



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ÓXIDOS METÁLICOS EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GABRIELLA PACHECO DE ABREU GRANDE POUSA

**Bacharel em Química
Licenciada em Química**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2007

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ÓXIDOS METÁLICOS EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

*Dissertação de Mestrado, área de
concentração Físico-Química,
apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química.*

GABRIELLA PACHECO DE ABREU GRANDE POUSA

**Bacharel em Química
Licenciada em Química**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

*There are places I remember
All my life, though some have changed,
Some forever, not for better,
Some have gone and some remain.
All these places had their moments
With lovers and friends, I still can recall.
Some are dead and some are living.
In my life, I've loved them all.*

*But of all these friends and lovers,
There is no one compares with you,
And these memories lose their meaning
When I think of love as something new.
Though I know I'll never lose affection
For people and things that went before,
I know I'll often stop and think about them,
In my life, I love you more.*

*Though I know I'll never lose affection
For people and things that went before,
I know I'll often stop and think about them,
In my life, I love you more.
In my life, I love you more.*

THE BEATLES – IN MY LIFE

*DEDICO ESSA DISSERTAÇÃO A TODAS AS PESSOAS ESPECIAIS QUE PASSARAM EM MINHA VIDA.
EM PARTICULAR À MINHA MÃE, DENISE, QUE SEMPRE ME INCENTIVOU E ACREDITOU NA MINHA
CAPACIDADE DE CHEGAR ATÉ AQUI.*

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO PRIMEIRAMENTE À MINHA FAMÍLIA: MINHA MÃE, MEU PAI, MEU IRMÃO, MINHA IRMÃ, VÓ ZORAIDE, VÔ MIGUEL, VÓ PETITA E VÔ MÁRIO, MINHA MADRINHA, MEU PADRINHO, TODOS OS TIOS E TIAS, TODOS OS PRIMOS E PRIMAS, SEM VOCÊS NÃO SERIA QUEM SOU HOJE E, PORTANTO, AGRADEÇO A PRESENÇA DE CADA UM EM MINHA VIDA. AO ANDRÉ, PELO AMOR, CONFIANÇA E APOIO INCONDICIONAL, OBRIGADA POR ESTAR SEMPRE PRESENTE.

AGRADEÇO TAMBÉM À MINHA NOVA FAMÍLIA, NA QUAL FUI AGREGANDO PESSOAS AO LONGO DESSES ANOS: ANDRÉA MOSCARDINI, VITOR MOSCARDINI (MEU AFILHADO DO CORAÇÃO), FLAVIA OLIVEIRA, JEAN E ANDRÉIA JARDIM, ALEXANDRE CASTRO, CLÁUDIO LISIAS TARGINO.

AOS AMIGOS INSUBSTITUÍVEIS QUE TORNARAM MINHA CAMINHADA MAIS FÁCIL, ALEGRE E AGRADÁVEL: HELENA, JUSSARA, ED, BALU, ALFA, CESINHA, JUJU, CAIO, RUSSO, OBERDÁ, DOUG, WILLOW, MELQUI, KELLY, WILSON, OTILIE.

A TODOS OS COLEGAS DO LMC, ESPECIALMENTE: VINÍCIUS, INGRID E MIRIAN.

AO ORIENTADOR PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ PELA COMPREENSÃO, PELOS FINS DE SEMANA NA CHÁCARA QUE ME PERMITIAM RELAXAR, PELAS BOAS CONVERSAS, PELA ORIENTAÇÃO E PELA CONFIANÇA.

AOS PROFESSORES ALEXANDRE E SIMONI QUE GENTILMENTE ACEITARAM MEU CONVITE PARA PARTICIPAR DA BANCA EXAMINADORA.

E A TODOS AQUELES QUE NÃO TENHA CITADO NOMINALMENTE, MAS QUE DE ALGUMA FORMA CONTRIBUÍRAM PARA A MINHA FORMAÇÃO, MEU MUITO OBRIGADA.

RESUMO

A demanda crescente por fontes de energia renováveis estimula o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de biocombustíveis. O estudo de catalisadores que melhorem os resultados de reações que produzam biodiesel tem importante papel no desenvolvimento dessas novas tecnologias. A síntese de biodiesel via esterificação direta de ácidos graxos é uma rota favorável, porque, diferentemente da transesterificação, não produz glicerina e possibilita a utilização de matéria prima de custo inferior. Neste trabalho o estudo do desempenho dos óxidos metálicos ((Al₂O₃)₈(SnO)₂, (Al₂O₃)₈(ZnO)₂, Al₂O₃ e SnO) como catalisadores ácidos de Lewis em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja apresentou resultados promissores em catálise heterogênea, com rendimentos de até 90 % para o catalisador Al₂O₃ sob condições reacionais específicas. Quando comparadas à reação não catalisada, as reações na presença de todos os óxidos metálicos apresentaram rendimentos superiores, o que indica a atividade dos mesmos. Foi estudada a influência de variáveis como temperatura, tempo de reação, presença e quantidade de catalisador no rendimento das reações. Também foi realizado um estudo do reciclo do catalisador óxido de estanho (SnO), cujo resultado indicou que o sólido pode ser reutilizado até dez vezes sem perda significativa da atividade catalítica.

Palavras-chave: esterificação, biodiesel, catálise heterogênea.

ABSTRACT

The growing demand for renewable energy sources leads to the development of new technologies for biofuel production. The study of new catalysts that improve biodiesel reactions yields play an important role in the search for those technologies. Biodiesel synthesis by direct esterification of fatty acids is a favorable route, because, differently from transesterification, it doesn't produce glycerin and cheaper raw material can be used. In this work the study of metal oxides $((\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2$, Al_2O_3 e SnO) performances as Lewis acid catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil presented promising results in heterogeneous catalysis, with yields up to 90 % for catalyst Al_2O_3 under specific reaction conditions. When compared to non catalyzed reaction all solids showed better performance indicating that the metal oxides studied presented activity for esterification reaction. The influence of variables such as temperature, reaction time, presence and amount of catalyst in the reaction's yield was also evaluated. It was also made a study of tin oxide recycle was made, showing that it is possible to reuse the catalyst up to ten times without significant losses in its catalytic activity.

Keywords: esterification, biodiesel, heterogeneous catalysis.

SUMÁRIO

LISTA DE ACRÔNIMOS	08
LISTA DE TABELAS	09
LISTA DE FIGURAS	10
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
CAPÍTULO 1 - ÓLEOS E GORDURAS	18
1.1 Definição de óleos e gorduras.....	19
1.2. Obtenção de óleos e gorduras.....	24
1.2.1 Obtenção de óleos e gorduras animais.....	24
1.2.2 Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal.....	25
1.3. Obtenção de ácidos graxos a partir de óleos e gordura.....	27
CAPÍTULO 2 - USO DE ÓLEOS E GORDURAS COMO COMBUSTÍVEIS	29
2.1 Uso direto do óleo vegetal.....	30
2.2 Craqueamento de óleos e gorduras.....	30
2.3 Transesterificação.....	31
2.4 Esterificação de ácidos graxos.....	32
2.4.1 Catálise em reações de esterificação.....	33
CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL	36
3.1 Preparação dos catalisadores.....	37
3.2 Caracterização dos catalisadores.....	38
3.2.1 Adsorção de Nitrogênio.....	38
3.2.2 Termodesorção de amônia (NH ₃ -TPD).....	38
3.3 Reação de esterificação.....	38
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	42
4.1.1 Adsorção de Nitrogênio.....	42
4.1.2 Termodesorção de amônia (NH ₃ -TPD).....	43
4.2 Influência da presença do catalisador.....	44
4.3 Influência do tempo de reação.....	46
4.4 Influência da temperatura e massa de catalisador.....	47
4.5 Reciclo do catalisador SnO.....	47
4.6 Mecanismo da reação de esterificação.....	48
CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE ACRÔNIMOS

PRO-ÓLEO - Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

CEIB - Comissão Executiva Interministerial

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Social

AGL - Ácidos Graxos Livres

AG - Ácidos Graxos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	20
Tabela 2. Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal e animal.....	23
Tabela 3. Propriedades químicas de óleos vegetais.....	27
Tabela 4. Análise química e área superficial.....	42
Tabela 5. Propriedades físicas dos catalisadores.....	42
Tabela 6. Distribuição de tamanho de poros.....	43
Tabela 7. Faixas de temperatura e intensidade dos picos (NH ₃ -TPD).....	44
Tabela 8. Rendimento vs. catalisador.....	45
Tabela 9. Rendimento vs. tempo de reação.....	46
Tabela 10. Rendimento vs. Temperatura e Rendimento vs. Massa de Catalisador..	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia no Brasil – ano 2005.....	15
Figura 2. Mercado de diesel e petróleo no Brasil (1989 a 2005).....	15
Figura 3. Estruturas de alguns ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	19
Figura 4. Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Capróico (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).....	21
Figura 5. Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A), e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).....	21
Figura 6. Fluxograma do processo de neutralização de óleos e gorduras.....	28
Figura 7. Craqueamento termo-catalítico de triacilglicerídeos.....	31
Figura 8. Reação de transesterificação.....	31
Figura 9. Esterificação de ácidos graxos.....	32
Figura 10. Montagem utilizada na reação de esterificação.....	39
Figura 11. Reação de esterificação autocatalisada.....	45
Figura 12. Rendimentos observados para diferentes tempos de reação com alumina, óxido de estanho e alumina dopada com estanho. Condições reacionais: 4 g de metanol, 10 g de ácido graxo; 0,1 g de catalisador; temperatura de 160°C.....	46
Figura 13. Reciclo do catalisador SnO.....	48
Figura 14. Mecanismo sugerido para reações de esterificação catalisada por óxidos metálicos ácidos de Lewis.....	49

Introdução e Objetivos

INTRODUÇÃO

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna remonta a 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em seus motores¹. Na época, graças ao baixo custo e grande disponibilidade, o petróleo tornou-se a principal fonte de energia e o diesel passou a ser o principal combustível utilizado.

Entretanto, o petróleo e seus derivados periodicamente passaram por quedas de produção e fornecimento, o que estimulou a busca por fontes alternativas^{2,3,4}. Por exemplo, nas décadas de 1930 e 1940, óleo vegetal bruto foi utilizado nos motores em situações emergenciais⁵. Àquela época, a pirólise de diferentes triglicerídeos foi, também, utilizada para fornecimento de combustíveis líquidos em diferentes países, como na China, onde hidrocarbonetos semelhantes ao diesel de petróleo foram produzidos a partir do craqueamento do óleo de tungue⁶. Outra proposta, que surgiu na mesma época, foi o uso de ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir da transesterificação de óleos ou gorduras^{7,8}, ou da esterificação de ácidos graxos livres combinada com a alcoólise de triglicerídeos⁹.

As crises do petróleo nas décadas de 70 e 90, bem como a crescente preocupação com as questões ambientais, renovaram o entusiasmo pela busca de fontes de combustíveis alternativos^{2,10,11}.

No Brasil o quadro não foi diferente. Durante a década de 40 surgiram as primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fonte de energia. São diversos os registros de estudos acerca do uso de óleos vegetais puros em motores¹², ou de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico de triglicerídeos¹³.

Durante os períodos de crise do petróleo já citados, foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO) no qual se esperava estabelecer a mistura de 30 % de óleos vegetais ou derivados ao diesel e, em longo prazo, uma substituição total do mesmo. A alternativa tecnológica proposta para produção de biocombustíveis foi a transesterificação de óleos vegetais. Infelizmente, após a queda nos preços do petróleo no mercado internacional, esse programa foi abandonado em 1986.

No final do Século XX, o governo federal retomou a discussão acerca do uso do biodiesel e diversos estudos foram realizados por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanolise de óleos

vegetais foi escolhida como a rota principal para iniciar um programa de substituição ao uso de diesel de petróleo, o PROBIODIESEL, apresentado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia. Inicialmente foi sugerida, nesse programa, uma substituição do diesel consumido no Brasil por B5 (5 % biodiesel e 95 % diesel) até 2005 e num período de 15 anos a substituição por B20 (20 % biodiesel e 80 % diesel) usando ésteres de ácido graxos¹⁴. Por causa da grande produção de etanol no Brasil, a etanólise foi a rota de produção escolhida apesar de suas limitações tecnológicas em relação à metanólise.

Em 2003, o governo brasileiro criou um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos de viabilidade do uso de óleos e seus derivados como combustíveis e indicar as ações necessárias para sua implantação. Em seu relatório final, esta comissão considerou que o biodiesel deveria ser incluído imediatamente na matriz energética e recomendou que: (i) o uso não deve ser obrigatório; (ii) não deve ser estabelecida uma rota tecnológica ou matéria-prima preferencial para a produção de biodiesel; e (iii) deve incluir o desenvolvimento sócio-econômico de regiões e populações carentes. Com o objetivo de implementar estas sugestões, foi criada uma Comissão Executiva Interministerial (CEIB), composta por representantes de 14 ministérios e coordenada pela Casa Civil. Após um ano de amadurecimento, foi, então, lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, cujo principal objetivo era garantir a produção do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional¹⁵.

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei n° 11097 de 13 de Janeiro de 2005. Segundo essa lei está previsto o uso opcional de B2 (2 % de biodiesel e 98 % de diesel de petróleo) até o início do ano de 2008, quando passará a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013 o uso de B5 será opcional e passará a ser obrigatório após esse período.

Em seu artigo 4°, esta lei define Biodiesel como: "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a 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". É interessante notar que, por esta definição, não existe nenhuma restrição quanto a rota tecnológica utilizada, sendo possível utilizar os processos de transesterificação ou esterificação, e ainda os hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento. Entretanto,

até o momento, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regulamenta apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos, que podem ser preparados via transesterificação ou esterificação¹⁶.

Sendo o consumo atual de diesel no Brasil de 40 bilhões de litros, o mercado potencial para o biodiesel é de 800 milhões de litros, podendo chegar a 2 bilhões até 2013. Graças a grande biodiversidade e condições de solo e clima diversificados, o Brasil possui diferentes fontes de óleos vegetais como: soja, coco, mamona, algodão, dendê, entre outros. Neste sentido, o governo brasileiro planeja utilizar o PNPB, também, para desenvolver a agricultura familiar em locais onde o subdesenvolvimento é crítico, por meio de incentivos fiscais que estimulem a compra de matéria-prima proveniente da agricultura familiar.

Os industriais que adquirirem matéria-prima em arranjos produtivos que incluam a agricultura familiar, recebem um o Selo Combustível Social. Este selo garante ao industrial, além das isenções fiscais, acesso a melhores condições de financiamento junto ao Banco Nacional de Desenvolvimento Social (BNDES) e outras instituições financeiras¹⁵.

O conjunto de medidas tomadas pelo Grupo Gestor estabelece as regras para produção e consumo do biodiesel no Brasil. Conseqüentemente, a cadeia produtiva de biodiesel está sendo estruturada, não só pelas pequenas instalações que produzem para consumo próprio, bem como pelas que produzem para comercialização em larga escala.

Outra ação do PNPB foi a criação de uma rede de pesquisa que envolve cientistas de todas as regiões do Brasil¹⁷. O objetivo desta rede é o desenvolvimento da ciência e tecnologia para toda a cadeia produtiva de biodiesel.

É importante ressaltar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa economicamente vantajosa, mas também envolve aspectos sociais e ambientais: (i) o biodiesel é produzido a partir de matérias primas renováveis; (ii) não contém enxofre; (iii) diminui a emissão de particulados; (iv) as emissões de CO₂ são quase completamente absorvidas durante o cultivo da oleaginosa; (v) o biodiesel não contém os carcinogênicos existentes no diesel; (vi) não é considerado um material perigoso; (vii) aumenta a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação^{2,3,18,19}.

Fontes renováveis de energia representam quase a metade do total e a biomassa corresponde à segunda fonte mais utilizada no Brasil. A introdução do

biodiesel no mercado irá certamente reduzir o uso de combustíveis fósseis e aumentar o uso da biomassa. A oferta interna de energia no Brasil é apresentada na Figura 1.

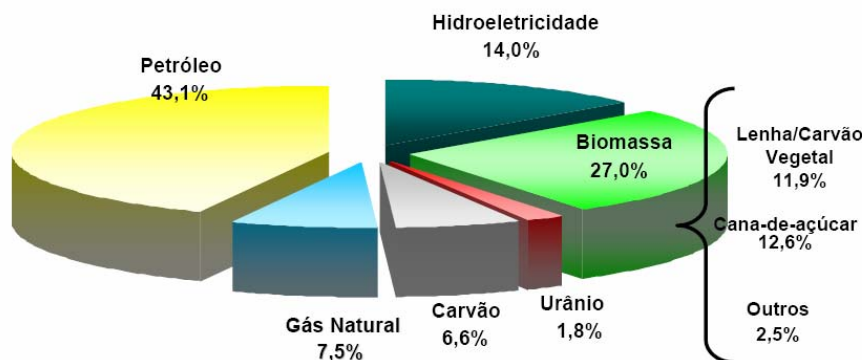


Figura 1. Oferta interna de energia no Brasil – ano 2005.
 Fonte: BEB/MME, 2006.

A Figura 2 apresenta a demanda e produção de petróleo e diesel no Brasil de 1989 a 2005. Nota-se que, apesar do aumento no consumo, o declínio na importação de petróleo foi causado pelo aumento da produção interna. Por outro lado, o consumo de diesel aumentou e a produção está sendo complementada pela importação do combustível. A dependência externa de diesel permaneceu estável durante os últimos anos, mas como o transporte público e de bens corresponde a 80 % do consumo de diesel no país²⁰, uma crise no fornecimento traria graves conseqüências para o setor. Assim, a substituição parcial do diesel por biodiesel não irá apenas contribuir para o desenvolvimento social e da agricultura, mas também será importante na diminuição da dependência externa.

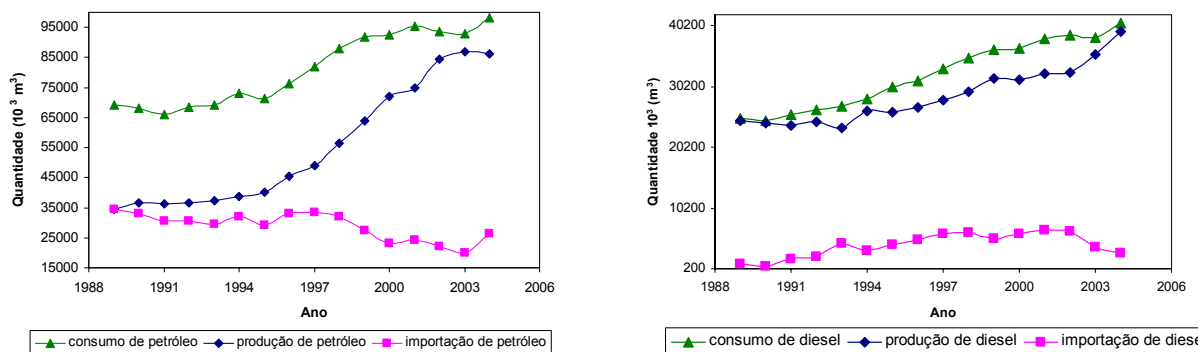


Figura 2. Mercado de diesel e petróleo no Brasil (1989 a 2005).
 Fonte: BEB/MME, 2006

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A crescente preocupação mundial com a emissão de gases poluentes e causadores de efeito estufa incentiva a investigação de novas rotas para síntese de biocombustíveis. A produção de combustíveis a partir de fontes renováveis apresenta-se como uma alternativa ambientalmente correta ao uso de combustíveis fósseis (derivados do petróleo, gás natural, etc.). Atualmente, os incentivos do governo brasileiro à produção de biodiesel, especialmente com a criação do PNPB, alavancaram as pesquisas acerca de novas rotas de produção e desenvolvimento de novos catalisadores.

Biocombustíveis podem ser preparados a partir da transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, da esterificação de ácidos graxos e do craqueamento térmico de óleos e gorduras. Dentre os processos de produção de biodiesel conhecidos, o mais utilizado é a alcoólise de triglicerídeos via catálise básica homogênea, utilizando álcoois de cadeias curtas (comumente metanol ou etanol) cujos produtos são ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e glicerol (transesterificação).

Entretanto, essa rota de produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens como: (i) a presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais que pode inviabilizar a transesterificação por meio de catálise básica devido à saponificação desses ácidos; (ii) a dificuldade de separação do glicerol do meio reacional; e (iii) o alto custo de produção que está principalmente relacionado ao preço da matéria prima utilizada^{21,22}.

A esterificação desses ácidos graxos livres apresenta-se como uma solução viável para alguns desses problemas. Nessa reação, não há formação de glicerol e a matéria prima utilizada tem custo menor (borra ácida e óleo bruto com alto teor de ácidos graxos livres). São reportados na literatura diversos estudos de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos para reações de esterificação de ácidos graxos²²⁻²⁸. Os sistemas homogêneos, usualmente ácidos minerais fortes, são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificuldades para sua separação dos produtos. Já os sistemas heterogêneos apresentam menores rendimentos devido à problemas de transferência de fase dos reagentes. Assim, um desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos é o desenvolvimento de catalisadores ácidos

heterogêneos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade.

O principal objetivo desse trabalho é a avaliação do desempenho de óxidos metálicos (alumina dopada com óxido de estanho, alumina dopada com óxido de zinco, alumina pura e óxido de estanho puro) como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja na obtenção de ésteres metílicos que possam ser utilizados como biocombustíveis.

Para tanto serão acompanhadas reações de esterificação na presença desses óxidos, já conhecidos como catalisadores ácidos de Lewis para reações de transesterificação²⁹. O óleo de soja é composto principalmente por ácido linoleico (53,7 %), ácido oleico (22,8 %) e ácido palmítico (10,2 %), mas também apresenta em quantidades menores os ácidos láurico, mirístico, esteárico e linolênico²¹. A influência da temperatura, do tempo de reação, da presença e quantidade de catalisador no rendimento da reação, também será avaliada a partir da diminuição do índice de acidez do produto em relação ao ácido graxo puro. Por fim será realizado um estudo do reciclo do catalisador SnO com a intenção de verificar a viabilidade de reutilização do sólido como catalisador. O álcool escolhido para a esterificação foi o metanol.

Capítulo 1

Óleos e Gorduras

1.1. Definição de Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são constituídos principalmente por ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos graxos (AG), que diferem no número de carbonos constituintes de sua cadeia e também na presença de insaturações e seus derivados. Os AG sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente)³⁰. Algumas estruturas de AG presentes no óleo de soja estão representadas na Figura 3 e a Tabela 1 lista os principais AG conhecidos na natureza.

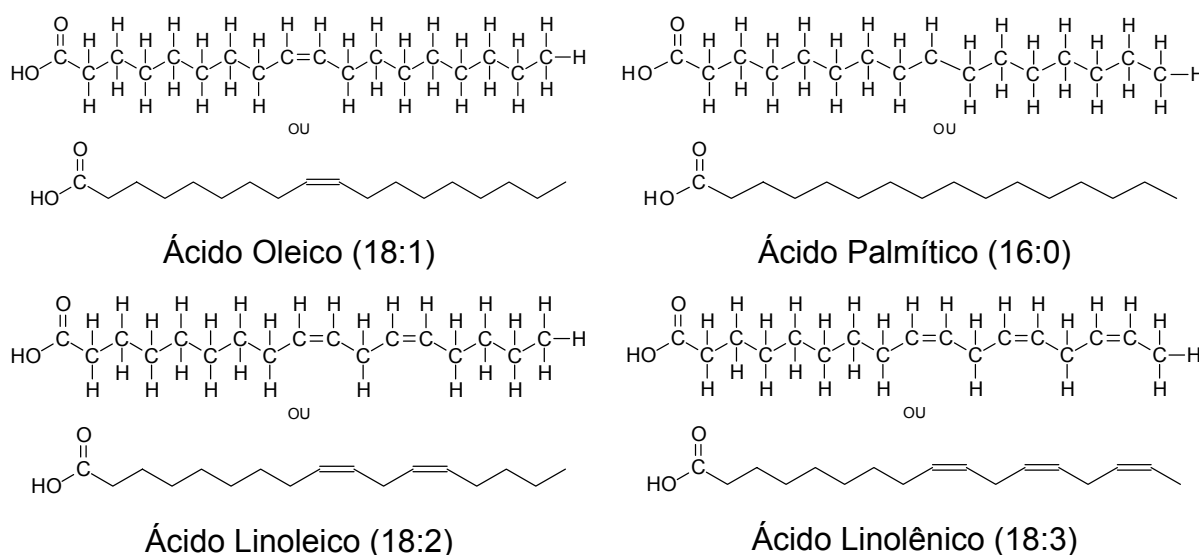


Figura 3. Estruturas de alguns ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Fonte: Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998.

Tabela 1 – Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Capróico	Hexanóico	C6 ou C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanóico	C10 ou C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Tsuzuico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Estearico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Petroselinico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C18:1(n6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C18:1(tn9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C18:1(n11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C20:1(n11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicosatetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C22:1(n11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-Docosenóico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Fonte: Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998.

Os AG podem ser encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres (AGL), ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres e fosfatídios³⁰.

Uma das principais formas de se encontrar ésteres de ácidos graxos na natureza é na forma de acilglicerídeos, os quais são ésteres formados pela condensação de ácidos graxos com o 1,2,3-propanotriol (glicerina ou glicerol). Estes compostos são chamados de mono-, di- ou tri-acilglicerídeos, quando uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam ao glicerol, respectivamente. É importante ressaltar que os acilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos

iguais ou diferentes³⁰. A Figura 4 representa o processo de formação de um triacilglicerídeo.

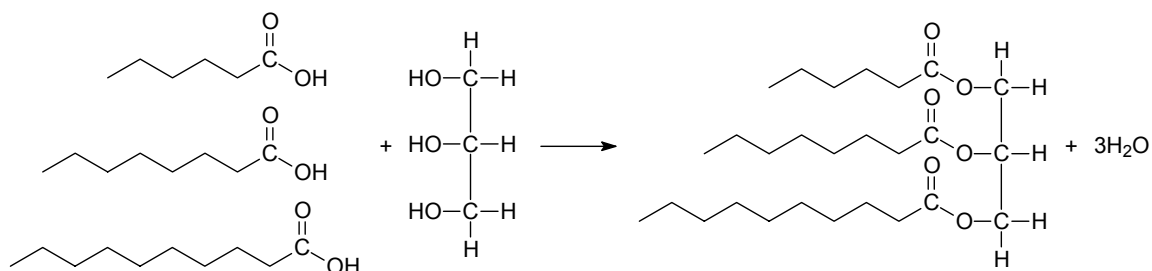


Figura 4. Formação de um triacilglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos graxos Capríco (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0).

Fonte: Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998.

Já os fosfatídios são derivados do ácido fosfatídico (ver letra A da Figura 5), que é um composto obtido pela condensação de um poli-álcool, comumente a glicerina, com dois ácidos graxos, podendo ser iguais ou diferentes, e com o ácido fosfórico. A condensação do ácido fosfatídico pode ocorrer com diferentes espécies químicas, dando origem a diferentes fosfatídios, como as lecitinas (derivados da colina, exemplificados na letra B da Figura 5), as cefalinas (derivados da etanolamina, exemplificados na letra C da Figura 5) e as serinas (derivados da L-serina, exemplificados na letra D da Figura 5)^{30,31}.

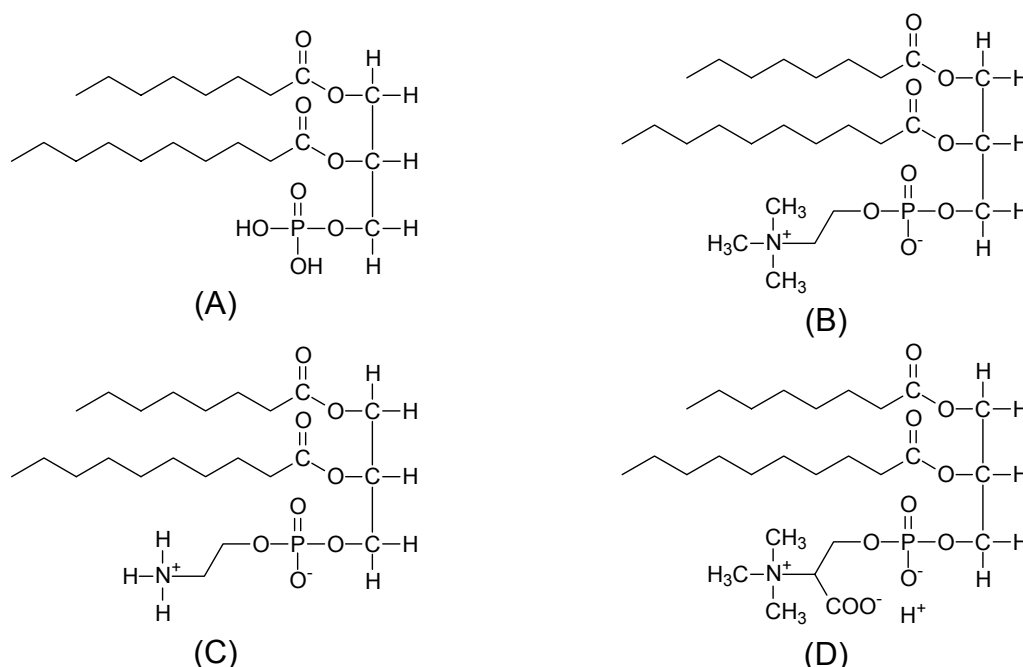


Figura 5. Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A), e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D).

Fonte: Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998.

Estas moléculas possuem uma região de grande afinidade pela água

(hidrofílica) e outra hidrofóbica. Por causa dessa característica, os fosfatídios agem como surfactantes naturais. Na indústria de alimentos esses compostos são largamente usados como emulsificantes³⁰.

Óleos e as gorduras pertencem à classe química dos lipídeos, que é a classe mais abundante na natureza, constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os tri-acilglicerídeos, AGL e fosfatídios. A relação entre estas três classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidos³⁰.

Na Tabela 2 são apresentadas as composições típicas de diversos óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Deve-se destacar que o grau de insaturação, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações, fazendo com que os tri-acilglicerídeos saturados sejam sólidos a temperatura ambiente, como os de gordura animal, e com que os insaturados ou poliinsaturados sejam líquidos à temperatura ambiente, como os do óleo de soja³⁰.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal e animal.

Fonte do óleo ou gordura	Ácido graxo (%)													
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1(n7)	C18	C18:1(n9)	C18:2(n9,12)	C18:3(n9,12,15)	C18:1(n9):OH(n12)	C20	C22	Outros
Algodão ⁹				1	31		2	14	52					
Amendoim ¹⁰					9		3	49	35			1	3	
Andiroba ¹⁰			-	-	27	1	7	49	16					-
Babaçu ¹⁰			48	16	10	-	2	14	5					5
Buriti ¹¹					17	1	1	79	1	1				
Colza ⁹					3		2	74	13	7		1		
Cumarú ¹⁰			-	-	23	-	7	37	29					4
Dendê ¹⁰			-	-	35	-	7	44	14					-
Girassol ⁹					5		4	18	73					
Indaia ¹¹	9	10	44	12	6		3	13	2					
Linhaça ¹²					5		3	18	15	54				5
Macaúba ¹¹					25	6	5	52	11	1				
Mamona ¹¹					2		1	3	5		88	1		
Pinhão-bravo ¹¹					14		6	23	57					
Pinhão- manso ¹¹					16		5	44	35					
Piqui ¹⁰			-	-	40	-	2	47	4					7
Soja ¹⁰			-	-	14	-	4	24	52					6
Borra de soja ¹³					17		4	16	56	7				
Tingui ¹¹					7	6	1	48	6	11			5	6
Tucum ¹¹	12	8	43	16	6		3	9	3					
Gordura de frango ¹⁴				2	22	6	6	40	20	2				2
Banha de porco ¹⁵				3	24		10	51	11	-				1
Sebo Bovino ¹⁵				3	30		20	45	2					

Fonte: Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998.

1.2. Obtenção de óleos e gorduras³⁰

Como dito anteriormente, óleos e gorduras podem ser obtidos a partir de fontes animais e vegetais. Os processos industriais utilizados para obtenção de óleos e gorduras de origem animal (aves, suínos, bovinos, ovinos, entre outros), beneficiam essencialmente tecidos gordurosos, sendo também empregados peles e ossos. Já os de origem vegetal são obtidos a partir de frutos, sementes, castanhas e folhas de diversas espécies vegetais (palmeiras, leguminosas, cereais, gramíneas, etc). São detalhados, a seguir, os processos industriais envolvidos na obtenção de óleos e gorduras de origem animal e vegetal.

1.2.1. Obtenção de óleos e gorduras animais

Não existe um processamento geral de óleos e gorduras comestíveis de bovinos, suínos, ovinos, aves, etc. Produtos como banha e óleo de mocotó são obtidos a partir do beneficiamento de gorduras animais, considerados subprodutos da indústria de carne, mas de grande importância na indústria de alimentos. Além de minimizar o impacto ambiental, diminuindo a quantidade de resíduos, o aproveitamento em volume expressivo dos subprodutos, tanto os comestíveis quanto os não comestíveis, desonera de modo significativo o produto principal da indústria: a própria carne.

Um processo amplamente empregado na indústria é o cozimento úmido em autoclave sob pressão, no qual desenvolve-se a operação de extração e fusão dentro da técnica usual de autoclavagem. Comumente, a gordura fundida é descarregada em um tanque de sedimentação, onde fica em repouso, para separação de impurezas mais grosseiras e de água. Essa operação pode ser acelerada com o uso de centrífugas especiais. Esse conjunto de processos, denominado depuração, é completado pela filtração, geralmente realizada com um filtro-prensa.

Na tecnologia das gorduras podem-se distinguir duas classes de tratamentos com vistas à purificação: a depuração e o refino. A depuração consiste na eliminação da água, das impurezas e das várias substâncias estranhas grosseiras, compreendendo geralmente as operações de sedimentação, filtração e, algumas vezes, centrifugação. Já o refino é um conjunto de operações efetuado sobre a gordura previamente depurada, com o intuito de obter um produto melhor para fins

alimentares ou industriais delicados. Este processo envolve a retirada de mucilagem e a desacidificação, descoloração e desodorização.

Caso haja a necessidade de um produto com qualidade superior, procede-se o refino: tratamento com materiais adsorventes (fosfatídios) que visa eliminar substâncias indesejáveis dissolvidas. Em seguida procede-se a clarificação, secagem e desodorização do produto, seguida, caso necessário, da desacidificação, na qual geralmente faz-se uso de hidróxido de sódio. O uso de antioxidantes é permitido para proteger o produto contra a oxidação causada pela exposição ao ar e à luz. Acabado o processo de depuração ou refino, segue-se o trabalho de cristalização, que dará a consistência e homogeneidades necessárias ao produto, permitindo o envasamento. Outros processos podem ser utilizados, como o cozimento a seco sob pressão atmosférica ou a vácuo, e processos contínuos, cujas técnicas operacionais dependem do equipamento.

O consumo de gordura animal caiu nos últimos anos, graças principalmente à preocupação da população com níveis de colesterol e doenças cardíacas. Entretanto, a produção de gordura suína ainda é apreciável. Para gorduras de origem bovina, há necessidade de se distinguir os termos “gordura” e “sebo”. Gordura é o produto comestível, enquanto sebo é gordura não comestível. O sebo é empregado na indústria de sabões, na preparação de lubrificantes, na obtenção de ácidos graxos, na alimentação animal e em muitas outras circunstâncias. Dados da literatura relatam que apenas no primeiro semestre de 2006, o volume de produção de intermediários para detergentes foi de aproximadamente 185 kton, enquanto a produção de sebo girou em torno de 345 kton para todo o período de 2006³².

1.2.2. Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal

A industrialização das sementes oleaginosas compreende a produção de óleo bruto e de torta ou farelo residual e o refino dos óleos brutos produzidos.

A produção de óleo bruto segue as seguintes etapas: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria-prima e extração do óleo bruto. A extração do óleo bruto pode ocorrer por prensagem mecânica, por solvente ou pela combinação de ambos.

A extração mecânica é efetuada basicamente através de prensas contínuas. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangulares distanciados

por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente a ser processada. Esse espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e agir como filtro para as partículas da chamada “torta”. Dentro desse cesto gira uma rosca helicoidal (ou rosca sem fim) para comprimir o material.

Para a extração com solvente via de regra utiliza-se uma mistura de hidrocarbonetos denominada “hexana” (fração do petróleo) com ponto de ebulição em torno de 70°C. A penetração do solvente no interior dos grãos triturados é facilitada pela exposição de uma área superficial maior. O óleo no material triturado pode estar na superfície, sendo retirado por simples dissolução, e o óleo presente no interior de células intactas são removidos por difusão. Assim, a velocidade de extração do óleo decresce com o decurso do processo. A extração não é completa, pois o farelo geralmente apresenta ainda um teor de 0,5 a 0,6 % de óleo. A solução de óleo no solvente é chamada de micela e o equilíbrio no sistema óleo-micela-solvente é o fator que determina a velocidade de extração. A difusão do solvente será mais rápida quanto menores forem os flocos de semente laminada, quanto maior for a temperatura (próximo à temperatura de ebulição do solvente) e menor for a umidade apropriada.

A extração do óleo bruto também pode ser realizada por um processo misto. Neste caso, o processo envolve uma pré-prensagem com posterior extração com solvente.

A acidez de óleos e gorduras está diretamente relacionada à quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes na matéria-prima. Essa acidez decorre da hidrólise parcial dos acilglicerídeos, que pode variar conforme as condições de armazenagem do óleo, natureza e qualidade da fonte de onde foi extraído e qualidade do processamento³⁰. Tal característica não é uma constante no material, mas é de grande importância o seu conhecimento para a rotulação da qualidade de um óleo. É geralmente medida pelo índice de acidez (quantidade de miligramas de KOH necessários para a neutralização da acidez de 1 grama do produto). Como há presença de fosfatídeos no óleo, sua acidez também pode ser aumentada pela presença deles devido à possibilidade da liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades químicas importantes de óleos vegetais, como índice de acidez e fosfatídeos⁵.

Tabela 3. Propriedades Químicas de óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Composição de ácido graxo, % em massa									Índice de Acidez ^a	Fosfatídeos ppm
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3		
Milho	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	0.00	60.60	0.48	0.11	7.00
Algodão	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	0.00	57.51	0.00	0.07	8.00
Amendoim	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0.00	31.95	0.93	0.20	9.00
Canola	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.40	0.00	22.30	8.23	1.14	18.00
Soja	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	0.00	55.53	6.31	0.20	32.00
Girassol	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	0.00	73.73	0.00	0.15	15.00

^a Índice de acidez em miligramas de KOH necessários para a neutralização da acidez de 1 grama do produto.

Fonte: Ma, F.; Hanna, M.A. Bioresource Technology. 1999.

Como previamente descrito, o óleo bruto obtido é uma mistura de triacilglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL) e fosfatídeos, sendo o teor de cada classe dependente da fonte de óleo. Quando o óleo vegetal é destinado para fins comestíveis ou para finalidades técnicas, muitas vezes é necessário refinar o óleo para obter um produto final que atenda as especificações. Por exemplo, o óleo de soja bruto possui uma elevada acidez e grandes quantidades de fosfatídeos (ver Tabela 3) que devem ser retirados, além de outras impurezas, como os tocoferóis (vitamina E), que conferem cor e odor desagradável. Assim, são necessárias as etapas de degomagem (retirada da lecitina), neutralização (retirada dos ácidos graxos livres), clarificação e desodorização (retirada de tocoferóis e outros contaminantes).

1.3. Obtenção de ácidos graxos a partir de óleos e gorduras

Ácidos graxos podem ser obtidos a partir de óleos e gorduras e são largamente utilizados na indústria de sabões, de detergentes, de cosméticos, de tintas, de têxteis, entre outras. Os óleos e gorduras mais comumente empregados na produção de AG incluem o sebo de boi, o óleo de coco, o de palma, o de caroço de algodão e o de soja⁶⁸.

Esses AG podem ser obtidos industrialmente por meio de processos de hidrólise dos óleos ou gorduras com separação por arraste a vapor. Na hidrólise contínua, a contracorrente, o óleo graxo é desaerado a vácuo para impedir o escurecimento pela oxidação durante o processo. O óleo é injetado, a uma vazão controlada, no fundo da torre de hidrólise, através de um anel de distribuição que divide a gordura em gotículas. O óleo na seção de contato do fundo sobe pela torre,

em virtude de sua menor densidade, e extrai uma pequena quantidade de material graxo dissolvido na fase de glicerina aquosa. Ao mesmo tempo a água (desaerada e desmineralizada) entra pela seção de contato no topo, onde extrai a glicerina dissolvida na fase da gordura. Depois de deixar as seções de contato, as duas correntes penetram a zona de reação. Nesta zona, o sistema reacional é levado à temperatura da reação pela injeção direta de vapor de água a pressão elevada, e ocorre a fase final da hidrólise. Os ácidos graxos obtidos são descarregados pelo topo do hidrolisador para um decantador, onde a água arrastada é separada e evaporada⁶⁸.

Outra forma de obtenção de AG é a acidificação das borras provenientes da refinação alcalina dos óleos. A neutralização dos ácidos graxos livres se faz em geral com uma solução de hidróxido sódio, levando à formação de sais de derivados de ácidos graxos denominada borra. A borra consiste numa mistura de sabão, óleo arrastado, substâncias insaponificáveis e impurezas como os fosfatídeos³⁰. O produto original contém 50 % de água. Obtêm-se a matéria graxa a partir da acidificação com ácidos minerais, de forma a recuperar os ácidos graxos. Usualmente chama-se o produto desta etapa de borra ácida. O esquema proposto na Figura 6 ilustra o processo.

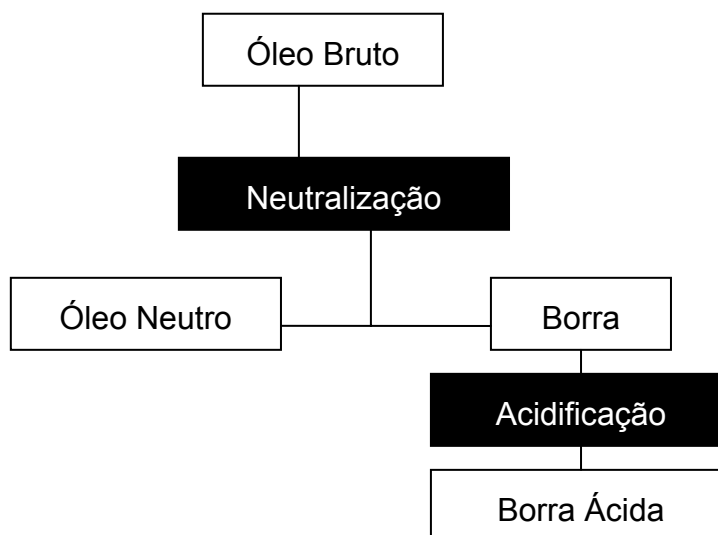


Figura 6. Fluxograma do processo de neutralização de óleos e gorduras.

Capítulo 2

Uso de óleos e gorduras para obtenção de combustíveis

2.1. Uso direto do óleo vegetal

O uso direto do óleo vegetal como combustível apresenta, como principal vantagem, a simplicidade do processo, uma vez que não se faz necessária nenhuma etapa de alteração química. No entanto, as altas viscosidade e temperatura de evaporação dificultam o emprego em motores convencionais, sendo necessários motores adaptados, como o motor ELSBETT³³. Outro problema apresentado por esta alternativa é a formação de depósitos de coque e grafite nos motores e sistemas de injeção, o que acaba por danificar os mesmos minimizando a sua vida útil.

Infelizmente o uso do óleo vegetal não modificado como combustível também não é recomendado para operações de longas durações, pois compromete o funcionamento do motor. As eficiências de motores que utilizam óleo vegetal quando comparados com o diesel também são relativamente díspares, mostrando que o rendimento energético para o óleo vegetal é menor que o diesel fóssil.

2.2. Craqueamento de óleos e gorduras

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo e da gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, que pode ser usada diretamente em motores convencionais do ciclo diesel³⁵ (combustão interna com ignição por compressão). Esta reação é realizada sob altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, conforme ilustrado na Figura 8. A pirólise de diferentes triacilglicerídeos foi usada em diferentes países durante as Primeira e Segunda Guerras Mundiais como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional^{6,36}.

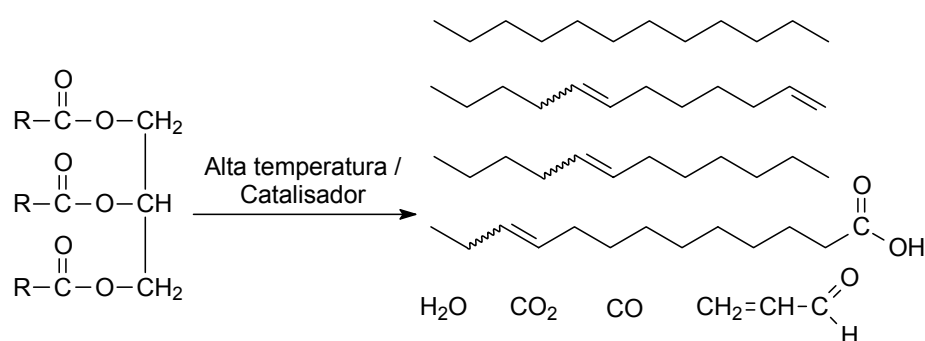


Figura 7. Craqueamento termo-catalítico de triacilglicerídeos.

Por exemplo, na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra^{6,36}, sendo esta provavelmente a aplicação mais relevante dentre as mais antigas que se tem notícia na literatura especializada. Desde então, diferentes estudos no uso desse processo para obtenção de produtos químicos e combustíveis foram conduzidos e relatados na literatura³⁷⁻⁴¹, reconhecendo que a seletividade dos produtos da reação é fortemente influenciada pela presença e natureza de catalisadores heterogêneos e/ou de vapor de água.

2.3. Transesterificação do óleo ou gordura

O processo de transesterificação consiste na transformação de um óleo ou gordura em produtos químicos conhecidos por monoésteres de cadeia longa, os quais são popularmente chamados de biodiesel. Esta transformação química envolve a reação do óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador, conforme a Figura 7³⁴.

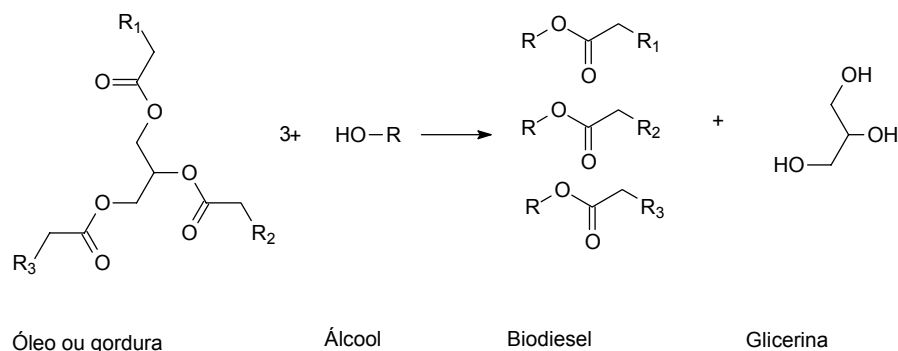


Figura 8. Reação de transesterificação.

O biodiesel tem como principal vantagem o fato de apresentar propriedades

próximas àquelas do diesel de petróleo. Porém, apresenta duas desvantagens: (a) viscosidade um pouco acima da do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; e (b) solidificam a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso em regiões de clima frio. Outro fator limitante ao uso do biodiesel é o custo de sua produção, que é superior ao da produção do diesel de petróleo.

Dentre as formas de minimizar o custo de produção do biodiesel, podem ser citadas: (a) uso de matérias-primas alternativas, tais como óleos residuais de fritura, gorduras animais residuais do beneficiamento de carnes, uso direto de grãos de soja, entre outras; e (b) recuperação de subprodutos de alto valor agregado, como as vitaminas.

A transesterificação para produção de biodiesel envolve o uso de hidróxido de sódio ou metóxidos como catalisadores⁴². Apesar de este processo apresentar rendimentos de aproximadamente 99 % após 1 hora de reação, o sucesso do uso de catalisadores básicos exige que a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) seja menor que 0.5 % para prevenir a formação de sabão. Para tanto, é necessário utilizar matéria-prima com alta qualidade, como óleos refinados (ver seção 1.2.2 e 1.3), de custo elevado. Enquanto materiais graxos de baixo custo que poderiam ser utilizados para produção de biocombustíveis como: óleo bruto, óleo de fritura e borra ácida apresentam quantidades de AGL indesejadas⁴³.

2.4. Esterificação de ácidos graxos

A esterificação direta de ácidos graxos para produção de biodiesel consiste na reação de um AG com um álcool de cadeia curta (usualmente metanol ou etanol). Esse processo gera como únicos produtos ésteres de ácidos graxos e água, conforme apresentado na Figura 9 a seguir.

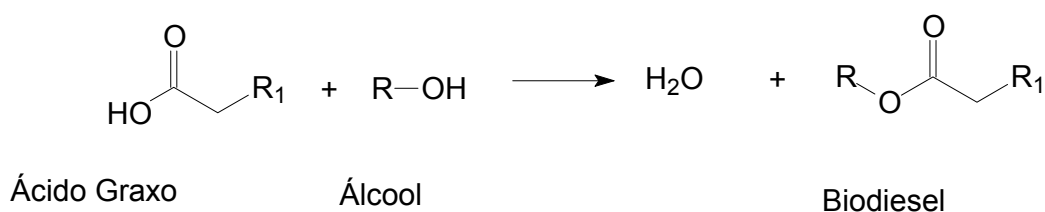


Figura 9. Esterificação de ácidos graxos.

A esterificação direta de ácidos graxos surge, portanto, como uma solução promissora para os problemas abordados anteriormente (ver seção 2.3), bem como para outros problemas presentes na transesterificação como: a dificuldade de separação do glicerol do meio reacional e o alto custo de produção que está principalmente relacionado ao preço da matéria prima utilizada.

2.4.1. Catálise em reações de esterificação

Catalisadores ácidos de Brønsted são os mais utilizados para a esterificação direta. Em reações simples, por exemplo, com metanol ou etanol, resinas orgânicas contendo grupos sulfônicos ácidos são aplicadas industrialmente⁴⁴. Entretanto, a esterificação é normalmente mais lenta quando são utilizados álcoois de cadeias mais longas ou álcoois terciários. Nesses casos o ácido sulfúrico ainda é o catalisador mais empregado na indústria, também são utilizados: ácido clorídrico, ácidos sulfônicos dissolvidos, ácido fosfórico, ácido polifosfórico e misturas desses catalisadores⁴⁵.

Apesar de ser uma reação antiga, ainda existem intensas buscas por novos catalisadores para a reação de esterificação, principalmente no intuito de alcançar objetivos como: (i) realizar reações com quantidades equimolares de reagentes em vez de utilizar grandes excessos de um deles ou dos dois;. (ii) realizar esterificações em baixas temperaturas e condições reacionais mais brandas, (iii) produzir catalisadores que promovam reações mais difíceis, como as esterificações de fenóis e álcoois alílicos; (iv) desenvolver catalisadores que possam ser facilmente removidos do meio reacional e reutilizados⁴⁶.

Alguns catalisadores ácidos de Brønsted foram propostos para alcançar esses objetivos. Trifalato de difenilamônio é eficaz para esterificações de misturas ácido:álcool 1:1 a 110°C sem que haja necessidade de agentes desidratantes ou remoção azeotrópica de água⁴⁷. Uma combinação de ácido sulfúrico e ácido bórico apresenta atividade para esterificação direta de fenóis. Em reações com remoção constante de água, fenilbenzoato foi produzido com rendimentos de até 94 %⁴⁸.

Catalisadores ácidos de Lewis podem ser preferíveis em relação aos ácidos de Brønsted por diversas razões, por exemplo, para evitar desidratação do álcool ou racemização pelo ácido de Brønsted, ou ainda para criar condições que sejam compatíveis com grupos ácidos lábeis. Entretanto, a distinção entre ácidos de Lewis e Brønsted é frequentemente imprecisa em uma reação que produz água. Por

exemplo, compostos ácidos de Lewis como trifluoreto de boro e oxalato de zinco formam ácidos protônicos em contato com água ou álcool^{49,50}.

Grupos ácidos de Lewis contendo titânio e estanho foram aplicados em reações com resultados consideráveis. Os compostos de titânio utilizados incluem $TiCl_4$, $TiCl_2(ClO_4)_2$, $TiCl(OTf)_3$, alcóxidos de titânio e complexos peróxi-titânio. Eles apresentam atividade aceitável, porém, a seletividade para esterificação de álcoois primários versus secundário é baixa, uma vez que possuem pronunciada atividade para transesterificação⁵¹⁻⁵³.

No grupo dos compostos de estanho, Me_2SnCl_2 , Ph_2SnCl_2 , $n-Bu_2SnO$ e tetraorganodistanoxanas 1,3-dissubstituída apresentaram em trabalhos prévios excelentes atividades para reações de esterificação^{54,55}. Apesar de serem utilizadas frequentemente como catalisadores para reações de transesterificação as distanoxanas também podem ser utilizadas em reações de esterificação com altas concentrações de estanho a 80 °C. Uma vez que o núcleo da distanoxona está rodeado por grupos hidrofóbicos, a água não alcança facilmente os sítios ativos, o que parece impedir a reação hidrolítica reversa. Consequentemente, reações podem ser realizadas com excelentes rendimentos sem a necessidade de um meio específico de remoção de água⁵⁵.

Diversas zeólitas, como H-Y modificada, H-Beta e HZSM-5, foram utilizadas como catalisadores em reações de esterificação e apresentaram aumento de 1 a 4 % no rendimento dessas reações quando comparados com o rendimento da reação não catalisada⁷². Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores, sugerindo que a reação é limitada pela difusão do reagente dentro dos poros da zeólita e que a reação ocorre na superfície externa do catalisador⁷³. A escolha da zeólita mais adequada para cada reação depende da miscibilidade e polaridade do ácido e álcool utilizados⁵⁶⁻⁵⁹. Zeólitas contêm Si, Al e O em sua estrutura e também água e outras moléculas em seus poros. A razão SiO_2/Al_2O_3 pode ser utilizada para controlar a acidez e hidrofobicidade das zeólitas⁷⁴.

Uma calcinação entre 100-300 °C resulta em forte acidez para o pentóxido de nióbio, o que sugere que esse material pode ser ativo em reações de catálise ácida que liberam água, como a esterificação⁶⁰. O uso de pentóxido de nióbio como catalisador heterogêneo em reações de esterificação é reportado na literatura^{69,70} e em março de 2005 foi inaugurada a primeira fábrica de biodiesel (AGROPALMA S.A.) a utilizá-lo como catalisador heterogêneo⁷¹.

Catalisadores contendo alumínio, como Al_2O_3 , $Al_2(PO_4)_3$ são ativos na esterificação de ácido tereftálico com metanol a 340 °C, mas para suprimir a formação de éter a partir do metanol, catalisada pelo ácido forte, o catalisador deve receber um pré-tratamento com NaOH ou KOH^{61,62}.

Um dos desafios da catálise em reações de esterificação é, portanto, buscar um catalisador que reúna as vantagens da catálise homogênea (seletividade e atividade) e da catálise heterogênea (facilidade de separação e reutilização), além de ser tolerante a água e estável em temperaturas elevadas (200-250 °C)

Capítulo 3

Experimental

3.1. Preparação dos catalisadores

Os sólidos $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$, $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$, Al_2O_3 e SnO utilizados nesse estudo foram sintetizados a partir de soluções aquosas de sais dos metais desejados no material final, de acordo com os procedimentos a seguir⁶⁴.

Preparação do SnO – uma solução aquosa de acetilacetona (2 mmol) e hidróxido de sódio (2 mmol) foi adicionada lentamente sob agitação magnética a uma solução aquosa de cloreto de estanho II (2 mmol). A mistura permaneceu sob agitação durante 30 minutos a temperatura de 40 °C e então, deixada sob refrigeração durante 12 horas. O precipitado resultante foi separado por filtração, lavado algumas vezes com água destilada e secado em dessecador a vácuo sobre sílica gel. O sólido resultante foi calcinado a 500 °C por 24 horas.

Preparação do Al_2O_3 – uma solução aquosa de nitrato de alumínio (20 mmol) foi lentamente adicionada sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75 mol/L de carbonato e hidróxido de sódio. A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos e então, refrigerada durante 12 horas. O precipitado obtido foi filtrado, lavado algumas vezes com água destilada e secado em dessecador a vácuo sobre sílica gel. Finalmente, o sólido foi ativado termicamente a 400 °C por 2 horas.

Preparação do $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$ – duas soluções aquosas, uma contendo cloreto de estanho II (5 mmol) e outra de nitrato de alumínio (20 mmol) foram lentamente adicionadas sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75 mol/L composta por carbonato e hidróxido de sódio. A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos e posteriormente refrigerada por 12 horas. O precipitado resultante foi separado por filtração, lavado algumas vezes com água destilada e secado em dessecador a vácuo sobre sílica gel. O produto foi ativado termicamente a 400 °C por 2 horas.

Preparação do $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ – duas soluções aquosas, uma contendo sulfato de zinco (5 mmol) e outra de nitrato de alumínio (20 mmol) foram lentamente adicionadas sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75 mol/L composta por carbonato e hidróxido de sódio. A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 30 minutos e posteriormente refrigerada por 12 horas. O precipitado resultante foi separado por filtração, lavado algumas vezes com água destilada e secado em dessecador a vácuo sobre sílica gel. O produto foi ativado

termicamente a 400 °C por 2 horas.

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Adsorção de Nitrogênio

A área superficial específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET⁷⁵, através de isotermas de adsorção de nitrogênio (Quantachrome NOVA 2200e). A distribuição média do tamanho dos poros foi calculada através da isoterma BET, aplicando o método BJH⁷⁶. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas a temperatura padrão de 77 K.

3.2.2. Termodesorção de amônia (NH₃-TPD)

O número de sítios ácidos das amostras foi determinado pelo método de dessorção térmica de amônia (NH₃-TPD). As dessorções por temperatura programada (TPD) foram obtidas utilizando-se o equipamento CHEMBET-3000 (American Quantachrome Company). Cerca de 0,2 g de cada amostra foram tratadas em torno de 400°C por 50 min em fluxo contínuo de hélio (80 cm³/m) antes da adsorção de NH₃ a aproximadamente 150°C. Após a amostra ser purgada, o espectro de TPD foi obtido em uma rampa de temperatura de 15°C/min em faixas de temperaturas que variaram de 150 a 800°C.

Os perfis de dessorção térmica de amônia (NH₃-TPD) foram obtidos com fluxo de gás hélio usando um detector térmico. A posição da temperatura máxima de tais curvas é uma indicação qualitativa da força ácida relativa de um local particular.

3.3. Reação de Esterificação

A mistura de ácidos graxos foi obtida a partir da saponificação do óleo de soja seguida da acidificação com ácido clorídrico. O produto resultante foi lavado com água e secado com sulfato de magnésio. A mistura de ácidos graxos é composta por aproximadamente 53,7 % de ácido linoleico, 22,8 % de ácido oleico e 10,2 % de ácido palmítico, mas também apresenta em quantidades menores os ácidos láurico, mirístico, esteárico e linolênico, conforme reportado na literatura²¹. O álcool utilizado em todas as reações foi o metanol P. A. (VETEC).

A reação de esterificação foi realizada em autoclave com duas entradas, sob

agitação constante. A temperatura foi monitorada por um termopar J-constant inserido em dedo frio. Conforme representado na Figura 10.

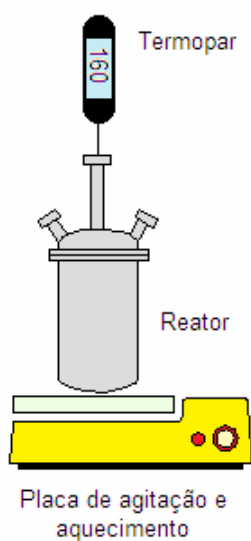


Figura 10. Montagem utilizada na reação de esterificação

Em uma reação típica foram adicionados 10 g de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja, 4 g de metanol (razão molar 3:1) e 0,1 g de catalisador (10 % em massa), para todas as reações realizadas. Em cada estudo foram alteradas variáveis como temperatura, massa de catalisador e tempo de reação.

O produto obtido em cada reação foi secado em rotaevaporador para garantir a completa remoção de água e metanol residual.

Os rendimentos das reações foram calculados conforme consta na literatura tendo por base a diminuição no índice de acidez dos produtos em relação ao índice de acidez da mistura inicial de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja ⁷¹.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{[\text{Índice de acidez final}]}{[\text{Índice de acidez inicial}]} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq.1})$$

Todos os índices de acidez foram determinados de acordo com a norma AOCS Cd3d63⁶³, por meio da titulação de 1 g de amostra com solução de NaOH (0,1 mol/L) padronizada com biftalato.

$$IA = \frac{V_{(\text{KOH})} \cdot c \cdot 56,1}{m} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde V = volume de titulante gasto, c = concentração do titulante e m = massa de amostra titulada.

A recuperação do catalisador para o reciclo foi feita por centrifugação. O

sólido decantado foi, então, lavado várias vezes com CHCl_3 e secado em estufa a 100°C . Todos os ciclos foram realizados sob as mesmas condições reacionais: 4 g de metanol, 10 g de ácidos graxos (razão molar 3:1), a 160°C durante 1 hora.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos catalisadores

As quantidades de estanho, zinco e alumínio foram determinadas por espectroscopia de emissão ICP, em trabalhos anteriores⁶⁴. Os resultados obtidos para a análise química são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Análise química.

Catalisador	Análise Química (%)		
	Al ₂ O ₃	SnO	ZnO
(Al ₂ O ₃) ₈ (ZnO) ₂	80.0	-	20.0
(Al ₂ O ₃) ₈ (SnO) ₂	81.3	18.7	-
SnO	-	100	-
Al ₂ O ₃	100	-	-

4.1.1. Adsorção de Nitrogênio

A área superficial específica BET dos catalisadores analisados estão listadas na Tabela 5. Em geral, a baixa área superficial específica (geralmente entre 25 e 60 m²/g) pode limitar a aplicação de catalisadores.

As áreas BET para as aluminas dopadas com estanho e zinco forneceram, respectivamente, os seguintes resultados: 22,610 e 33,449 m²/g (Tabela 5). A área superficial para o óxido de estanho puro é 15,681 m²/g (Tabela 5), próximo dos valores encontrados para as aluminas dopadas. Tais resultados apresentaram-se bem distantes de 119,607 m²/g, que é a área superficial da alumina pura sintetizada no laboratório. Sendo assim, observa-se que as aluminas dopadas com óxidos metálicos e o SnO apresentaram uma diminuição significativa na área superficial.

A área superficial pode ser considerada como resultado do método de preparação dos catalisadores. Geralmente, a área superficial específica é maior para preparações ácidas.

Tabela 5. Propriedades físicas dos catalisadores.

Amostras	Volume de poro (cc/g)	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro de poro (nm)
Al ₂ O ₃ lab.	0,2321	119,607	3,881
(Al ₂ O ₃) ₈ (SnO) ₂	0,0864	22,610	7,641
(Al ₂ O ₃) ₈ (ZnO) ₂	0,0936	33,449	5,594
SnO	0,0288	15,681	3,672

As isotermas possuem cinco tipos, variando em função do efeito do tamanho do poro sobre a adsorção de N_2 . A maioria das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras analisadas apresentou histerese do Tipo IV, o que está consistente com materiais mesoporosos, os quais apresentam forma cilíndrica longa. Este tipo de isoterma revela que o processo de adsorção e dessorção não é totalmente reversível, ou seja, o processo de adsorção é diferente do processo de dessorção. Esta histerese é causada por um processo de adsorção chamado de condensação capilar, onde ambas as curvas não se sobrepõe, indicando a presença de mesoporos na estrutura textural do catalisador⁷⁷.

O diâmetro de poro dos catalisadores estudados variou entre 3,672 e 7,641 nm (Tabela 5). Tais diâmetros enquadram-se na categoria de materiais mesoporosos (Tabela 6), os quais variam de 2 a 50 nm, reforçando os tipos de isotermas encontradas.

Tabela 6. Distribuição de tamanho de poros.

<i>Material</i>	<i>Diâmetro (nm)</i>
Microporoso	0 – 2
Mesoporoso	2 – 50
Macroporoso	> 50

As distribuições dos tamanhos de poros e dos volumes de poros das amostras são diferentes provavelmente devido às diferentes arquiteturas internas dos poros e diferentes áreas superficiais avaliadas para o processo de dessorção.

4.1.2. Termodessorção de amônia (NH_3 -TPD)

A técnica de Termodessorção de amônia (NH_3 -TPD) fornece como resultado final as temperaturas de dessorções deste gás. Os picos fornecidos a baixas temperaturas indicam catalisadores com fracos sítios ácidos, já os picos em altas temperaturas indicam a presença de catalisadores com sítios ácidos fortes. As faixas de temperatura de dessorção de NH_3 para os catalisadores estudados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Faixas de temperatura e intensidade dos picos (NH₃-TPD).

Catalisadores	Faixas de temperatura (°C)	Intensidade do pico (mV)
Al ₂ O ₃ lab.	250 – 450 e 500 – 700	3
(Al ₂ O ₃) ₈ (SnO) ₂	550 – 800	130
(Al ₂ O ₃) ₈ (ZnO) ₂	550 – 880	70
SnO	450 – 650	3

O catalisador Al₂O₃ lab. (sintetizado no laboratório) forneceu dois picos (Tabela 7), sendo o primeiro em baixas temperaturas (250 – 450°C) e o segundo em altas temperaturas (500 – 700°C). Entretanto, observa-se que as intensidades de ambos os picos em Al₂O₃ lab. são fracas, não representando caráter ácido.

Em geral, percebe-se que a densidade de sítios ácidos aumenta quando a alumina é dopada com óxidos metálicos. O catalisador com o caráter ácido mais forte é o Sn/Al (Tabela 7), o qual apresenta um pico com a maior temperatura (~765°C) e alta intensidade (130 mV). O catalisador Zn/Al apresenta o segundo maior caráter ácido, com um pico em torno de 725°C e intensidade de 70 mV.

Analisando as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ observou-se que as aluminas puras e dopadas apresentaram porosidades semelhantes, sendo classificadas como sólidos mesoporosos. Entretanto, quando se trata de área superficial, as aluminas dopadas com óxidos metálicos apresentaram uma diminuição significativa.

Ao analisar os resultados fornecidos pelo método de dessorção térmica de amônia (NH₃-TPD), observou-se que a densidade ácida é maior em aluminas dopadas com óxidos de estanho e zinco, como é o caso dos catalisadores Sn/Al e Zn/Al. É importante ressaltar que a acidez pode ser considerada como resultado do método de preparação dos catalisadores.

4.2. Influência da presença do catalisador

Os diferentes óxidos metálicos foram testados como catalisadores na reação de esterificação. As reações foram realizadas com 4g de metanol, 10g de ácido graxo (razão molar 3:1), em temperatura constante de 160°C durante 1 hora e 0,1g de catalisador (razão catalisador/substrato 10 %). Além dessas reações catalisadas, também foi realizada uma entrada sem catalisador para comparação. Os erros na determinação dos rendimentos ficou entre 5 - 6%. Os resultados obtidos para os

diferentes sólidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Rendimento vs. Catalisador

Entrada	Catalisador	Rendimento (%)
1	Sem catalisador	32
2	$(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$	50
3	$(Al_2O_3)_8(SnO)_2$	61
4	SnO	69
5	Al_2O_3	74

Na ausência de catalisador (entrada 1 da Tabela 8), apesar do baixo rendimento da reação foi possível observar a formação de produto. Esse comportamento auto-catalítico pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted nos ácidos graxos. Conforme apresentado na Figura 11.

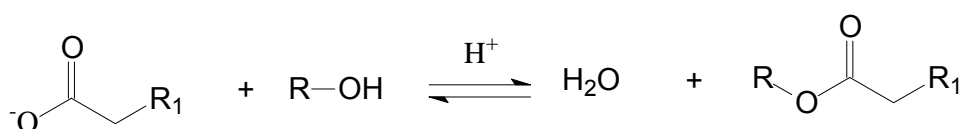


Figura 11. Reação de esterificação autocatalisada.

Não obstante, todas as reações catalisadas apresentaram rendimentos superiores para esterificação quando comparadas à reação auto-catalisada, sendo que os melhores resultados foram obtidos para os sólidos alumina e óxido de estanho.

Os melhores rendimentos observados nas reações com alumina pura e óxido de estanho podem ser explicados pela baixa acidez, uma vez que sítios ácidos muito fortes são indesejados para essa reação. A grande área superficial da alumina pura justifica o melhor desempenho para este sólido, pois há maior exposição dos sítios catalíticos ácidos. As aluminas dopadas com óxido de estanho e zinco apesar de possuírem áreas superficiais próximas, não apresentaram bons rendimentos para a reação de esterificação pois possuem acidez elevada.

Pode-se concluir, portanto, que a acidez apresenta influência maior na atividade dos catalisadores quando comparada com a influência da área superficial.

4.3. Influência do tempo de reação

Como os óxidos metálicos utilizados nas entradas 3, 4 e 5 apresentaram desempenho superior, outra variável reacional foi avaliada na presença desses três sólidos. A Tabela 9 e Figura 12 apresentam a influência da temperatura no rendimento das reações de esterificação. As curvas representadas na Figura 12 indicam que a reação atinge o equilíbrio na faixa de rendimento de 85 a 90 % após 3 horas. Estes resultados estão em conformidade com trabalhos publicados na literatura^{71,72}, em que foram realizados estudos da influência do tempo de reação no rendimento de reações de esterificação e verificou-se que as reações atingem equilíbrio após um determinado tempo.

Tabela 9. Rendimento vs. Tempo de Reação(*)

Entrada	Tempo de Reação (h)	Rendimento (%)		
		Al_2O_3	SnO	$(Al_2O_3)_8(SnO)_2$
6	0.5	60	59	53
7	1	74	69	60
8	2	87	86	84
9	3	89	87	86

(*)Condições reacionais: 4g de metanol; 10g de ácido graxo; 0,1g de catalisador; temperatura de 160°C.

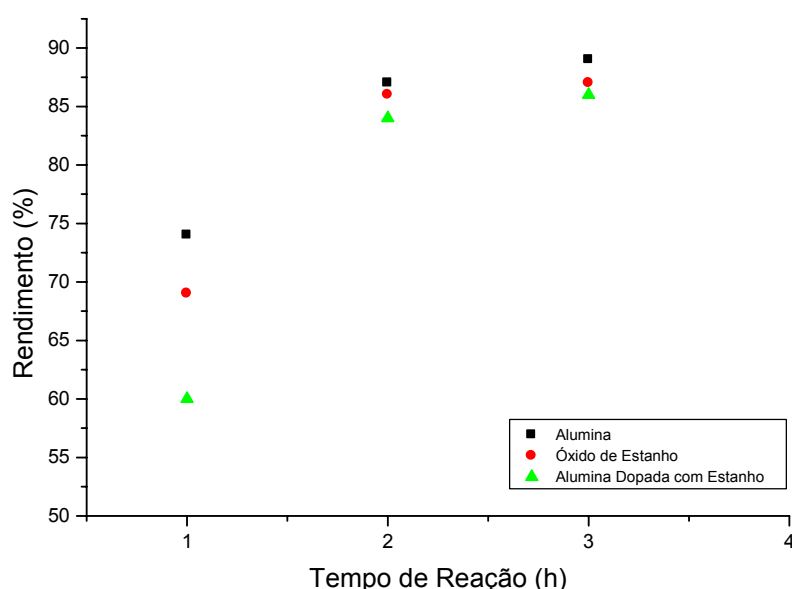


Figura 12. Rendimentos observados para diferentes tempos de reação com alumina, óxido de estanho e alumina dopada com estanho. Condições reacionais: 4g de metanol; 10g de ácido graxo; 0,1g de catalisador; temperatura de 160°C.

4.4. Influência da temperatura e massa de catalisador

Também foram avaliadas as influências do aumento da temperatura e da quantidade de catalisador nos rendimentos das reações para os dois catalisadores que apresentaram melhores resultados Al_2O_3 e SnO.

Conforme esperado observou-se que o aumento da temperatura, bem como o aumento na massa de catalisador utilizada aumentaram o rendimento da reação. A melhora obtida para o rendimento com o gradativo aumento da temperatura explica-se pela alta barreira energética necessária para conversão de reagentes (ácido graxo e metanol) em produtos (éster de ácido graxo e água), esse incremento na temperatura beneficia, portanto, a formação de mais ésteres. Já a influência do aumento na massa de catalisador utilizada no rendimento da reação de esterificação confirma, mais uma vez, a atividade catalítica dos sólidos estudados. O aumento da massa de catalisador acarreta um aumento na disponibilidade de sítios ácidos e, por conseqüência, um aumento na quantidade de produto formado em um mesmo intervalo de tempo. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Rendimento vs. Temperatura e Rendimento vs. Massa de Catalisador.

Entrada	Temperatura (°C) ^a	Rendimento (%)	
		SnO	Al_2O_3
10	140	50	57
11	160	69	74
12	180	82	90

Entrada	Massa de Catalisador (g) ^b	Rendimento (%)	
		SnO	Al_2O_3
13	0.05	35	69
14	0.1	69	71
15	0.2	71	74

^a Condições reacionais: 4g de metanol; 10g de ácido graxo; 0,1g de catalisador; tempo de reação 1 hora.

^b Condições reacionais: 4g de metanol; 10g de ácido graxo; temperatura 160°C; tempo de reação 1 hora.

4.5. Reciclo do catalisador SnO

O resultado do reciclo para o catalisador SnO é apresentado na Figura 13. A recuperação do catalisador foi realizada por centrifugação seguida de uma filtração simples. A perda de massa do sólido filtrado foi mínima e após dez ciclos a atividade catalítica foi quase que completamente preservada. Esse resultado indica que o catalisador ácido de Lewis óxido de estanho não é desativado durante a reação de

esterificação. Este resultado confirma que o sólido reúne as vantagens desejadas para um catalisador heterogêneo em reações de esterificação, como: facilidade de separação do meio reacional, excelente atividade/ciclo, resistência a temperaturas elevadas e tolerância a água.

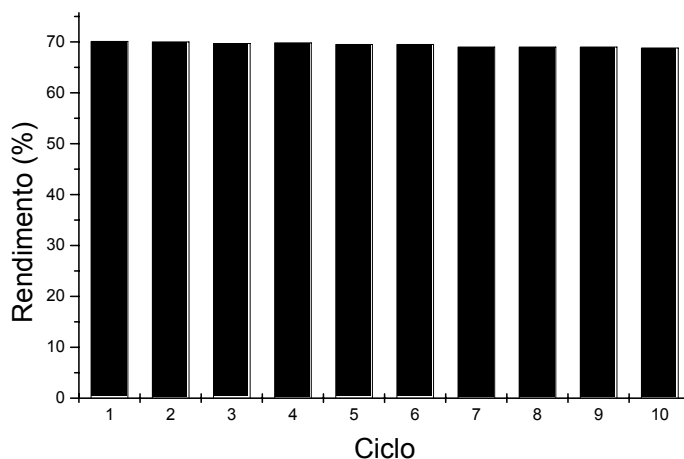


Figura 13. Reciclo do catalisador SnO

4.6. Mecanismo da reação de esterificação

Recentemente, foi estudado pelo grupo do Laboratório de Materiais e Combustíveis o mecanismo para reação de transesterificação e esterificação catalisadas por compostos de estanho⁶⁶, que estava em concordância com o mecanismo aceito na literatura⁶⁷. Propõe-se, então, que o mecanismo catalítico para os sistemas heterogêneos estudados neste trabalho, formados por óxidos metálicos ácidos de Lewis, são similares ao proposto na literatura e podem ser ilustrados como na Figura 14.

O metanol reage com o óxido metálico, produzindo os grupos metóxido e hidroxí (intermediário 2). Então, o ácido graxo reage com o grupo hidroxí para produzir água, que abandona o centro metálico, formando o intermediário 3. Um ataque intramolecular no grupo carbonila pelo ligante metóxido produz o éster desejado e restaura o óxido metálico de partida (1).

A partir deste mecanismo proposto confirmam-se os resultados obtidos com os testes catalíticos para os óxidos em estudo. A acidez elevada é indesejável nessa reação, especialmente nas etapas em que um grupo químico deve deixar o centro

metálico, pois elevada acidez pode dificultar essa saída, o que leva a um bloqueio do sítio catalítico, interrompendo o ciclo.

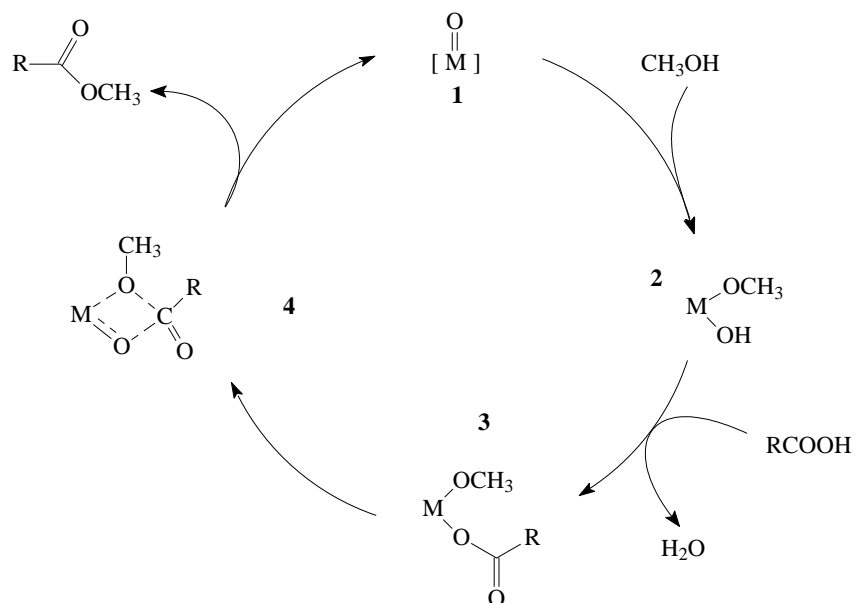


Figura 14. Mecanismo sugerido para reações de esterificação catalisada por óxidos metálicos ácidos de Lewis.

Adaptado de: Parshall, G.W.; Ittel, S.D.; *Homogeneous Catalysis – The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. John Wiley & Sons, 1980.

Conclusões

O rendimento para a reação de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja na presença de diferentes catalisadores ácidos de Lewis comparados com a reação não catalisada foi consideravelmente superior. A ordem decrescente de atividade para os catalisadores é: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SnO} > (\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2 > (\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2$ e pode ser explicada em termos, principalmente da acidez dos catalisadores.

O estudo da relação entre o tempo e o rendimento das reações realizado para os catalisadores Al_2O_3 , SnO e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2$ mostra que após 3 horas a reação atinge o equilíbrio na faixa de rendimento de 85 a 90 %.

As influências da temperatura, massa de catalisador aumentaram os rendimentos, confirmando as expectativas para as reações de esterificação de ácidos graxos.

Para o SnO , o reciclo indicou que o sólido pode ser reutilizado até dez vezes sem perda significativa da atividade catalítica.

Todos os resultados obtidos para os diferentes óxidos metálicos utilizados como catalisadores em reações de esterificação permitem concluir que os sólidos apresentam boa atividade catalítica para essas reações, aumentando consideravelmente seus rendimentos.

O uso de catalisadores sólidos apresenta diversas vantagens, principalmente quanto à facilidade de recuperação do catalisador, no nosso caso feita por centrifugação, seguida de filtração simples.

Os altos rendimentos, a facilidade de separação do catalisador do meio reacional e o excelente resultado obtido com o reciclo do catalisador SnO indicam que os óxidos estudados, especialmente a alumina pura e óxido de estanho puro, reúnem a grande atividade de catalisadores homogêneos, com a facilidade de separação do meio reacional dos catalisadores heterogêneos, além de que os óxidos utilizados em todas as reações de esterificação não são corrosivos.

Os resultados obtidos confirmam a esterificação direta de ácidos graxos como rota viável e vantajosa para produção de biodiesel que utiliza matéria prima de menor custo e não produz glicerina, o que consubstancia a busca por novos catalisadores para esse tipo de reação.

Referências Bibliográficas

1. Shay, E.G. *Biomass Bioenergy*. **1993**, 4, 227.
2. Parente, E.J.S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, Unigráfica, Fortaleza, 2003.
3. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
4. Zanin, G.; Santana, C.C.; Bon, E.P.S.; Jordano, R.C.L.; Moraes, F.F.; Andrietta, S.R.; Carvalho Neto, C.C.; Macedo, I.C.; Lahr Filho, D.; Ramos, L.P.; Fontana, J. *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* **2000**, 84-86, 1147.
5. Ma, F.; Hanna, M.A. *Bioresource Technology*. **1999**, 70, 1.
6. Chang, C.C.; Wan, S.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1947**, 39, 1543.
7. Chavanne, C.G. 1937. BP 422,877. **1938**.
8. Chavanne, G. *Bull. Agric. Congo Belge*. **1942**, 10, 52.
9. Keim, G.I. 1945. USP 2,383-601. **1946**.
10. Hill, K. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1255.
11. Schuchardt, U.; Ribeiro, M.L.; Gonçalves, A. R. *Química Nova*. **2001**, 24, 247.
12. Borges, G.P. *Anais Assoc. Quím.* **1944**, 3, 206-209.
13. Otto, R.B. *Bol. Div. Inst. Óleos*. **1945**, 3, 91.
14. Vigliano, R. *Brasil Energia*. **2003**, 274, 54.
15. Pousa, G.P.A.G.; Santos, A.L.F.; Suarez, P.A.Z. 2007. *Energy Policy*, **2007**, 35, 11, 5393.
16. ANP, 2004. Agência Nacional de Petróleo. Resolução ANP n° 42, 24 de novembro de 2004. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>> em abril de 2007.
17. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Ferreira, V.F. *Química Nova*. **2006**, 29, 1157.
18. Ramos, L.P.; Kucek, K.; Domingos, A.K.; Wilhem, H.M. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*. **2003**, 31, 28.
19. NBB, 2004 National Biodiesel Board. Biodiesel fact sheets. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets>> em abril de 2007.
20. BEB/MME, 2006. Balanço Energético Brasileiro 2006: Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageld=10646, accessed in December, 20th 2006.> em dezembro de 2006.
21. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2007**, 11, 1300.
22. Kusdiana, D.; Saka, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, 34, 3, 383.
23. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. *Fuel*. **2007**, 86, 906.
24. Jackson, M.A.; Mbaraka, I.K.; Shanks, B. H. *Appl. Catal.: A*. **2006**, 310, 4.
25. Kiss, A.A.; Omota, F.; Dimian, A.C.; Rothenberg, G. *Top. Catal.* **2006**, 40, 1-4, 141.
26. Minami, E.; Saka, S. *Fuel*. **2006**, 85, 2479.
27. Mbaraka, I.K.; Shanks, B.H. *J. Catal.* **2005**, 229, 365.
28. Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 7978.
29. Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Tavares, A.P.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 7, 1291.
30. Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela: São Paulo, 1998.
31. <http://www.lipidlibrary.co.uk>, acessado em setembro de 2007.
32. ABIQUIM, *Relatório do SDI*, 2006.

33. Mellde, R. W.; Maasing, I. M.; Johansson, T. B. *Annu. Rev. Energy* **1989**, *14*, 425.
34. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. *Química Nova* **2000**, *23*, 531.
35. Suarez, P.A.Z. em: Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, 2005.
36. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2003**, *44*, 2093.
37. Schwab, A. W.; Dykstra, G.; Selke, E.; Sorenson, S.; Pryde, E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
38. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A.; *J. Agr. Food Chem.* **1983**, *31*, 1268.
39. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 153.
40. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.
41. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels*, **1996**, *10*, 1150.
42. Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J. (Eds.), *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.
43. Hsu, A.F.; Jones, K.C.; Foglia, T.A.; Marmer, W.N. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 749.
44. Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6^a ed. Electronic release (Wiley-VCH, 2000); Y.H. Hui (ed.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* (Wiley-Interscience, New York, 1996).
45. Hoydonckx, H.E.; De Vos, D.E.; Chavan, S.A.; Jacobs, P.A. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 1-4.
46. Otera, J. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2099.
47. Wakasugi, K.; Misaki, T.; Yamada, K.; Tanabe, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5249.
48. Lowrance, W.W.; *Tetrahedron Lett.* **1971**, *37*, 3453.
49. Kadaba, P.K. *Synthesis.* **1972**, 628.
50. Currie, A.C. EP 0037172. **1981**.
51. Dalibor, H. DE 1185611. **1965**.
52. Thil, L.; Breitscheidel, B.; Disteldorf, W.; Dornik, K.; Morsbach, B. DE 19924339. **2000**.
53. Disteldorf, W.; Ubler, C.; Morsbach, B.; Peters, J.; Golfier, G. DE 10128306, **2002**.
54. Kumar A.K.; Chattopadhyay, T.K. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3713.
55. Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5307.
56. Corma, A.; Garcia, H.; Iborra, S.; Primo, J. *J. Catal.* **1989**, *120*, 78.
57. Aracil, J.; Martinez, M.; Sanchez, N.; Corma, A. *Zeolites.* **1992**, *12*, 233.
58. Sanchez, N.; Martinez, M.; Aracil, J.; Corma, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 1150.
59. Heykants, E.; Verrelst, W.H.; Parton, R.F.; Jacobs, P.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1277.
60. Chen, Z.; Iizuka, T.; Tanabe, K. *Chem. Lett.* **1984**, 1085.
61. Gainer, A.B.; McMakin, L.E. DE 1618639 (1971).
62. Mimura, T.; Kaita, J.; Fukuoka, N.; Hattori, Y. DE 10033951, **2001**.
63. American Oil Chemists' Society. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, 1993.
64. Abreu, F.R. *Tese de Doutorado*. Universidade de Brasília, 2004.
65. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2004**, *209*, 29.

66. Neto, B.A.D.S.; Alves, M.B.; Lapis, A.A.M.; Nachtigall, F.M.; Eberlin, M.N.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z. *J. Catal.* **2007**, 249, 154.
67. Parshall, G.W.; Ittel, S.D.; *Homogeneous Catalysis – The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. John Wiley & Sons, 1980.
68. Shreve, R.N.; Brink Jr., J.A. *Indústrias de Processos químicos*. Guanabara, 1945.
69. Aranda, D.S.A.; Antunes, O.A.C. PI03011038, **2003**.
70. Aranda, D.S.A.; Antunes, O.A.C. WO2004096962, **2004**.
71. Gonçalves, R.G.; Carvalho, L.G.; Britto, P.P.; Araujo, P.M.; Santos, R.T.P.; Souza, M.M.V.M.; Camacho, L.; Aranda, D.A.G. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/3º Mercocat, **2005**.
72. Kiss, A.A.; Omota, F.; Dimian, A.C.; Rothenberg, G. *Top. Catal.* **2006**, 40, 1-4, 141.
73. Okuhara, T. *Chem Rev.* **2002**, 102, 3641.
74. van de Waal, J.C.; van Bekkum, H. Em: *Supported Catalysts and Their Applications*, eds. D.C. Sherrington and A.P. Kybett (Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**) pp. 27–37.
75. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
76. Barrett, E. P.; Joyner, L. S.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
77. Teo, S. H.; Zeng, H. C.; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9093.