <sub>3</sub> □C	metila terminal	0,7 – 0,9	0,8 – 1,0	0,8 – 1,0
Hg	□(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> □	metilênicos	1,1 – 1,4	1,2 – 1,4	1,2 – 1,4
Hf	□CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO□	metilênicos-β	1,5 – 1,7	1,5 – 1,7	1,5 – 1,75
He	=CH□CH <sub>2</sub>	metilênicos alílicos	1,9 – 2,1	1,9 – 2,1	1,9 – 2,1
Hd	□CH <sub>2</sub> □COO□	metilênicos α-carboxílicos	2,2 – 2,4	2,2 – 2,4	2,2 – 2,4
Hc	=CH□CH <sub>2</sub> □CH=	dialil-metilênicos	2,6 – 2,9	2,6 – 2,9	2,6 – 2,9
Hb	□CH <sub>2</sub> □OCOR□	metilênicos do glicerol	4,0 – 4,4	□	□
Hb <sub>1</sub>	□COOCH <sub>3</sub>	metil do éster	□	3,6 – 3,7	□
Hb <sub>2</sub>	□COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	metilênicos e metil da etila	□	□	4,05 – 4,20
Ha	□CHOCOR □CH=CH□	metínico do glicerol e olefínicos	5,25 □ 5,45	5,25 □ 5,45	5,25 □ 5,45

#### 4.5.3. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO

A fim de verificar o enquadramento do produto nos padrões de qualidade, foram medidos alguns parâmetros de controle de qualidade exigidos pela Resolução ANP nº07/2008 do biodiesel produzido na melhor condição da catálise heterogênea: razão molar 150:1, temperatura de refluxo do álcool, 12,5 e 50% da resina Amberlyst 26 para as rotas metílica e etílica, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Caracterização do biodiesel metílico e etílico obtido da melhor condição da catálise heterogênea utilizando a resina Amberlyst 26

Característica	Unidade	Resultado		Limite	Método		
		Ésteres Metílicos	Ésteres Etílicos		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	LII	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	879,8	887,6	850-900	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm <sup>2</sup> /s	4,5	7,8	3-6	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água	mg/kg	371	667	500	-	6304	EN ISO 12937
Ponto de fulgor, mín.	°C	-	-	100,0	14598	93	- EN ISO3679
Teor de éster	% massa	90	82	96,5	-	-	EN 14103
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	-	-	0,05	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	-	-	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% massa	-	-	50	-	4294 5453	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	-	-	5	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio	mg/kg	-	-	5	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	-	10	-	4951	EN 14107
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,10	0,14	0,5	14448	664	- EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,003	0,003	0,02	-	6584	- EN 14105 EN 14106

Característica	Unidade	Resultado		Limite	Método		
		Ésteres Metílicos	Ésteres Etilícos		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Monoglicerídeos	% massa	0,0271	0,0433	Anotar	-	6584	- EN 14105
Diglicerídeos	% massa	0,0136	0,2189	Anotar	-	6584	- EN 14105
Triglicerídeos	% massa	0,1082	4,6694	Anotar	-	6584	- EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,0143	0,0588	0,20	-	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	129,30	116,39	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	3	2	6			EN 14112

Na Tabela 15, observam-se os valores determinados das principais características que o produto deve-se obter para ser enquadrado como biodiesel, isto é, como um combustível apropriado ao uso em motores a diesel. Na caracterização dos ésteres etílicos, percebe-se que os valores de alguns parâmetros (viscosidade, teor de água e teor de éster) não se enquadraram ao exigido na resolução. Em relação aos ésteres metílicos, houve êxito na maioria dos parâmetros, apenas destaca-se um ínfimo declínio no teor de éster, indicando a necessidade de pequenos ajustes experimentais na obtenção do produto para atingir o total enquadramento na referida resolução.

## 5. CONCLUSÃO

Desta dissertação, pode-se concluir que:

- De modo geral, nas reações de transesterificação do óleo de soja via catálise homogênea e heterogênea, para a rota metílica foram obtidos melhores rendimentos do que para a rota etílica, tanto com catalisadores básicos quanto com ácidos;
- Na catálise homogênea básica, os melhores resultados obtidos foram com as proporções metanol/óleo 9:1 e 12:1, a 25 °C e percentagem de 1% catalisador, alcançando conversões de 99% de ésteres;
- Os resultados obtidos através da catálise homogênea básica, via rota etílica, foram inferiores aos via rota metílica, principalmente devido ao poder emulsificante do etanol e a elevada saponificação no meio por conta da presença de água.
- Na catálise homogênea ácida, os melhores resultados obtidos com metanol foram na proporção molar 12:1, a 50 °C e percentagem de 3% de catalisador, atingindo cerca de aproximadamente 82 % de rendimento. Com o etanol, o máximo alcançado foi 81% de rendimento, utilizando a proporção molar 6:1, 3% de catalisador, a 50 °C.
- Nas reações heterogêneas aplicando as resinas comerciais como catalisadores, observou-se que nas condições reacionais trabalhadas nesta dissertação, apenas a resina Amberlyst 26 mostrou-se eficiente, corroborando para uma conversão acima de 98% de ésteres metílicos e etílicos. Acredita-se que o grande fator diferencial desta resina são seus grupos básicos acessíveis. Isto mostra que a resina Amberlyst 26 é um catalisador promissor para as reações básicas de produção de biodiesel.
- Na otimização das reações heterogêneas, a melhor condição reacional alcançada empregando as resinas comerciais foi com 12,5% molar de resina A-26, razão molar metanol/óleo 150:1, a 65 °C, por 8 h, atingindo 100% de conversão. Já a máxima conversão atingida com as resinas sulfônicas (A-15) foi cerca de 13%.

- A eficiência catalítica das reações não foi influenciada pelas características estruturais e propriedades físico-químicas das resinas de troca iônica, mas sim pelos grupos funcionais presentes na cadeia polimérica das resinas.

## 6. SUGESTÕES

- Analisar a reação de transesterificação de outros óleos vegetais via catálise heterogênea empregando as resinas comerciais;
- Estudar métodos de secagem do etanol para sua aplicação na produção de biodiesel, já que é um produto disponível no mercado interno e renovável;
- Estudar a aplicação de solventes que solubilizem as fases óleo e álcool;
- Investir no estudo das resinas de troca aniônica para produção de biodiesel, testando menores razões molares álcool/óleo;
- Estudar a síntese de resinas básicas com maior estabilidade térmica e eficiência;
- Estudar a recuperação das resinas de troca iônica e reaproveitamento na reação de transesterificação e/ou esterificação;
- Estudar a viabilidade técnica-econômica da aplicação industrial das resinas como catalisador no processo de produção de biodiesel.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oil with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 209, p. 29-33, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Legislações. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 26 nov. 2008 e 10 out. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União – DOU, Brasília, DF, mar. 2008.

ANAUSTOPOULOS, G. et al. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel. *Energy*, v. 30, p. 415-426, 2005.

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

AOCS. Oficial Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5 ed. American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA, 1998.

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. *Catalytic Process to the esterification to fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts*. WO2004096962, 11 de novembro de 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÓLEOS VEGETAIS. Rio de Janeiro: ABIOVE, 2009. Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. A visão da indústria brasileira de óleos vegetais. Disponível em: <[www.abiove.com.br](http://www.abiove.com.br)>. Acesso em: 29 set. 2009.

BANDY, C.; PELLEGATTA, J.; GILOT, B. Catalytic Properties of supported titanates in transesterification. *Journal of Catalysis*, v. 150, p.150-154, 1994.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. *Introdução à química dos alimentos*. 2 ed. São Paulo: Livraria Varela, 1992. 223 p.

BOLETIM ABASTECIMENTO EM NÚMEROS (2009). Rio de Janeiro: Superintendência de Abastecimento da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. 2006- . Bimestral.

CADERNOS NAE. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Biocombustíveis. n.2. Brasília: NAE, 2005.

CANAKCI, M; VANGERPEN, J.H. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE*, v. 42, n.5, p. 1203-1210, 1999.

CARNEIRO, P.I.B.; REDA, S.Y.; CARNEIRO, E.B.B. <sup>1</sup>HNMR Characterization of Seed Oils from Rangpur Lime (Citrus Limonia) and “Sicilian” Lemon (Citrus limons). *Annual Magnetic Resonance*, v.4, n.3, p.64-68, 2005.

CARTILHA SEBRAE BIODIESEL (2006). Disponível em: Sebrae Biblioteca On Line: <[www.biblioteca.sebrae.com.br](http://www.biblioteca.sebrae.com.br)>. Acesso em 26 nov.2007.

CARTILHA BIODIESEL (2004). Biodiesel: O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Governo Federal. Disponível em: Portal do Biodiesel: <[www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)>. Acesso em 26 nov.2008.

CARVALHO, G. C. *A Indústria de Hidrocarbonetos no Brasil e no Mundo: Problemas no Upstream e Soluções no Downstream com os Combustíveis Renováveis*. 2007. 110 f. Especialização em Relações Internacionais - Instituto de Humanidades, Universidade Candido Mendes, Rio de Janeiro.

COUTINHO, F.M.B. et al. Resinas sulfônicas: Síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 141-146, 2003.

CRIPPA, T. M. *A inserção do Biodiesel no Brasil: Aspectos regulatórios e técnico-econômicos*. 2005. 41 f. Projeto de Fim de Curso - Departamento de Engenharia Industrial, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DELEUZE, H.; SCHULTZE, X.; SHERRINGTON, D.C. Reactivity of some polymer-supported titanium catalysts in transesterification and epoxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.159, p. 257–267, 2000.

DI SERIO, M. et al. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 20, p. 6379-6384, 2007.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA/EUA) – Independent Statistics and Analysis. Disponível em: <[www.eia.doe.gov](http://www.eia.doe.gov)>. Acesso em: 28 set. 2009.

EUROPEAN BIODIESEL BOARD. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/stats.php>>. Acesso em: 28 set. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-232, 2005.

FERREIRA, D.A.C, et al. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 58-61, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 355 p.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. v. 63, p.1375–1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, TL. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.61, n.10, p.1638-1643, 1984.

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

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U., <sup>1</sup>H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapessed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 72, p. 1239 - 1241, 1995.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v.30, n.5. p.1369 – 1373, 2007.

GRAILLE, J.; LOZANO, P.; PIOCH, D.; GENESTE, P. Tests of vegetable oils with natural catalysers for the production of diesel fuels. *Oléagineux*, v.40, n.5, p. 271-276, 1985.

GUERREIRO, L. et al. Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. *Catalysis Today*, v. 118, p. 166-171, 2006.

HAMER, M.A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Applied Catalysis A*, v. 221, p. 45–62, 2001.

HARRINGTON, K.J.; D'ARCY-EVANS, C. Transesterification in situ of sunflower seed oil. *Industrial and Engineering Chemistry Production Research and Development*. v.24, n.2, p. 314-318, 1985.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, New York: John Wiley & Sons, 1997.

HEIFFERICH, F. *Ion Exchange*, New York: Mc. Graw-Hill Book Co. Inc., 1962.

HOLANDA, Ariosto. *Biodiesel e inclusão social*. Brasília: Câmara dos deputados. Coordenação de publicações, 2004. 200 p.

ILGEN, O.; AKIN, A.N.; BOZ, N. Investigation of biodiesel production from canola oil using Amberlyst-26 as a catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, v.33, p. 289-294, 2009.

KIM, M.; SALLEY, S.O.; NG, K.Y.S. Transesterification of glycerides using a heterogeneous resin catalyst combined with a homogeneous catalyst. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3594-3599, 2008.

KUN, K. A.; KUNIN, R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins. *Journal of Polymer Science - Part C*, v.16, p. 1457, 1967.

KUNIN, R. *Ion Exchange Polymers*, New York: Robert Krieger, 1972.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J.G.J.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 331, p. 138–148, 2007.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J.G.J. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.245, p. 132-140, 2006.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium Methoxi as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, v.87, p. 1076-1082, 2008.

LÓPEZ, D.E.; GOODWIN Jr., J.G.; BRUCE, D.A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid resins. *Journal of Catalysis*. v. 245, p. 381-391, 2007.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LUCA, C. et al. Relationships between the syntesis conditions and the characteristics of anion exchangers. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 28, p. 3701, 1983.

LUZ, C.T.L. *Estudo da Influência dos diluentes dos monômeros na formação da estrutura porosa de resinas de troca iônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno*. 1991. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MA, F.; HANNA M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, n. 70, p.1-15, 1999.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, v. 86, p. 906-910, 2007.

MARCUS, Y.; KERTES, A.S. Ion exchangers and solvent extraction of metal complexes. In: Wiley. *Ion Exchangers*. London: Interscience, 1969. Cap. 4. p. 239.

MARTINOLA, F.; MEYER, A. Determination of the inner surface of macroporous ion exchange resins. *Ion Exchange Membranes*, n. 2, p.111, 1975.

MEHER, L.C.; VIDYA, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustentaiwable Energy Reviews*, v.10, p. 248 - 268, 2006.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

OKAY, O.; SONER, E.; GUNGOR, A.; BALKAS, T.I. Phase separation in synthesis of styrene-divinylbenzene copolymers with di-2-ethylheyl phythalate as diluents. *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, p. 2065-2074, 1985.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PEREIRA, I.T.Q. *Preparação e caracterização de resinas macroporosas de troca aniônica*. 1985. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PETERSON, C.L.; AULD, D.L.; KORUS, R.A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 60, p. 1579-1587, 1983.

PIANOVSKI, J.G. *Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustível alternativo: Análise do desempenho do processo de combustão do motor diesel*. 2002. Tese (Mestrado em Ciências) - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, v. 87, p. 265-273, 2008.

RATHMANN, R.; SANTOS, O. I. B.; PADULA, A. D.; PLÁ, J. V. J. A. *Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica na Matriz Energética Brasileira?* In: SEMINÁRIO DE GESTÃO DE NEGÓCIOS, II., 2005, Curitiba. UNIFAE.

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy & Fuel*, v. 20, p. 1310-1314, 2006.

REIS, S.C.M.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V.; RODRIGUES, J.A.; REID, M.G. Transesterification of brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins. *Journal of the American Oil Chemists Society*. v. 82, n. 9, p. 661-665, 2005.

REZENDE, S. M. et al.. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

REZENDE, S. M.; REIS, M.C.; REID, M. G.; SILVA JR, P.L.; COUTINHO, F.M.B.; GIL, R.A.S.S.; LACHTER, E.R. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Applied Catalysis A: General*, v. 349, p. 198-203, 2008.

RIEMAN, W.; WILTON, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. New York: Pergamon Press, 1970.

RINALDO, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n°. 5, p. 1374-1380, 2007.

SATYARTHI, J.K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Estimation of free fatty acid content in oils, fats and biodiesel by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Energy & Fuels*, v.23, p. 2273-2277, jan. 2009.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G. J. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *Journal of Molecular Catalysis*, v.109, n. 1, p.37-44, jun.1996.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHARMA, M.M. Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts, *Reactive & Functional Polymers*, v. 26, p. 3-23, 1995.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable-oils - status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, v.4, p. 227-242, 1993.

SHIBASAKI, N.K. et al. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 416-42, 2007.

SILVA, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba*. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 6 ed., 2007, 460 p.

SINGH, A.K.; FERNANDO, S.D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2067–2069, 2008.

SIQUEIRA, M.I.N. *Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno*. 1989. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOLDI, R. A. *Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea*. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.4, p.111-133, 2000.

STERN, R.; HILLION, G.; *Purification of esters*. Eur. Pat. Appl. EP 356317 (Cl.C07C67/56), 1990, Chem. Abstr. 113: P58504k (1990).

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v.30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 257, p. 213–223, 2004.

TOMASEVIC, A.V.; MARINKOVIC, S.S. Methanolysis of used frying oils. *Fuel Processing Technology*, v. 81, p.1–6, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, draft technical report. Washington: EPA 420-P-02-001, 2002.

UNITES STATES PATENT. BAYENSE, C.R.; HINNEKENS, H.; MARTENS, J. *Esterification process*. US n. 5.508.457, 1996.

UNITES STATES PATENT. SPRULES, F. J.; PRICE, D. *Production of fatty esters*. US n. 2, 366-494, 1950.

UNITES STATES PATENT. SUPPLES, G.J. *Carbonate catalyzed alcoholysis of triglycerides*. US n. PI 2003528-2, 2002.

VALLE, A. S. da S. *Síntese, caracterização e avaliação da capacidade bactericida de copolímeros à base de 2-vinilpiridina funcionalizados*. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

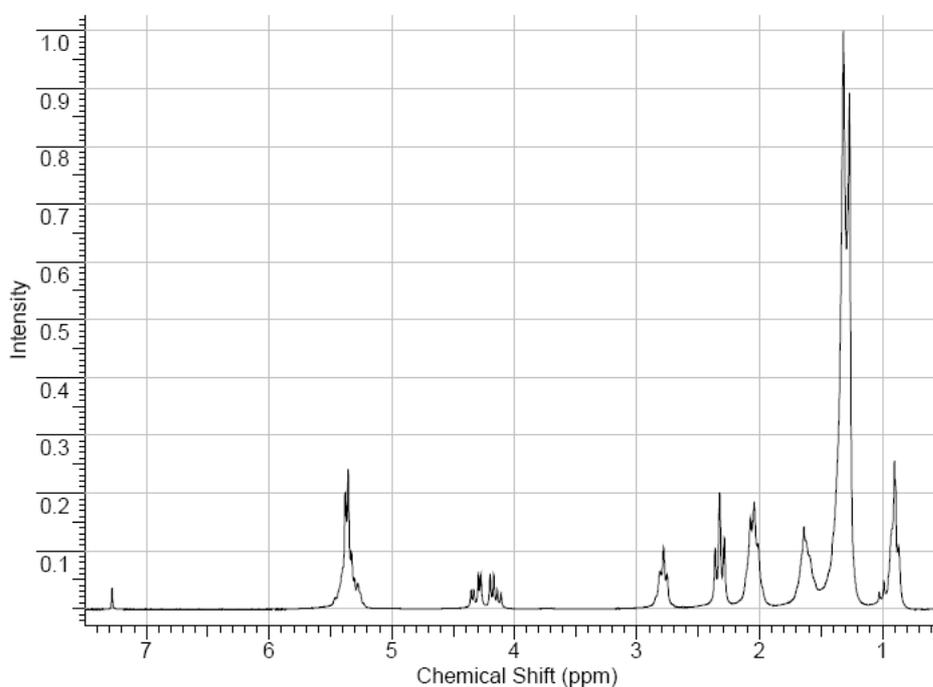
VICENTE, G.; COTERON, A.; MERTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v. 8, n.1, p. 29-35, 1998.

VIEIRA, F.C.V.; PIERRE, C.T.; CASTRO, H.F. Influência da composição em ácidos graxos de diferentes óleos vegetais nas propriedades catalíticas de uma preparação comercial de lipase pancreática. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 6., 2005. São Paulo. *Resumos...* São Paulo: FEQ, UNICAMP, 2005. p.1-6.

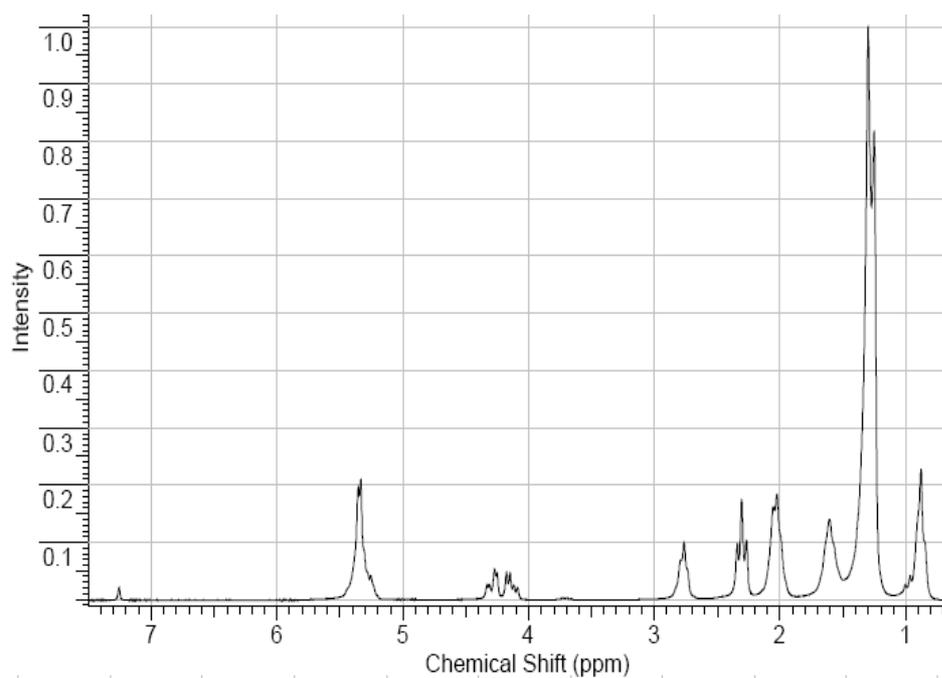
YAN, S.; LU, H.; LIANG, B. Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 646–651, 2008.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, v. 86, p. 328-333, 2006.

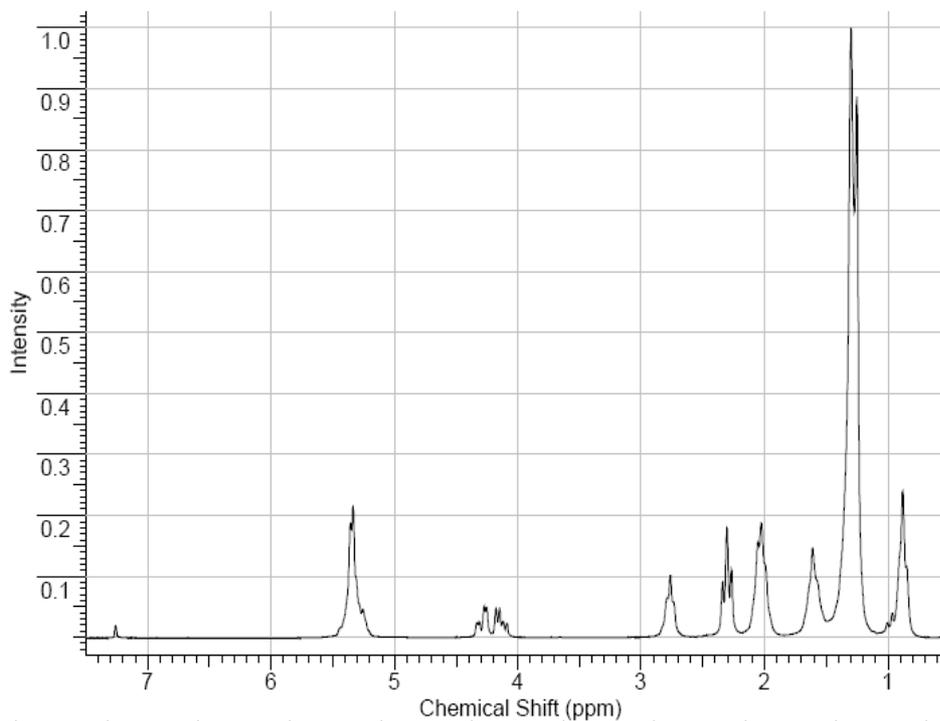
WINKLER, E.B.; GMEHLING, J. Transesterification of methyl acetate and n-butanol catalyzed by Amberlyst 15. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.45, n.20, may 2009.

**ANEXO A – Espectros de RMN<sup>1</sup>H**

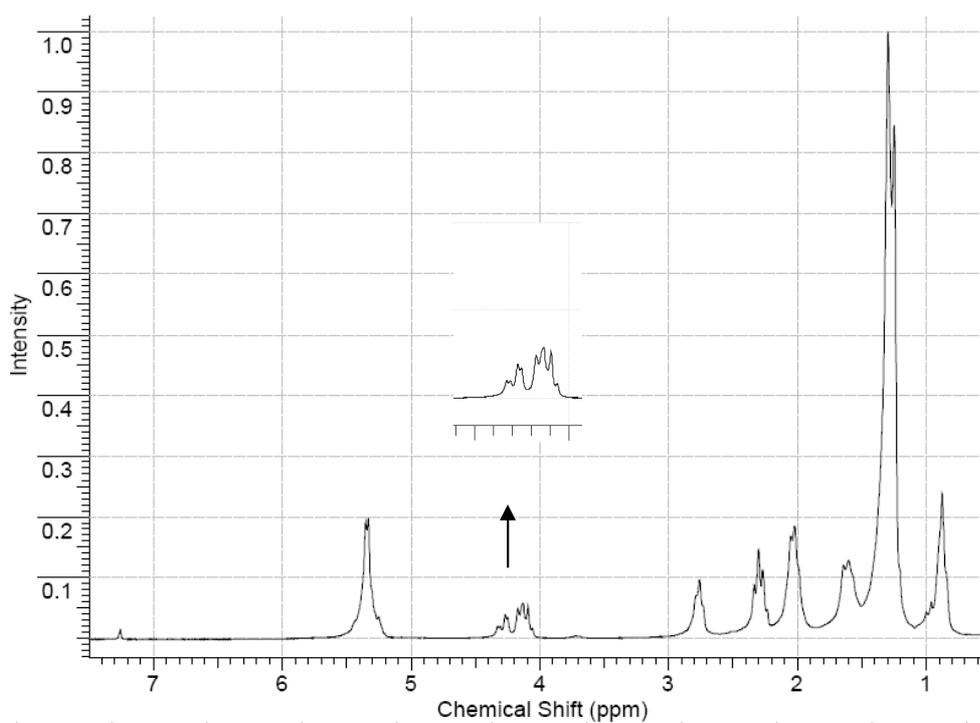
Anexo A.1 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H da reação de transesterificação do óleo de soja empregando 25% molar resina A-15/VPOC 1800 e proporção molar etanol/óleo 150:1



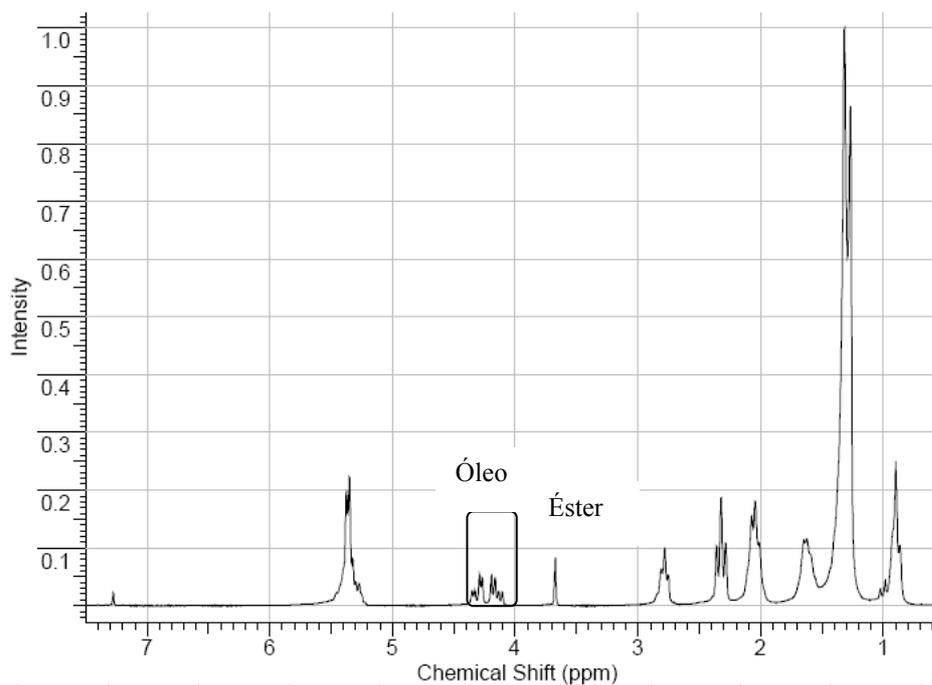
Anexo A.2 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H da reação de transesterificação do óleo de soja empregando a 25% molar resina A-15 e proporção molar metanol/óleo 150:1



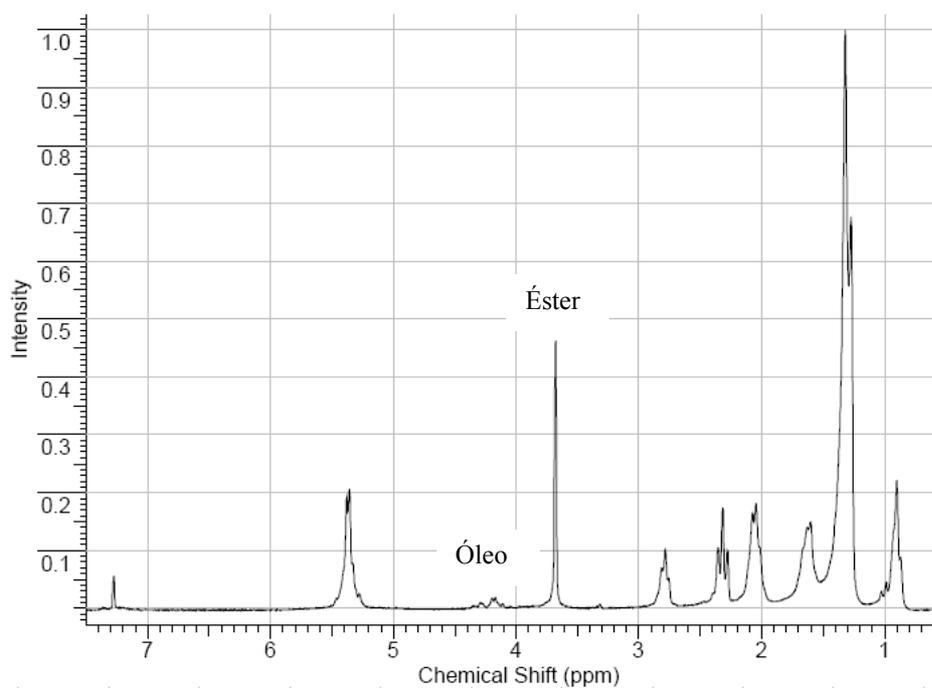
Anexo A.3 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  da reação de transesterificação do óleo de soja empregando a 25% molar resina VPOC e proporção molar metanol/óleo 150:1



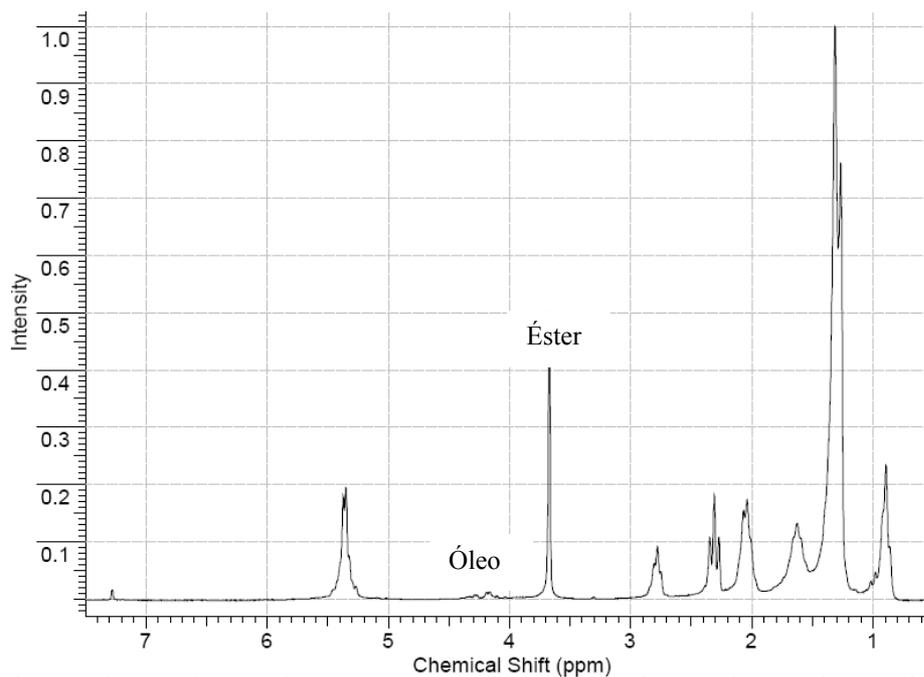
Anexo A.4 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  da reação de transesterificação do óleo de soja empregando a 12,5% molar resina A-26 e proporção molar etanol/óleo 150:1



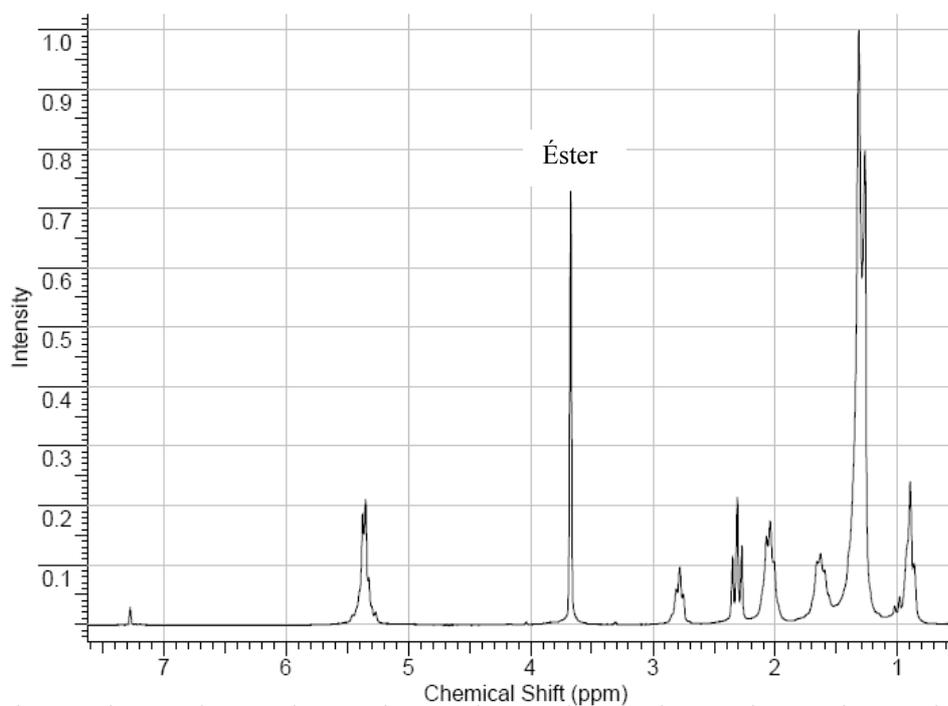
Anexo A.5 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  após 2 h de reação de transesterificação empregando 12,5% molar de resina A-26 e proporção molar metanol/óleo 150:1



Anexo A.6 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  após 4 h de reação de transesterificação empregando 12,5% molar de resina A-26 e proporção molar metanol/óleo 150:1



Anexo A.7 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  após 6 h de reação de transesterificação empregando 12,5% molar de resina A-26 e proporção molar metanol/óleo 150:1



Anexo A.8 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  após 8 h de reação de transesterificação empregando 12,5% molar de resina A-26 e proporção molar metanol/óleo 150:1

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)