



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ROSANA MARIA ALVES SABOYA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO CATALISADORES**  
**NANOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-15 MODIFICADA COM**  
**LANTÂNIO**

**FORTALEZA**

**2012**

**ROSANA MARIA ALVES SABOYA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO CATALISADORES  
NANOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-15 MODIFICADA COM  
LANTÂNIO**

Dissertação de Mestrado submetida à  
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro  
Cavalcante Jr.

**FORTALEZA**

**2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- S122p Saboya, Rosana Maria Alves.  
Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio / Rosana Maria Alves Saboya. – 2012.  
101 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos  
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.
1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Etanol. I. Título.

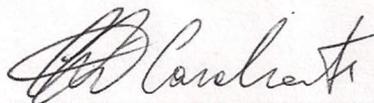
ROSANA MARIA ALVES SABOYA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO CATALISADORES  
NANOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-15 MODIFICADA COM  
LANTÂNIO.**

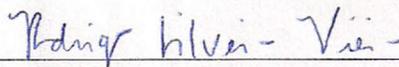
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 23 / 01 / 2012

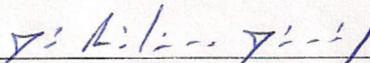
**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. (Orientador)**  
Universidade Federal do Ceará - UFC



**Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira**  
Universidade Federal do Ceará - UFC



**Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Jr.**  
Universidade Federal do Piauí - UFPI

*À minha mãe e minha tia Leide, pelo incentivo e apoio incondicional em todos os momentos;  
À minha filha Brenda, por ser a razão do meu viver e pelo amor e carinho que me revigora diariamente;  
Aos meus irmãos Luciano e Rosângela, pela amizade e pelos vários momentos de alegria.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me acompanha e protege, e que me deu forças para atingir mais um objetivo na minha vida.

Ao professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr., pela orientação e confiança no meu trabalho. Meu muito obrigado.

À professora Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque que me proporcionou meu primeiro contato com a pesquisa e por toda ajuda prestada para a realização deste trabalho.

À Dra. Solange Assunção Quintella pela amizade, ajuda nos experimentos e por todo tempo dedicado a esclarecer minhas dúvidas. A quem sempre serei grata.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP/31 que contribuíram para o enriquecimento dos meus conhecimentos.

Ao professor Eurico pela confiança no meu trabalho em outros projetos na área de biodiesel mais que os ensinamentos transmitidos ficarão para sempre.

Aos meus amigos do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) Juliana Amorim, Sandra Maria, Carolina Veloso, Camilla Caetano, Leandro Marques, Ada Sanders, Socorro do Vale, Manuela Cândido, Josy Jovi pela agradável convivência, ajuda imprescindível e palavras de conforto em dias difíceis. Por estas pessoas tenho um imenso carinho.

À técnica química do Laboratório do GPSA Janelene pela amizade, pela disposição em sempre me ajudar em todos os problemas de logística no laboratório, pelas horas extras que trabalhou me acompanhando em experimentos. Meus sinceros agradecimentos.

A todos os colegas do GPSA. Principalmente aos funcionários da administração Juliana Bezerra, Andrea Prudente, Sávio e Caroline.

Aos meus eternos amigos do “grupo de biodiesel” Grace Kelly, Izabelly Lucena, Louise Lins, e Assis Mota que neste momento não tenho palavras para dizer o quanto foram e sempre serão importantes na minha vida.

Aos amigos da pós-graduação que conquistei durante este período de Mestrado Natália, Genilton, Maria Cristiane, Tigressa, Cleiton, Mariana, Simone, Gardênia, Nádia, Delane, Alaíde, Camila, Kamile, Eurânio, Diego, Adriano, Frederico, Regis que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Davi Salmin, Amadeu Neto e Renata Sousa pela disponibilidade e ajuda nos experimentos.

Aos antigos colegas da TECBIO que ajudaram na formação dos meus conhecimentos na área de biocombustíveis. E em especial ao “Mestre do Biodiesel” professor Expedito José de Sá Parente (in memoriam) por ter tido o prazer de conhecê-lo e tê-lo como chefe.

Ao Grupo de Bioinorgânica da UFC por permitir a realização das análises de RMN <sup>1</sup>H.

Ao Laboratório Labcaju do NUTEC por permitir a realização das análises de CG/FID.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP pelo suporte financeiro.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

(Albert Einstein)

## RESUMO

O objetivo desta dissertação foi estudar a aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 modificada com lantânio como catalisador heterogêneo nas reações de transesterificação e esterificação visando à produção de biodiesel. Para isso sintetizou-se o catalisador La-SBA-15 variando a razão molar Si/La em 25, 50 e 75. O catalisador heterogêneo La-SBA-15 apresenta características ácidas o qual pode ser mais tolerante a água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos e podem catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação. O catalisador foi caracterizado através das análises de DRX, MEV e adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. Para o estudo da aplicação do catalisador La-SBA-15 na reação de transesterificação utilizou-se como matéria-prima o óleo de soja e para a reação de esterificação o ácido oléico. Ambas matérias-primas foram previamente caracterizadas quanto à composição dos ácidos graxos por cromatografia gasosa, índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, densidade a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e teor de umidade. Primeiramente aplicou-se o catalisador La-SBA-15 com diferentes razões molares Si/La na reação de esterificação do ácido oléico com etanol, verificando-se que o catalisador com razão molar Si/La igual a 50 apresentou a maior atividade catalítica na reação com conversão de 91,14 %. Portanto, o catalisador La-SBA-15 com razão molar Si/La igual a 50 foi a melhor proporção para utilização da SBA-15 modificada com lantânio como catalisador. Em seguida utilizou-se o catalisador La-SBA-15 com razão molar Si/La igual a 50 na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol obtendo-se conversão de 80,00 %. Com isso, verifica-se que o catalisador La-SBA-15 com razão molar Si/La igual a 50 pode catalisar ambas as reações de esterificação e transesterificação, ou seja, catalisadores com propriedades ácidas podem agir sobre ambas as reações.

**Palavras-chave:** Biodiesel, etanol, catalisadores heterogêneos e La-SBA-15.

## ABSTRACT

The dissertation proposal to study the application of mesoporous silica SBA-15 modified with lanthanum as a heterogeneous catalyst in the esterification and transesterification reactions for biodiesel production. The catalyst lanthanum-incorporated SBA-15, La-SBA-15, with different Si/La molar ratios (75, 50, 25) were synthesized. The heterogeneous catalyst La-SBA-15 has acid characteristics which can be more tolerant of water and free fatty acids present in oils and can simultaneously catalyze the esterification and transesterification reactions. The catalyst was characterized by XRD, SEM and nitrogen isotherms at 77 K analysis. For study the application of La-SBA-15 catalyst in the transesterification reaction was used as feedstock the soybean oil and esterification reaction the oleic acid. Before the reaction, both raw materials were characterized as the fatty acid composition by gas chromatography, acid value, iodine value, saponification index, density, kinematic viscosity and water content. First applied the catalyst La-SBA-15 with different Si/La molar ratios in the esterification reaction of oleic acid with ethanol, verifying that the catalyst with Si/La = 50 molar ratio showed the highest catalytic activity in the reaction with conversion of 91,14%. Therefore, the La-SBA-15 catalyst with Si/La molar ratio of 50 was the best ratio for use of SBA-15 modified with lanthanum as a catalyst. Then used the La-SBA-15 catalyst with Si/La molar ratio of 50 in the transesterification reaction of soybean oil with ethanol resulting in conversion of 80.00%. So observed that the La-SBA-15 catalyst with Si/La molar ratio of 50 can catalyze both esterification and transesterification reactions.

**Keywords:** Biodiesel, ethanol, heterogeneous catalyst, La-SBA-15.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> -	Mecanismo da decomposição térmica do triglicerídeo.....	10
<b>Figura 2.2</b> -	Reação de transesterificação do triglicerídeo.....	13
<b>Figura 2.3</b> -	Reação de esterificação.....	15
<b>Figura 2.4</b> -	Fluxograma esquemático do processo de produção de biodiesel.....	26
<b>Figura 3.1</b> -	Fotos da autoclave utilizada na síntese dos materiais.....	33
<b>Figura 3.2</b> -	Fluxograma geral da síntese do catalisador La <sub>x</sub> SBA-15.....	35
<b>Figura 3.3</b> -	Reator Parr utilizado na reação de esterificação.....	38
<b>Figura 3.4</b> -	Esquema do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação.....	40
<b>Figura 4.1</b> -	Difratograma de raios-X de baixo ângulo (a) SBA-15; (b) La <sub>50</sub> SBA-15.....	51
<b>Figura 4.2</b> -	Difratograma de raios-X de alto ângulo da SBA-15 e do catalisador La <sub>50</sub> SBA-15.....	52
<b>Figura 4.3</b> -	Micrografia eletrônica do suporte SBA-15 (a) e do catalisador La <sub>50</sub> SBA-15.....	53
<b>Figura 4.4</b> -	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La <sub>25</sub> SBA-15.....	54
<b>Figura 4.5</b> -	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La <sub>50</sub> SBA-15.....	54
<b>Figura 4.6</b> -	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La <sub>75</sub> SBA-15.....	55
<b>Figura 4.7</b> -	Influência da temperatura na conversão da reação de esterificação sem catalisador do ácido oléico com etanol em reator de alta pressão por 120 minutos usando uma razão molar etanol:ácido oléico de 20:1.....	62
<b>Figura 4.8</b> -	Influência da razão molar álcool:ácido oléico na conversão da reação de esterificação sem catalisador em reator de alta pressão por 120 minutos a 200 °C utilizando metanol e etanol.....	64
<b>Figura 4.9</b> -	Influência do tipo de álcool na conversão da reação de esterificação sem catalisador em reator de alta pressão por 120 minutos a 200 °C com uma razão molar entre o etanol:ácido oléico de 20:1.....	65
<b>Figura 4.10</b> -	Influência da razão Si/La dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oléico com etanol por 120 minutos a 200 °C, razão molar entre o etanol:ácido oléico de 20:1 e 3% m/m de catalisador.....	67

<b>Figura 4.11 -</b>	Influência da razão molar etanol:ácido oléico da reação de esterificação do ácido oléico com etanol utilizando o La <sub>50</sub> SBA-15 como catalisador por 120 minutos a 200 °C e 3% m/m de catalisador.....	68
<b>Figura 4.12 -</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja puro.....	70
<b>Figura 4.13 -</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do éster etílico após 6 horas da reação de transesterificação do óleo de soja a 70°C e 1% m/m do La <sub>50</sub> SBA-15.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	06
<b>Tabela 2.2</b> - Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais e gorduras animais.....	08
<b>Tabela 3.2</b> - Quantidade de reagentes utilizados na síntese do catalisador La <sub>x</sub> SBA-15 com diferentes razões Si/La.....	34
<b>Tabela 3.2</b> - Parâmetros de operação do cromatógrafo.....	43
<b>Tabela 4.1</b> - Propriedades texturais dos catalisadores.....	55
<b>Tabela 4.2</b> - Composição dos ácidos graxos do ácido oléico (VETEC).....	57
<b>Tabela 4.3</b> - Parâmetros físico-químicos do ácido oléico (VETEC).....	58
<b>Tabela 4.4</b> - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja (LIZA).....	59
<b>Tabela 4.5</b> - Parâmetros físico-químicos do óleo de soja (LIZA).....	61
<b>Tabela 4.6</b> - Comparação da conversão em ésteres metílicos e etílicos utilizando catalisadores heterogêneos na reação de esterificação.....	69
<b>Tabela 4.7</b> - Comparação da conversão em ésteres metílicos e etílicos utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AGL	Ácidos Graxos Livres
AOCS	Do inglês: <i>American Oil Chemists Society</i>
ASTM	Do inglês: <i>American Society for Testing and Materials</i>
B2	Mistura 2% em Volume de Biodiesel no Diesel
B5	Mistura 5% em Volume de Biodiesel no Diesel
B100	Biodiesel 100% puro
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joiyner-Halenda
CEN	Do francês: <i>Comité Européen de Normalisation</i>
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia Gasosa
DRX	Difração de Raios-X
EN	Norma Européia
$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Poli-(Óxido de Etileno)-Poli-(Óxido de Propileno)-Poli-(Óxido de Etileno)
ETOH	Etanol
FAME	Do inglês: <i>Fatty Acids Methyl Esters</i>
FID	Do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>
GC	Do inglês: <i>Gas Chromatography</i>
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
IA	Índice de Acidez
I.I	Índice de Iodo
IS	Índice de Saponificação
ISO	Do inglês: <i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	Do inglês: <i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	Do inglês: <i>Internacional Centre of Powder Diffracton Standarts</i>
LCL	Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
m/m	Razão Massa/Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

ppm	Parte por Milhão
p/v	Razão Peso/Volume
P123	Copolímero tribloco EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>
RANP 07/08	Resolução ANP nº7, de 19/03/2008
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
rpm	Rotação por minuto
SBA	Do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i>
TECBIO	Tecnologias Bioenergéticas Ltda
TEOS	Tetraetilortosilicato
UFC	Universidade Federal do Ceará
v/v	Razão Volume/Volume

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>03</b>
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>03</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>03</i>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1</b>	<b>Biodiesel.....</b>	<b>04</b>
<b>2.2</b>	<b>Matérias-primas.....</b>	<b>06</b>
<b>2.3</b>	<b>Processos de produção do biodiesel.....</b>	<b>09</b>
<i>2.3.1</i>	<i>Pirólise.....</i>	<i>09</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Microemulsificação.....</i>	<i>11</i>
<i>2.3.3</i>	<i>Transesterificação.....</i>	<i>12</i>
<i>2.3.4</i>	<i>Esterificação.....</i>	<i>14</i>
<i>2.3.5</i>	<i>Outros processos.....</i>	<i>15</i>
<b>2.4</b>	<b>Vantagens do uso do etanol na produção de biodiesel.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5</b>	<b>Qualidade do biodiesel.....</b>	<b>17</b>
<i>2.5.1</i>	<i>Massa específica a 20 °C.....</i>	<i>18</i>
<i>2.5.2</i>	<i>Viscosidade cinemática a 40 °C.....</i>	<i>18</i>
<i>2.5.3</i>	<i>Água.....</i>	<i>19</i>
<i>2.5.4</i>	<i>Índice de acidez.....</i>	<i>19</i>
<i>2.5.5</i>	<i>Glicerina livre e combinada.....</i>	<i>20</i>
<b>2.6</b>	<b>Cálculo do rendimento de ésteres alquílicos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H).....</b>	<b>21</b>
<b>2.7</b>	<b>Catálise.....</b>	<b>23</b>
<i>2.7.1</i>	<i>Catálise homogênea.....</i>	<i>23</i>
<i>2.7.1.1</i>	<i>Separação e purificação do biodiesel.....</i>	<i>24</i>
<i>2.7.2</i>	<i>Catálise heterogênea.....</i>	<i>27</i>
<b>2.8</b>	<b>SBA-15.....</b>	<b>27</b>
<i>2.8.1</i>	<i>SBA-15 modificada.....</i>	<i>28</i>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese da SBA-15 modificada com lantânio.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização dos catalisadores.....</b>	<b>36</b>
<i>3.2.1</i>	<i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>36</i>

3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	36
3.2.3	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K</i> .....	37
3.3	<b>Reações catalíticas e não catalíticas</b> .....	38
3.3.1	<i>Reação de esterificação</i> .....	38
3.3.2	<i>Reação de transesterificação</i> .....	40
3.4	<b>Métodos analíticos para caracterização das matérias-primas e dos ésteres alquílicos produzidos</b> .....	42
3.4.1	<i>Composição química das matérias-primas por cromatografia gasosa (CG)</i> .....	42
3.4.2	<i>Índice de acidez</i> .....	44
3.4.3	<i>Índice de iodo</i> .....	46
3.4.4	<i>Índice de saponificação</i> .....	47
3.4.5	<i>Teor de água</i> .....	47
3.4.6	<i>Massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C</i> .....	49
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS</b> .....	50
4.1	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	50
4.1.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	50
4.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	52
4.1.3	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K</i> .....	53
4.2	<b>Caracterização das matérias-primas</b> .....	56
4.2.1	<i>Ácido oléico</i> .....	56
4.2.2	<i>Óleo de soja</i> .....	59
4.3	<b>Reações de esterificação não catalíticas</b> .....	62
4.3.1	<i>Influência da temperatura da reação</i> .....	62
4.3.2	<i>Influência da razão molar entre os reagentes</i> .....	63
4.3.3	<i>Influência do tipo de álcool</i> .....	65
4.4	<b>Reações de esterificação via catálise heterogênea</b> .....	66
4.5	<b>Reação de transesterificação via catálise heterogênea</b> .....	70
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	73
5.1	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	75
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	76
	<b>ANEXO</b> .....	85

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo de óleo diesel, utilizado em ônibus, tratores, geradores elétricos entre outros, apesar de muito importante na economia industrial de um país (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007), tem impacto significativo na qualidade do meio ambiente. Tendo em vista esse aspecto, a busca por fontes alternativas de energia tem sido crescente nos últimos anos. Surge então o biodiesel, um combustível alternativo para motores a diesel, biodegradável, não tóxico e renovável (CANAKCI; GERPEN, 2001; MA; HANNA, 1999; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Normalmente produzido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos, oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador básico homogêneo, para formar monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerol como coproduto (MA; HANNA, 1999, MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). A reação de transesterificação é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres (AGL), geralmente presente nos óleos vegetais, que favorecem a reação paralela de saponificação, dificultando a separação do produto (biodiesel) da glicerina (TESSER *et al.*, 2005). Por isso a necessidade de se utilizar óleos refinados que possuem baixa quantidade de AGL. O uso desses óleos refinados não é economicamente viável, representando o maior custo da produção total do biodiesel (CARMO JR. *et al.*, 2009).

Reações de esterificação, assim como a de transesterificação, têm sido largamente aplicadas na produção de biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 2010) com a vantagem de permitir o uso de matérias-primas residuais, a não formação de sabões e a obtenção de água como coproduto (CANAKCI; GERPEN, 2001; LOTERO, 2005). A reação de esterificação para a produção de biodiesel consiste na reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) com um álcool, produzindo éster e água (RONNBACK *et al.*, 1997). A reação de esterificação é catalisada normalmente por ácidos inorgânicos homogêneos, sendo o ácido sulfúrico o mais empregado (RONNBACK *et al.*, 1997; LIU; LOTERO; GOODMIN JR., 2006).

O uso da catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta como desvantagens a impossibilidade de reutilização do catalisador e a elevada geração de efluentes e resíduos. O emprego de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel poderá solucionar os problemas ocasionado pelo meio homogêneo. Na catálise heterogênea os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultado, o produto final da reação (biodiesel) não conterá resíduo do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser mais ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador (ZABETI; DAUD; AROURA, 2009).

Catalisadores heterogêneos ácidos apresentam uma maior tolerância à água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos, e catalisam simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação (YAN *et al.*, 2009a; LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos, os óxidos metálicos têm sido bastante estudados por possuírem na sua estrutura átomos metálicos com densidade de carga positiva, que se comportam como ácidos de Lewis, e átomos de oxigênio com densidade de cargas negativas, que se comportam com ácidos de Brønsted. A aplicação destes compostos como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel apresenta problemas devido à carbonatação e sua lixiviação parcial na reação (GALVÃO *et al.*, 2011).

Uma forma de minimizar a lixiviação destes catalisadores é ancorá-los em um suporte. Alguns pesquisadores têm estudado a aplicação de peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15 como suporte catalítico, para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; CRUZ *et al.*, 2011; GALVÃO *et al.*, 2011; IGLESIAS *et al.*, 2011; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2011a; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2011b; QUINTELLA *et al.*, 2012; TROPECÊLO *et al.*, 2010). Estas peneiras moleculares apresentam alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além de uma elevada área superficial e grande volume de poros (ZHAO *et al.*, 1998a). Estas características, aliadas à sua estrutura mesoporosa ordenada, são provavelmente mais favoráveis à difusão dos reagentes e produtos (MU *et al.*, 2008). Entretanto, demonstram baixa atividade catalítica devido à não existência de sítios ativos. O lantânio, elemento da família dos lantanídeos, tem sido largamente utilizado para tal fim,

verificando-se um acréscimo na estabilidade da peneira além do aumento das suas características ácidas (LUZ JR. *et al.*, 2010; MU *et al.*, 2008; YU; ZHAI, 2008).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral estudar a aplicação da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 modificada com lantânio nas reações de transesterificação e esterificação, visando à produção de biodiesel.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos se destacam:

- a) Síntese hidrotérmica da SBA-15 contendo lantânio, variando a razão Si/La;
- b) Utilização dos catalisadores heterogêneos sintetizados na reação de transesterificação e esterificação;
- c) Caracterização físico-química dos catalisadores;
- d) Caracterização do óleo de soja e do ácido oléico utilizado nas reações de transesterificação e esterificação, respectivamente;
- e) Estudo da influência das diversas variáveis de processo (temperatura, razão molar entre os reagentes, e tipo de álcool) na conversão das reações de transesterificação e esterificação;
- f) Comparar a eficiência dos catalisadores industrialmente utilizados e o obtido neste trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se com a definição, importância e qualidade do biodiesel. Em seguida, serão apresentados as matérias-primas e as rotas de produção do biodiesel. Serão comentados também os problemas ocasionados pelo emprego da catálise homogênea básica na produção de biodiesel. E finalmente, serão apresentadas as vantagens do emprego da catálise heterogênea e o uso de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 modificadas como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel.

### 2.1 Biodiesel

Diante dos problemas ambientais causados pela utilização de produtos derivados do petróleo, pesquisadores de todo o mundo vêm trabalhando no desenvolvimento de pesquisas objetivando tornar economicamente viável a substituição destas fontes por outras renováveis, biodegradáveis e não-poluentes. A produção de biocombustíveis, tem se destacado como fonte renovável de energia, oferecendo diversas vantagens como sustentabilidade, redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa, desenvolvimento regional e social entre outros. O melhor aproveitamento da biomassa como fonte energética representa uma interessante alternativa para a geração descentralizada de energia. Surge então o biodiesel, um combustível alternativo para motores a diesel, biodegradável, não tóxico e renovável, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais.

No Brasil desde a criação da Lei nº 11.097/2005 que inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira, como combustível a ser utilizado nos motores de combustão interna com ignição por compressão, sendo esse produto inteiramente renovável e biodegradável,

autorizou-se a mistura de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel (B2), a partir de janeiro de 2005, tornando-se seu uso obrigatório em janeiro de 2008. Segundo ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), atualmente todo o óleo diesel comercializado no Brasil contém 5% em volume de biodiesel (B5) (ANP, 2011).

Quimicamente, o biodiesel é definido como monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (C14-C22) derivado de fontes renováveis enquanto que o óleo diesel é composto principalmente de hidrocarbonetos (C12-C18). Embora quimicamente diferentes o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel, além de serem totalmente miscíveis o que permite seu uso em motores a diesel puro ou em mistura, com o óleo diesel sem qualquer modificação nos motores (DEMIRBAS, 2009; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

O biodiesel apresenta várias vantagens em relação ao óleo diesel, as quais merecem destaque:

- a) O biodiesel é biodegradável, renovável e não-tóxico (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007; SHAHID; JAMAL, 2008). O biodiesel se degrada quatro vezes mais rápido do que o óleo diesel (DEMIRBAS, 2007);
- b) O biodiesel puro ou em mistura com o óleo diesel produz menos fumaça e materiais particulados (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007);
- c) O biodiesel é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos (CANAKCI; GERPEN, 2001; DEMIRBAS, 2007; DEMIRBAS, 2009; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007);
- d) O biodiesel reduz as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos aromáticos (CANAKCI; GERPEN, 2001; DEMIRBAS, 2009; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007);
- e) O biodiesel aumenta a lubricidade do motor, o qual prolonga sua vida útil (LOTERO *et al.*, 2005). A redução do teor de enxofre no óleo diesel reduz sua

lubricidade o qual pode ser corrigida pela adição de biodiesel ao óleo diesel (DEMIRBAS, 2009);

- f) O biodiesel apresenta maior índice de cetano em relação ao óleo diesel, sendo melhor a combustão do biodiesel num motor a diesel (PARENTE, 2003);
- g) O biodiesel apresenta maior ponto de fulgor em relação ao óleo diesel, o que confere maior segurança no transporte, manuseio e armazenamento (PARENTE, 2003).

## 2.2 Matérias-primas

Diversas matérias-primas têm sido utilizadas na produção de biodiesel. Entre elas estão os óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais e óleo de algas. Na Tabela 2.1 estão algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

**Tabela 2.1** – Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

<b>Óleos vegetais</b>	<b>Gorduras animais</b>	<b>Óleos e gorduras residuais</b>
Comestíveis	Sebo bovino	Óleo de Fritura
Soja	Banha de porco	Esgoto
Milho	Gordura de aves	
Coco	Óleo de peixe	
Girassol		
Algodão		
Amendoim		
Canola		

**Tabela 2.1** – Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. (Continuação).

<b>Óleos vegetais</b>	<b>Gorduras animais</b>	<b>Óleos e gorduras residuais</b>
Não-Comestíveis		
Mamona		
Pinhão-manso		

Fonte: Parente (2003).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (90 à 98%) e pequenas quantidades de mono- e diglicerídeos. Triglicerídeos são ésteres formados pela união de três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos variam no tamanho da cadeia carbônica e no número de duplas ligações (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, que nos óleos vegetais podem estar na forma livre ou esterificado (MORETTO; FETT, 1998).

Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são o esteárico, palmítico, oléico, linoléico, linolênico. Além de triglicerídeos, os óleos vegetais contêm vários componentes em menor proporção, como mono- e diglicerídeos, ácidos graxos livres (geralmente 1 à 5%), fosfolipídios, fosfatídeos, carotenóides, tocoferóis, compostos de enxofre e traços de água (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, contendo o número de insaturações maior que o de saturações, conferindo-lhes menor ponto de fusão, sendo normalmente líquidos à temperatura ambiente (REDA; CARNEIRO, 2007).

As gorduras animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo formadas predominantemente por triglicerídeos. As diferenças entre eles estão nos tipos e distribuição dos ácidos graxos. As gorduras animais são constituídas por triglicerídeos que contém o número de saturações maior do que insaturações, conferindo-lhes

maior ponto de fusão, sendo usualmente sólidas à temperatura ambiente (PARENTE, 2003; REDA; CARNEIRO, 2007).

Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos e gorduras apresentam na sua estrutura química números pares de átomos de carbono. A Tabela 2.2 apresenta os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais e nas gorduras animais.

**Tabela 2.2** – Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais e gorduras animais.

Nome usual	Nome IUPAC	Número de carbono: número de dupla ligação
Ácido Láurico	Ácido Dodecanóico	C12:0
Ácido Mirístico	Ácido Tetradecanóico	C14:0
Ácido Palmítico	Ácido Hexadecanóico	C16:0
Ácido Estearico	Ácido Octadecanóico	C18:0
Ácido Araquídico	Ácido Eicosanóico	C20:0
Ácido Behênico	Ácido Docosanóico	C22:0
Ácido Lignocérico	Ácido Tetracoisanóico	C24:0
Ácido Oléico	Ácido cis-9-Octadecenóico	C18:1
Ácido Linoléico	Ácido cis-9,cis-12-Octadecadienóico	C18:2
Ácido Linolênico	Ácido cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	C18:3
Ácido Erúico	Ácido cis-13-Docosenóico	C22:1

Fonte: Srivastava e Prasad (2000).

Os óleos e gorduras residuais resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel. Essas matérias-primas apresentam um potencial de oferta surpreendente e baixo custo (HOLANDA, 2004; PARENTE, 2003). Por possuírem na sua composição grandes

quantidades de ácidos graxos livres não podem ser processadas a partir da reação de transesterificação e sim a partir da reação de esterificação (CANAKCI; GERPEN, 2001).

As algas também podem ser matéria-prima para a produção de biodiesel. As algas podem crescer praticamente em todo ambiente onde haja sol suficiente. Algumas algas podem crescer em água salina. A principal vantagem para a utilização do óleo de alga na produção de biodiesel é o rendimento do óleo extraído da alga. O rendimento de óleo a partir da alga é 200 vezes maior do que o rendimento de uma planta de extração de óleo vegetal com o melhor desempenho. Diferentes espécies de algas produzem diferentes quantidades de óleo (DEMIRBAS, 2009).

## **2.3 Processos de produção do biodiesel**

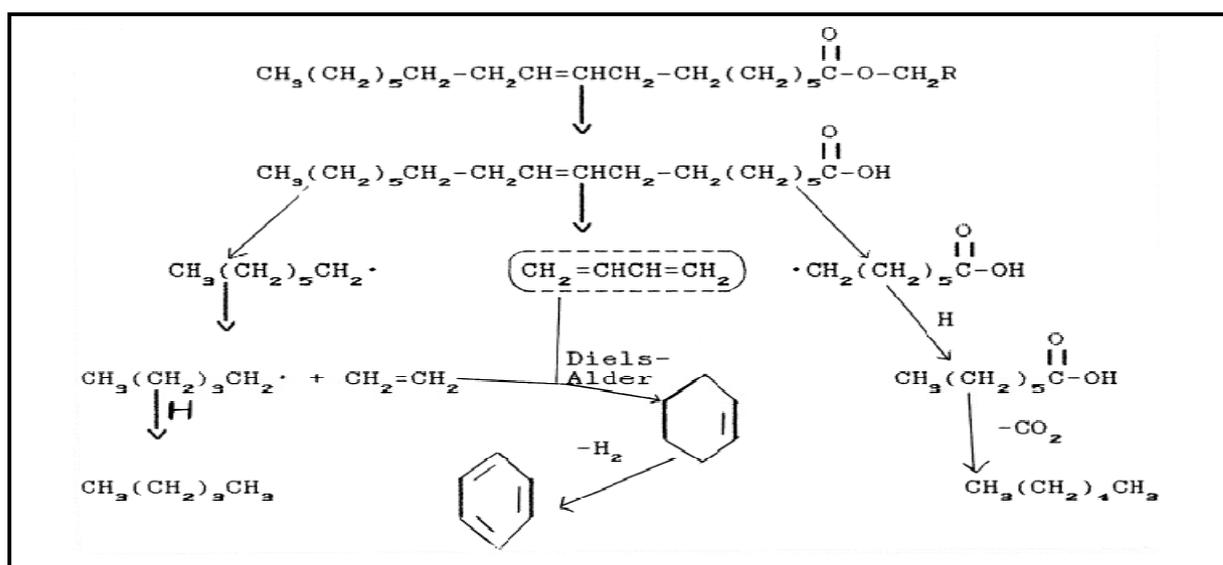
O uso de óleos vegetais como combustível alternativo tem sido utilizado desde que o inventor do motor a diesel Rudolph Diesel testou o óleo de amendoim em motores com ignição por compressão. Entretanto, o uso direto de óleos vegetais em motores a diesel causam diversos problemas, principalmente devido à sua alta viscosidade (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Por isso diversos processos foram desenvolvidos com o intuito de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, entre eles se destacam: pirólise; microemulsificação; transesterificação (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000); esterificação (RONNBACK *et al.*, 1997).

### **2.3.1 Pirólise**

Pirólise ou craqueamento térmico é a transformação química de substâncias causada pela aplicação de energia térmica na presença ou ausência de um catalisador. Desde a

Primeira Guerra Mundial muitos pesquisadores têm estudado a pirólise de óleos vegetais com o intuito de se obter produtos adequados para motores a diesel (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). A pirólise de óleos vegetais ou gorduras animais consiste na transformação, com temperaturas entre 400 a 600 °C, dos constituintes destes em vários tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A pirólise pode ser um processo meramente térmico ou termocatalítico (WILLIAMS; HORNE, 1995). Entre os produtos estão incluídos compostos da classe dos alcanos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Os produtos da pirólise química são de difícil especificação devido aos vários caminhos de reação e da variedade de produtos que podem ser obtidos. Diferentes tipos de óleos após serem decompostos termicamente apresentam grandes diferenças de composição. Na Figura 2.1 pode-se observar o mecanismo da decomposição térmica de uma molécula de triglicerídeo (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Figura 2.1 – Mecanismo da decomposição térmica do triglicerídeo.



Fonte: Srivastava e Prasad (2000).

As substâncias obtidas após a pirólise possuem quatro fases distintas: gasosa, líquido orgânico, aquosa e coque (WILLIAMS; HORNE, 1995). A fração identificada como líquido orgânico obtida da decomposição do óleo vegetal possui propriedades semelhantes ao combustível diesel (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Apesar do produto da pirólise dos óleos vegetais apresentar propriedades semelhantes ao diesel, seu emprego é limitado devido a algumas desvantagens tais como: o elevado custo do equipamento; quantidades inaceitáveis de cinzas, resíduo de carbono e ponto de fluidez; a remoção do oxigênio durante o tratamento térmico diminui as vantagens ambientais do combustível obtido (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

### ***2.3.2 Microemulsificação***

Microemulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais anfifílicos iônicos ou não-iônicos. São termodinamicamente estáveis e translúcidas. Microemulsões podem ser feitas com óleos vegetais, um éster e um dispersante (cosolvente), ou com óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem diesel de petróleo. Solvente como metanol, etanol e 1-butanol podem ser utilizados. Testes com microemulsões em motores inviabilizaram o seu uso devido à ocorrência de depósitos de carbono e combustão incompleta (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

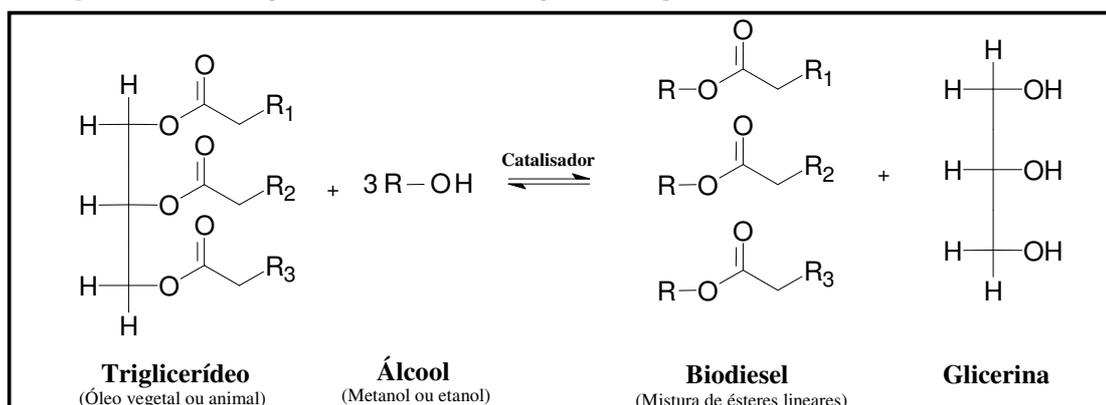
### 2.3.3 Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool para formar um éster e glicerol. Um catalisador geralmente é empregado para aumentar a taxa e o rendimento da reação. Devido à reversibilidade da reação, excesso de álcool geralmente é utilizado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. Este processo é largamente utilizado para produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Entre os alcoóis que podem ser usados na transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol. Metanol e etanol são os mais frequentemente utilizados, especialmente o metanol, que por apresentar vantagens físicas e químicas, como cadeia carbônica curta e polaridade, quando comparado com o etanol, o que faz reagir mais rapidamente com os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais (MA; HANNA, 1999). Entretanto o uso do metanol apresenta algumas desvantagens como a alta toxicidade e o fato de ser usualmente obtido a partir do petróleo.

Se metanol ou etanol forem utilizados, os processos podem então ser chamados de metanólise (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006) e etanólise (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007), respectivamente.

A reação de transesterificação de triglicerídeos produz uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes (conhecido como biodiesel) de cadeia linear e glicerol como coproduto. A Figura 2.2 representa a reação de transesterificação do triglicerídeo.

**Figura 2.2** – Reação de transesterificação do triglicerídeo.

Fonte: Autora (2012).

Diversos catalisadores têm sido empregados nessa reação, podendo ser básicos, ácidos ou enzimáticos. Os mais utilizados são os catalisadores básicos, por serem mais eficientes (MA; HANNA, 1999). Os principais catalisadores básicos homogêneos utilizados são o hidróxido de sódio ou potássio dissolvido em álcool formando um alcoóxido de sódio ou potássio e água (MARCHETTI; ERRAZU, 2008). A reação de transesterificação também pode ser catalisada por ácidos Brønsted, como o ácido sulfúrico e o ácido sulfônico. Esses catalisadores dão bons rendimentos em ésteres alquílicos, mas essas reações são lentas e requerem normalmente temperaturas acima de 100 °C e 3 horas para completar a reação (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Os catalisadores ácidos são mais indicados quando a matéria-prima apresenta grande quantidade de ácidos graxos livres e água, sendo o processo também conhecido como esterificação, que será melhor abordado na seção 2.3.4 (MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; ERRAZU, 2008). No entanto catalisadores ácidos podem catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, sendo que a utilização de catalisadores ácidos homogêneos na reação de transesterificação não é tão aplicada como o catalisador básico homogêneo (LOTTERO *et al.*, 2005; ZABETI; DAUD; AROURA, 2009). Uma das principais razões é o fato que o catalisador ácido homogêneo é 4000 vezes mais lento do que o catalisador básico homogêneo quando aplicado na reação de transesterificação (LOTTERO *et al.*, 2005). Contudo a aplicação de catalisador ácido na reação de transesterificação mantém

uma vantagem sobre o catalisador básico que é o fato de seu desempenho não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres e água presente nas matérias-primas (LOTERO *et al.*, 2005; ZABETI; DAUD; AROURA, 2009).

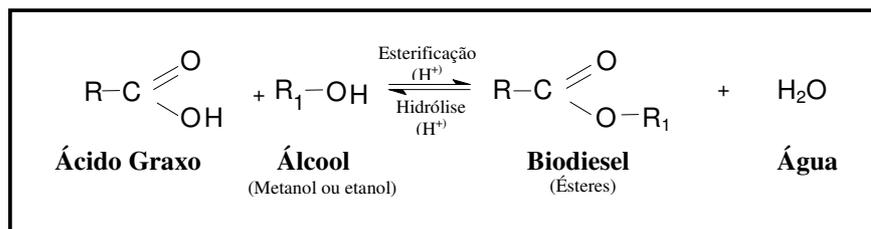
Os catalisadores enzimáticos como as lipases são capazes de efetivamente catalisar reações de transesterificação e esterificação. No entanto, o uso das lipases apresenta como desvantagem o custo de produção que é significativamente maior do que o do catalisador alcalino (MARCHETTI; ERRAZU, 2008; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Para a reação de transesterificação se completar estequiometricamente são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeo. Entretanto, devido à reversibilidade da reação, uma maior razão molar entre o álcool e o triglicerídeo é importante para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos, aumentando o rendimento da reação (MA; HANNA, 1999).

A reação de transesterificação baseia-se numa sequência de três reações reversíveis. Os triglicerídeos são convertidos em etapas em diglicerídeos, monoglicerídeos e finalmente em glicerol. Um mol de éster é liberado em cada etapa (MA; HANNA, 1999; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

#### **2.3.4 Esterificação**

Reações de esterificação, assim como a de transesterificação, também têm sido largamente aplicadas na produção de biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 2010) com a vantagem de permitir o uso de matérias-primas residuais, a não formação de sabões e a obtenção de água como coproduto (CANAKCI; GERPEN, 2001; LOTERO *et al.*, 2005). A reação de esterificação para a produção de biodiesel consiste na reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) com um álcool, produzindo éster e água (RONNBACK *et al.*, 1997). A Figura 2.3 representa a reação de esterificação empregada na produção de biodiesel.

**Figura 2.3** – Reação de esterificação.

Fonte: Autora (2012).

A reação de esterificação é catalisada normalmente por ácidos inorgânicos homogêneos, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico, sendo o ácido sulfúrico o mais empregado (RONNBACK *et al.*, 1997; LOTERO *et al.*, 2005; LIU; LOTERO; GOODWIN JR., 2006).

Para a reação de esterificação se completar estequiometricamente é necessário 1 mol de álcool para cada 1 mol de ácido graxo. Mas devido à reversibilidade da reação, a utilização de excesso estequiométrico de um dos reagentes, geralmente o álcool, aumenta significativamente o rendimento da reação.

A água formada durante a reação de esterificação prejudica a velocidade da reação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico na direção da reação inversa de hidrólise, como também por promover a desativação do catalisador ácido. Contudo, a conversão da reação pode ser favorecida pela retirada da água (co-produto da reação) assim que é formada ao longo do processo (LIU; LOTERO; GOODWIN JR., 2006).

### 2.3.5 Outros processos

Reações de transesterificação e esterificação não catalíticas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, no entanto esses processos necessitam de elevadas temperaturas

e pressões para serem completados (KUSDIANA; SAKA, 2001; PINNARAT; SAVAGE, 2010, ZABETI; DAUD; AROURA, 2009).

Kusdiana e Saka (2001; 2004) reportaram um processo de produção de biodiesel em sistema não catalítico, empregando metanol supercrítico ( $T_c = 239 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 8,09 \text{ MPa}$ ) como solvente/reagente. Eles estudaram a reação de transesterificação do óleo de canola na ausência de catalisador utilizando metanol supercrítico e não encontraram influência da quantidade de água presente no meio reacional no rendimento da reação, ou seja, o rendimento mantém-se constante quando se emprega o metanol supercrítico como solvente/reagente. Por outro lado, a presença de certa quantidade de água aumenta a formação de ésteres etílicos e a esterificação dos ácidos graxos livres acontece simultaneamente no mesmo estágio. Embora a separação dos produtos no final da reação seja altamente facilitada devido à ausência de catalisadores, o que simplifica os processos de purificação, o uso do metanol supercrítico precisa de altas temperaturas (230 a 400  $^\circ\text{C}$ ) e altas pressões (35 a 60 MPa).

Pinnarat e Savage (2010) estudaram a esterificação do ácido oléico na ausência de catalisador utilizando etanol supercrítico ( $T_c = 241 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 6,1 \text{ MPa}$ ) como solvente/reagente. Estes autores estudaram a influência da razão molar entre os reagentes, da água, do material do reator e a cinética da reação sobre altas temperaturas e pressões aplicadas na reação.

## **2.4 Vantagens do uso do etanol na produção de biodiesel**

Alcoóis de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol podem ser empregados na produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999; ENCINAR; GONZÁLEZ, RODRÍGUEZ-REINARES, 2007). Embora a utilização de diferentes alcoóis apresentem algumas diferenças em relação à cinética, o rendimento final dos ésteres permanecem mais ou menos inalterados. O etanol pode ser obtido a partir de diversas fontes vegetais, mas a cana de

açúcar é a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas (ANP, 2011). O Brasil só produz etanol a partir da cana de açúcar (ANP, 2011), ou seja, oriundo da biomassa o que torna mais vantajoso o seu uso, possibilitando a total independência dos alcoóis oriundos do petróleo (ENCINAR; GONZÁLEZ, RODRÍGUEZ-REINARES, 2007).

A produção de ésteres etílicos, em vez de ésteres metílicos, é de grande interesse, pois além de ser produzido a partir da biomassa, o átomo de carbono extra presente na molécula de etanol em relação ao metanol aumenta um pouco o poder calorífico e o índice de cetano do éster. Outra vantagem importante no uso do etanol é que os ésteres etílicos têm ponto de névoa e ponto de fluidez menor do que os ésteres metílicos. Esse fato melhora a partida a frio dos motores (ENCINAR; GONZÁLEZ, RODRÍGUEZ-REINARES, 2007).

## 2.5 Qualidade do biodiesel

Garantir a qualidade do biodiesel é essencial para se ter um produto adequado ao uso. Para isso, é necessário estabelecer padrões de qualidade, onde são fixados teores de contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, o desempenho e integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). No Brasil o controle de qualidade do biodiesel puro (B100), a ser misturado ao óleo diesel, foi editado em portaria pela ANP, através da Resolução ANP nº 7, de 19/03/2008 (RANP 07/08) que revogou a Resolução ANP nº 42, de 24/11/2004, que tornaram os critérios de avaliação mais restritivos (ANP, 2011). A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais (Biodieselbr, 2011). A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 15, de 17/07/2006 (ANP, 2011).

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel puro (B100) são definidos em dois grupos: um grupo contendo as características gerais, que também são utilizadas para o óleo diesel mineral, e outro grupo que descreve características específicas como a

composição química e a pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MITTELBAACH, 1996).

A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN). Alguns dos parâmetros de caracterização do biodiesel são descritos a seguir.

### **2.5.1 Massa específica a 20 °C**

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. No entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes. Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior densidade. Os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A RANP 07/08, estabelece uma faixa de valores de densidade entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup>.

### **2.5.2 Viscosidade cinemática a 40 °C**

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à

diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A RANP 07/08 estabelece uma faixa de valores para a viscosidade entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

### 2.5.3 Água

A presença de água no biodiesel promove a hidrólise do éster produzindo ácidos graxos livres, além de estar associada à proliferação de microrganismos e corrosão em tanques de estocagem. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deve ser monitorado durante o armazenamento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A RANP 07/08 permite uma concentração máxima de água no biodiesel de 500 mg/kg (500 ppm).

### 2.5.4 Índice de acidez

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A RANP 07/08 estabelece um limite máximo de acidez para o biodiesel de 0,5 mg KOH/g.

### ***2.5.5 Glicerina livre e combinada***

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência da reação de transesterificação e do processo de purificação. Altas concentrações de glicerina no biodiesel podem provocar alguns problemas como: formação de depósitos em linhas de combustível e válvulas; entupimentos dos bicos injetores dos motores; armazenagem, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel mineral observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MITTELBAACH, 1996; RUPPEL; HALL, 2007).

A glicerina pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina combinada. A soma da concentração entre a glicerina livre e a glicerina combinada é denominada glicerina total (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MITTELBAACH, 1996; RUPPEL; HALL, 2007).

A glicerina livre presente no biodiesel pode ser facilmente removida por etapas de lavagens aquosas (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MITTELBAACH, 1996). Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas. A presença de sabões residuais pode interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido á formação de emulsões (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A RANP 07/08 estabelece um teor máximo de glicerina livre no biodiesel de 0,02 % em massa.

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos. Logo, a glicerina combinada é um parâmetro importante que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. Dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores (LÔBO; FERREIRA;

CRUZ, 2009). A RANP 07/08 estabelece um teor máximo de glicerina combinada no biodiesel de 0,25 % em massa.

## 2.6 Cálculo do rendimento de ésteres alquílicos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

Técnicas cromatográficas têm sido o método mais utilizado para a determinação do rendimento da reação de transesterificação (cromatografia gasosa - CG; cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC). No entanto esses métodos requerem algumas vezes pré-tratamento da amostra, calibração e utilização de padrões, controle de fluxo da fase móvel e temperatura (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; SILVA, 2005).

Os ésteres metílicos e/ou etílicos produzidos a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação também podem ser monitorados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) (COSTA NETO *et al.*, 2004; GELBARD *et al.*, 1995; KNOTHE, 2000; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010; SILVA, 2005). O primeiro trabalho a utilizar RMN  $^1\text{H}$  no rendimento da reação de transesterificação foi reportado por Gelbard e seus colaboradores (1995) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Geralmente a quantificação do rendimento de biodiesel por RMN  $^1\text{H}$  utiliza equipamentos com 200, 300 ou 400 MHz (COSTA NETO *et al.*, 2004; GELBARD *et al.*, 1995; KNOTHE, 2000; SILVA, 2005). No entanto Kollar, Suarez e Nascimento (2010) realizaram um estudo sobre a utilização de RMN  $^1\text{H}$  de baixo campo (60 MHz) na quantificação do rendimento de biodiesel no meio reacional, comparando os resultados com os obtidos utilizando equipamento de campo alto (300 MHz). Kollar, Suarez e Nascimento (2010) verificaram que a utilização de equipamentos de baixo campo reproduzem resultados análogos aos de campo alto, porém com um custo mais baixo.

O cálculo da conversão dos ésteres metílicos a partir da RMN  $^1\text{H}$  se baseia na razão entre a área do sinal do singlete, que corresponde aos prótons do grupo metila ( $\text{R-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$ ) presentes somente nos ésteres metílicos produzidos, e a área do sinal do tripleto, que corresponde aos dois hidrogênios do grupo  $\text{R-CH}_2\text{-CO-}$  (em posição  $\alpha$  em relação à carbonila) presentes tanto na matéria-prima (triglicerídeo ou ácido graxo) como no éster. O resultado é multiplicado pelo fator  $2/3$ , que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênio presentes na molécula dos ésteres metílicos envolvidos no cálculo. Desta forma pretende-se igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos (GELBARD *et al.*, 1995; KNOTHE, 2000; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Na quantificação dos ésteres etílicos por RMN  $^1\text{H}$  foi proposta uma estratégia diferente da empregada para os ésteres metílicos. O cálculo da conversão dos ésteres etílicos produzidos a partir da reação de transesterificação é diferente do cálculo da conversão dos ésteres etílicos produzidos a partir da reação de esterificação. O cálculo da conversão dos ésteres etílicos obtidos a partir da reação de transesterificação se baseou na área do sinal do quarteto, que corresponde aos dois hidrogênios do grupo  $\text{R-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$  presentes somente nos ésteres etílicos, subtraindo deste a área do sinal dos duplos dubletos referentes aos quatro hidrogênios dos dois  $\text{CH}_2$  terminais da molécula de glicerol presente no triglicerídeo. A subtração destes sinais se faz necessário por haver sobreposição de um duplo dubleto indicativo de glicerídeos ainda presentes nas amostras e do quarteto indicativo da presença dos ésteres etílicos. O resultado é dividido pela área do sinal do tripleto, que corresponde aos dois hidrogênios do grupo  $\text{R-CH}_2\text{-CO-}$  (em posição  $\alpha$  em relação à carbonila) presentes tanto no triglicerídeo como no éster (COSTA NETO *et al.*, 2004; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; SILVA, 2005). O cálculo da conversão dos ésteres etílicos obtidos a partir da reação de esterificação é a mesma empregada para os ésteres etílicos obtidos via transesterificação com a diferença de não haver a necessidade de subtrair da área do sinal do quarteto a área do sinal do duplo dubleto (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

## 2.7 Catálise

A IUPAC em 1976 definiu catálise como o fenômeno em que uma quantidade pequena de um material estranho à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos numa mesma fase, a catálise é dita homogênea. Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos em fases distintas, a catálise é dita heterogênea. Na catálise heterogênea a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área disponível na interfase (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

### 2.7.1 Catálise homogênea

Na produção de biodiesel o uso de catalisadores homogêneos, embora eficazes, gera sérios problemas de contaminação tornando essencial a implementação de etapas de separação e purificação do produto, os quais aumentam o custo de produção (LOTERO *et al.*, 2005). Assim um dos principais inconvenientes do uso de catalisadores homogêneos é a separação do catalisador, e do produto da mistura reacional. Geralmente o processo de extração desses catalisadores do meio reacional inviabiliza o seu uso. Durante o processo de purificação do produto são geradas grandes quantidades de efluentes que têm que ser tratados antes de serem descartados. Esses catalisadores também não são usualmente específicos e seletivos, gerando subprodutos indesejáveis para a reação.

### 2.7.1.1 Separação e purificação do biodiesel

Apesar dos catalisadores homogêneos básicos serem bastante empregados na reação de transesterificação por apresentarem maiores conversões do óleo vegetal em ésteres metílicos em pouco tempo, este processo tem várias desvantagens: a recuperação do glicerol é difícil; o catalisador tem que ser removido do produto; resíduos do catalisador alcalino na fase éster requerem tratamento com água; a água e ácidos graxos livres presentes nos óleos interferem na reação, sendo que a água reduz a atividade do catalisador, enquanto que os ácidos graxos livres (AGL) reagem com o catalisador alcalino reduzindo o rendimento do biodiesel, além de dificultar a separação e purificação do produto. Assim o biodiesel tem que ser purificado por lavagens com água duas ou três vezes, levando a desperdício de água, tempo e energia. Processamentos “down-stream” podem causar aumento no custo do processo de 60 a 80%. A separação e purificação do biodiesel ineficazes fazem com que os motores a diesel possam apresentar vários problemas como: entupimento de filtros, coque nos injetores, depósitos de carbono e desgaste excessivo do motor entre outros (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

Após a reação de transesterificação, a glicerina que é formada é removida dos ésteres metílicos por decantação ou centrifugação, pois apresentam baixa solubilidade nestes. Entretanto, o metanol em excesso que é utilizado na reação de transesterificação tende a agir como um solubilizante da glicerina nos ésteres e podem retardar esta separação. O metanol em excesso não é removido até que o glicerol tenha sido separado dos ésteres metílicos, devido à preocupação com a inversão da reação de transesterificação. Então só após a separação do glicerol dos ésteres metílicos é que o metanol não reagido que está em excesso será removido dos ésteres metílicos (GERPEN, 2005).

Em seguida, os ésteres metílicos irão ser submetidos a uma etapa de neutralização, com o objetivo de neutralizar qualquer catalisador residual e quebrar o sabão que podem ter formado durante a reação. O ácido é adicionado aos ésteres metílicos e então os sabões presentes nos ésteres irão reagir com o ácido para formar sais solúveis em água e ácidos

graxos livres. Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água, e os ácidos graxos livres permanecem nos ésteres (GERPEN, 2005).

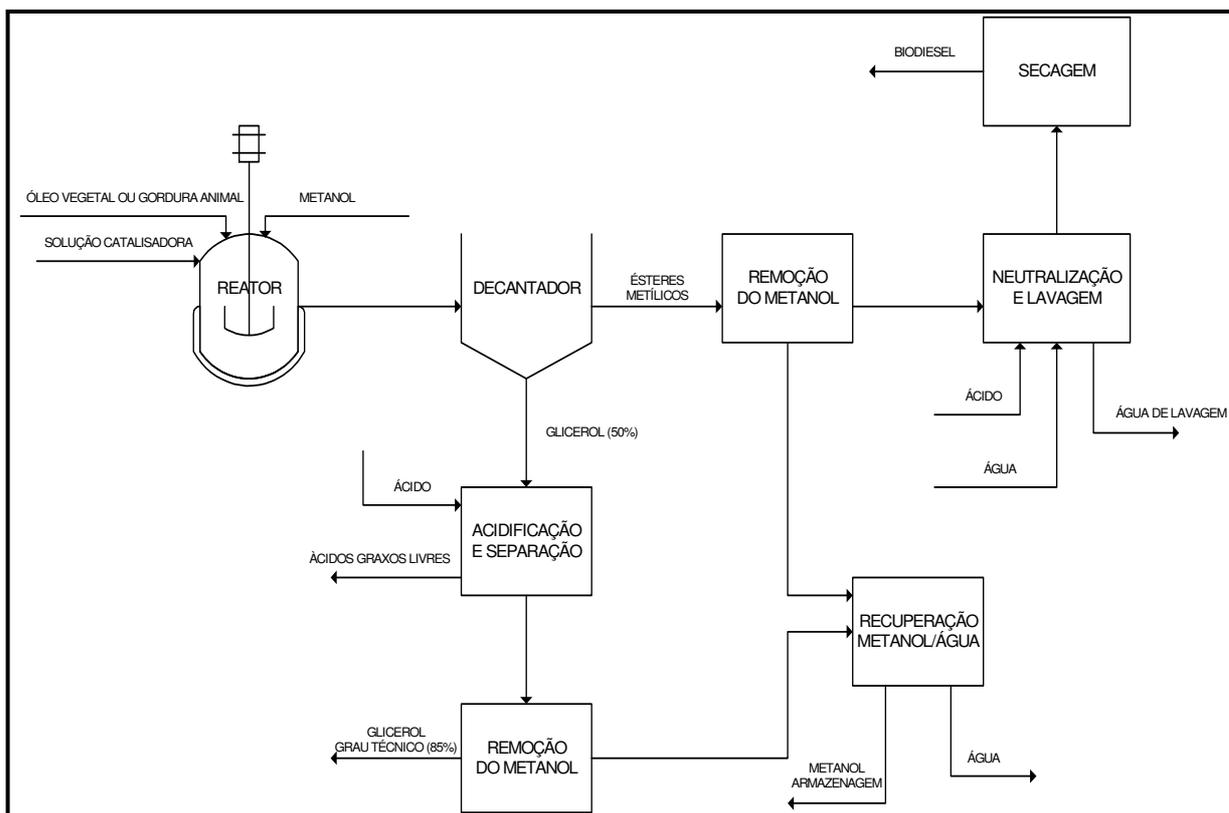
A etapa de lavagem com água destina-se a remover qualquer catalisador residual, sabão, sais, metanol ou glicerol livre do biodiesel. A etapa de neutralização é realizada antes da etapa de lavagem com água com o objetivo de minimizar a quantidade de água para lavagem, além de reduzir o potencial de formação de emulsões quando a água é adicionada ao biodiesel. Após o processo de lavagem, o biodiesel passa por um processo de secagem ou desumidificação, com o objetivo de remover a água remanescente do processo de lavagem (GERPEN, 2005).

A fase glicerina que é removida do separador (ou decantador) contém somente 50% p/p de glicerol. Esta glicerina contém ainda metanol, catalisador e sabão, e desta maneira apresenta pouco valor comercial e é de difícil descarte. A primeira etapa para melhorar a qualidade da glicerina obtida é o tratamento com ácido onde os sabões são quebrados em ácidos graxos livres e sais. Os ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol e separam formando uma fase na parte superior, onde podem ser removidos e reaproveitados. Muitos autores descrevem o processo de esterificação de ácidos graxos livres visando também à produção de ésteres metílicos (biodiesel). Os sais permanecem com o glicerol, embora, dependendo dos compostos químicos presentes, estes sais podem precipitar. Depois de acidulação e separação dos ácidos graxos livres, o metanol presente no glicerol é removido. Neste ponto, o glicerol deve ter uma pureza de 85% p/p, e geralmente é vendido como glicerol grau técnico. O processo de destilação do glicerol grau técnico pode levá-lo à pureza de até 99,5 a 99,7% p/p com a utilização de destilação à vácuo ou a utilização de resinas de troca iônica (GERPEN, 2005).

O metanol que é removido do éster metílico e/ou do glicerol tende a absorver água que pode ter entrado no processo. Esta água deve ser removida em coluna de destilação antes de o metanol retornar ao processo. Este processo pode ser tornar mais difícil se etanol ou isopropanol for utilizado como álcool transesterificante, pois esses alcoóis formam azeótropo com a água (GERPEN, 2005).

A Figura 2.4 apresenta o fluxograma esquemático do processo industrial de produção de biodiesel (GERPEN, 2005).

**Figura 2.4** – Fluxograma esquemático do processo de produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Gerpen (2005).

Outros processos estão em desenvolvimento para a separação e purificação do biodiesel como a utilização de adsorventes e membranas (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

### 2.7.2 Catálise heterogênea

Como comentado anteriormente o uso da catálise homogênea na produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens. Assim, o emprego de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel poderá solucionar os problemas ocasionados pelo uso do meio homogêneo. Na catálise heterogênea os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultado, o produto final da reação (biodiesel) não conterá resíduos do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser mais ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador (ZABETI; DAUD; AROURA, 2009).

Catalisadores heterogêneos ácidos apresentam uma maior tolerância à água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos, e catalisam simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação (YAN; SALLEY; SIMON, 2009a; LAM; LEE; MOHAMED, 2010), por isso sua aplicação na produção de biodiesel pode ser mais vantajoso.

## 2.8 SBA-15

As peneiras moleculares mesoporosas representam uma nova classe de materiais inorgânicos, primeiramente reconhecidos por cientistas da Mobil Corporation (PESQUERA *et al.*, 2004). Os materiais do tipo SBA fazem parte da família dos silicatos mesoporosos que foram desenvolvidos por ZHAO *et al.* (1998a) na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Estados Unidos, no final da década de 1990, sendo normalmente sintetizados em meio ácido e com o uso de surfactantes catiônicos, oligoméricos não-iônicos ou copolímero tribloco. Podem apresentar estrutura cúbica, como a SBA-1, SBA-6, SBA-12, SBA-14 e a SBA-16, (ANUNZIATA *et al.*, 2007; PÉREZ-PARIENTE *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2006; MENG; LU; TATSUMI, 2007) ou hexagonal, como a SBA-2, SBA-3, SBA-7, SBA-8 e a

SBA-15 (PÉREZ-PARIENTE *et al.*, 2003; ANUNZIATA *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 1998a). Dentre estes materiais a SBA-15 vem recebendo grande atenção da comunidade científica por apresentar estrutura mesoporosa com ordenação hexagonal unidirecional, interligado por microporos, com diâmetro médio de poros entre 2 e 30 nm e grande estabilidade térmica e hidrotérmica (ZHAO *et al.*, 1998a, b).

### 2.8.1 SBA-15 modificada

A peneira molecular mesoporosa, SBA-15 é considerada como um dos materiais mais promissores devido à sua área superficial elevada, grande tamanho de poros e alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Sabe-se que a sílica pura SBA-15 é inerte em reações catalíticas devido à ausência de heteroátomos que proporcionem a presença de sítios ativos. Muitos cientistas têm incorporado vários tipos de átomos na estrutura ou os dispersados sobre a superfície de materiais silicatos como metal ou óxido metálico, o qual tem introduzido sítios catalíticos dentro de materiais mesoporosos (MU *et al.*, 2008).

Elementos da família dos lantanídeos também chamados de terras raras têm sido largamente utilizados na catálise. Os lantanídeos participam da estabilização do suporte contra a sinterização térmica e melhoram o desempenho dos catalisadores além de reduzir a energia de ativação das reações (MU *et al.*, 2008).

Como mencionado anteriormente, a estrutura mesoporosa e o grande tamanho de poros da SBA-15 são provavelmente mais favoráveis para a difusão dos reagentes e produtos. Assim, SBA-15 contendo lantanídeos deve ser considerada como um bom catalisador para algumas reações catalíticas (MU *et al.*, 2008).

Existem basicamente dois métodos para a incorporação de heteroátomos na estrutura dos materiais mesoporosos: pós-síntese (impregnação e ancoragem) e síntese direta (ou co-condensação). Os métodos pós-síntese podem levar à formação de espécies metálicas

na superfície externa da peneira molecular provocando o bloqueio dos seus poros afetando assim a atividade catalítica do material. Assim, é importante utilizar métodos eficazes para sintetizar materiais com metais ou óxidos metálicos bem dispersos como os métodos de síntese direta. Na síntese direta, a fonte metálica é adicionada ao sistema de síntese junto com a fonte de sílica. Este método possibilita a incorporação do metal na estrutura da peneira molecular, e a formação de sítios ativos no interior dos mesoporos, evitando assim a perda da capacidade de peneiramento molecular (MU *et al.*, 2008).

Quintella (2009) incorporou lantânio por síntese direta na estrutura da SBA-15 sintetizada pelo método hidrotérmico. De acordo com Quintella (2009) quando o silício é substituído pelo cátion trivalente ( $\text{La}^{3+}$ ) na parede da sílica mesoporosa, a estrutura é carregada negativamente podendo ser compensada com um próton, de forma que o sólido apresentará grupos ácidos, permitindo a aplicação destes materiais em catálises ácida. Quintella (2009) sintetizou a SBA-15 contendo lantânio em diferentes razões molares Si/La (Si/La = 25, 50, 75 e 100), determinando a acidez dos catalisadores através do método de adsorção de uma base seguida da dessorção, onde a base escolhida foi a n-butilamina. A adsorção de n-butilamina pelos catalisadores permite diferenciar os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis. Quintella (2009) concluiu, a partir dos resultados da adsorção e dessorção de n-butilamina, que a amostra de La-SBA-15 com razão Si/La = 50 apresentou a maior densidade de sítios ácidos de Brönsted e Lewis, evidenciando que esta razão é a melhor para incorporação de lantânio na estrutura da sílica.

Alguns pesquisadores têm estudado a aplicação de peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15 como suporte catalítico, para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; BRAHMKHATRI; PATEL, 2011; CRUZ *et al.*, 2011; GALVÃO *et al.*, 2011; IGLESIAS *et al.*, 2011; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2011a; JIMÉNEZ-MORALES *et al.*, 2011b; QUINTELLA *et al.*, 2012; TROPECÊLO *et al.*, 2010).

Albuquerque *et al.* (2008) estudaram as propriedades catalítica do óxido de cálcio suportados em sílica mesoporosa SBA-15 no processo de transesterificação do óleo de mamona e girassol com metanol. Nas reações foram utilizadas razão molar entre o metanol e

o óleo de 12:1, temperatura 60 °C e velocidade de agitação de 1000 rpm. As melhores conversões encontradas foram com o uso do catalisador com 14 % de óxido de cálcio impregnado sobre a SBA-15. Para as reações como o óleo de mamona encontrou-se conversão de 65,7 % com 1 hora de reação e para o óleo de girassol 95 % com 5 horas de reação.

Tropecêlo *et al.* (2010) estudaram a aplicação de diversos heteropoliácidos incorporados na SBA-15 com catalisador heterogêneo na reação de esterificação de ácido graxos com metanol. Os melhores resultados foram obtidos na reação de esterificação do ácido palmítico utilizando o catalisador PW-SBA-15 onde se obteve conversões de 92 %. Na reação foi utilizada razão molar entre o álcool e o ácido graxo de 95:1, temperatura 60 °C por 6 horas.

Iglesias *et al.* (2011) estudaram a aplicação da SBA-15 incorporado com zircônia na reação de transesterificação do óleo de palma bruto com metanol. Nas reações foram utilizadas razão molar entre o metanol e o óleo de 30:1, temperatura 200 °C por 3 horas.

Jiménez-Morales *et al.* (2011a) estudaram a aplicação da SBA-15 dopada com alumínio como catalisador ácido na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. Nas reações foram utilizadas razão molar entre o metanol e o óleo de 12:1, temperatura 200 °C, 5 % p/p de catalisador em relação à massa de óleo, velocidade de agitação de 600 rpm por 6 horas. As melhores conversões encontradas foram com o uso do catalisador com 20 % de alumínio impregnado sobre a SBA-15 obtendo-se uma conversão de 82 %.

Jiménez-Morales *et al.* (2011b) estudaram a reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol empregando o SBA-15 suportada com o ácido Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalisador heterogêneo. Nas reações foram utilizadas razão molar entre o metanol e o óleo de 12:1, temperatura 200 °C e 4 % p/p de catalisador em relação à massa de óleo por 6 horas obtendo-se uma conversão de 74,3 %. Jiménez-Morales *et al.* (2011b) também estudaram a influência da presença de ácidos graxos livres no óleo na atividade do catalisador.

Cruz *et al.* (2011) estudaram a aplicação da SBA-15 e a SBA-16 suportados com platina e níquel como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de canola com metanol via catálise ácida. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização da SBA-15 com Níquel obtendo-se uma conversão de 82 %. Na reação foi utilizada razão molar entre o metanol e o ácido graxo de 6:1, temperatura 60 °C por 4 horas.

Galvão *et al.* (2011) estudaram a aplicação do iodeto de potássio suportado na SBA-15 como catalisador básico na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. O melhor resultado foi obtido com a utilização da SBA-15 com 2 % p/p KI obtendo-se uma conversão de 73,7 %. Na reação foi utilizada razão molar entre o metanol e o óleo de 15:1, temperatura 60 °C por 8 horas.

Brahmkhatri e Patel (2011) estudaram a aplicação do ácido 12-tungstosfórico ancorado na SBA-15 como um eficiente catalisador na reação de esterificação do ácido oléico com metanol. Na reação foi utilizada razão molar entre o metanol e o ácido oléico de 40:1, temperatura 40 °C por 4 horas, obtendo-se uma conversão de 90 %.

Quintella *et al.* (2012) estudaram a aplicação da SBA-15 modificada com lantânio como catalisador ácido na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. O melhor resultado foi obtido com a utilização da SBA-15 com a razão molar Si/La = 50 obtendo-se uma conversão de 80 %. Na reação foi utilizada razão molar entre o etanol e o óleo de 20:1, temperatura 70 °C por 6 horas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) e no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA/UFC). Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores, os métodos analíticos para caracterização das matérias-primas e acompanhamento das reações de esterificação e transesterificação. Serão descritos também os procedimentos experimentais empregados nas reações de esterificação e transesterificação.

#### 3.1 Síntese da SBA-15 modificada com lantânio

A SBA-15 modificada com lantânio foi sintetizada pelo método hidrotérmico segundo Quintella (2009) por síntese direta. Utilizou-se o copolímero tribloco Plurônico P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), ácido clorídrico PA, tetraetilortosilicato (TEOS) todos da Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, EUA), água destilada e cloreto de lantânio heptahidratado da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) na seguinte composição molar:

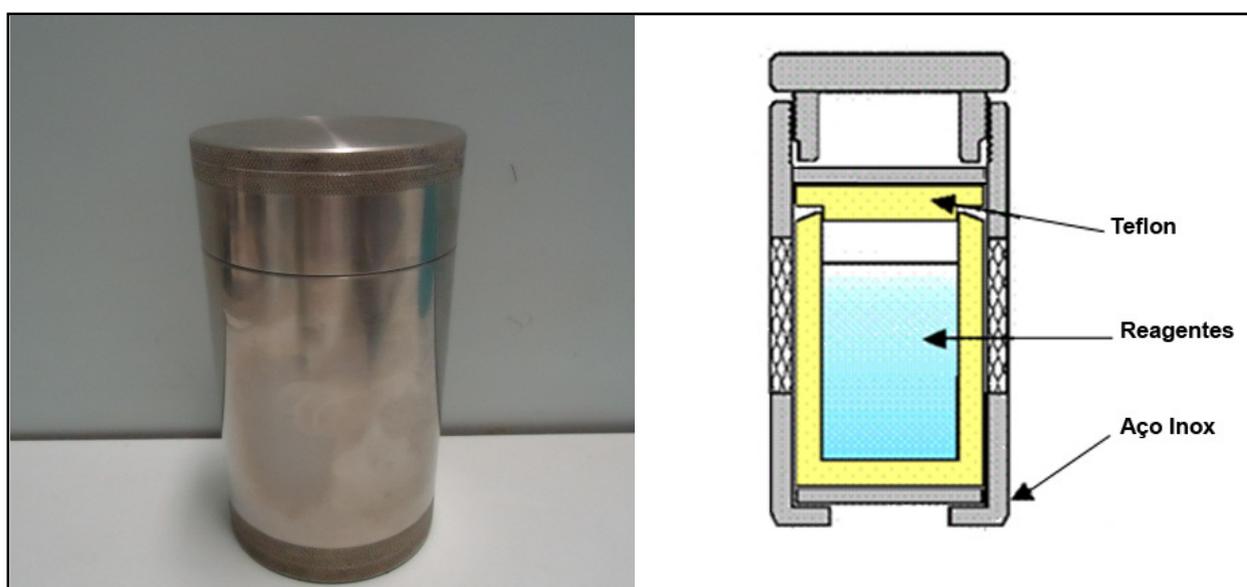


onde:  $X = \text{Si/La}$ .

Iniciou-se a síntese dos catalisadores com a dissolução do direcionador estrutural, P123, em ácido clorídrico 37 % p/p e água destilada. Em seguida, a fonte de sílica, TEOS, e a quantidade de cloreto de lantânio heptahidratado (ver Tabela 3.1) necessária para obter a razão molar Si/La desejada, previamente dissolvidos, foram adicionados ao P123 e à solução de ácido clorídrico. A mistura resultante permaneceu sob agitação durante 22 horas a temperatura de 60 °C.

O gel formado foi transferido para um frasco de teflon e posteriormente colocado numa autoclave (Figura 3.1) para ser submetido a um tratamento térmico, em estufa, por 48 horas a 100 °C. Após as 48 horas, o material obtido foi resfriado à temperatura ambiente. Em seguida foi filtrado a vácuo e lavado com uma solução 2 % v/v de ácido clorídrico em etanol, para auxiliar na remoção do direcionador orgânico, o P123. A secagem do material foi realizado em estufa a 60 °C por 6 horas.

**Figura 3.1** – Fotos da autoclave utilizada na síntese dos materiais.



Fonte: Autora (2012).

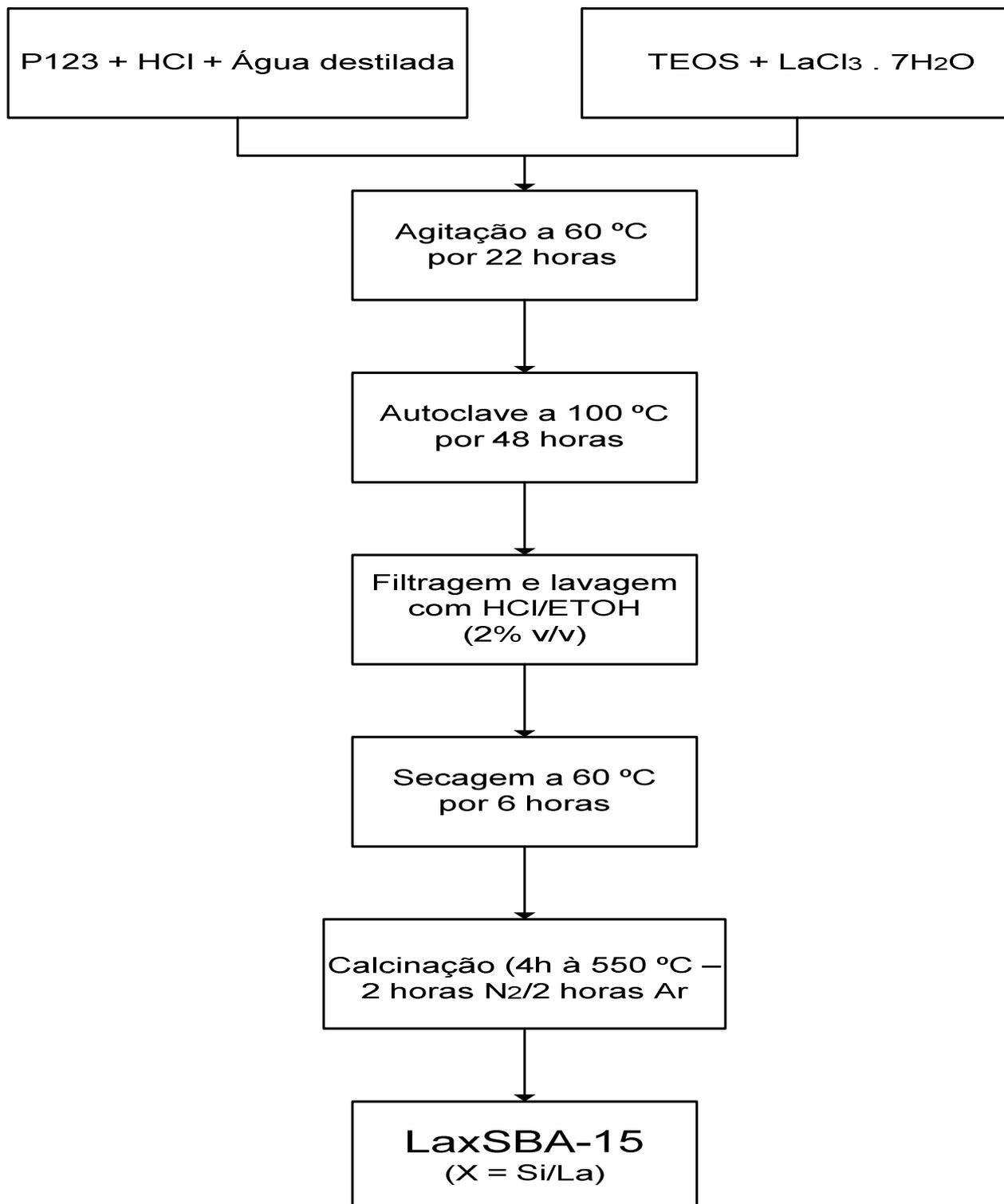
Após secagem, o material foi calcinado para a remoção total do direcionador orgânico dos poros do catalisador. O procedimento de calcinação do catalisador foi realizado de acordo com Luz Jr. (2010) e ocorreu em duas etapas: na primeira etapa o catalisador foi aquecido em um forno mufla a 550 °C sob uma razão de aquecimento de 3 °C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio por 2 horas; na segunda etapa trocou-se o fluxo de nitrogênio por ar nas mesmas condições, para oxidação do direcionador orgânico remanescente.

Na Tabela 3.1 estão as quantidades de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

**Tabela 3.1** – Quantidade de reagentes utilizados na síntese do catalisador  $\text{La}_x\text{SBA-15}$  com diferentes razões Si/La.

Si/La	P123 (g)	TEOS (mL)	H <sub>2</sub> O (g)	HCl (mL)	LaCl <sub>3</sub> .7 H <sub>2</sub> O (g)
25	4,000	10,3	138,000	10,3	0,6863
50	4,000	10,3	138,000	10,3	0,3342
75	4,000	10,3	138,000	10,3	0,2290

As amostras provenientes desta síntese foram nomeadas como  $\text{La}_x\text{SBA-15}$ , onde X representa a razão molar Si/La utilizada. Um fluxograma geral do procedimento de síntese é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma geral da síntese do catalisador  $\text{La}_x\text{SBA-15}$ .

Fonte: Autora (2012).

Para a síntese da SBA-15 utilizou-se o mesmo procedimento e a mesma quantidade de reagentes, com a diferença de não adicionar junto com a fonte de sílica, TEOS, o sal precursor de lantânio.

## 3.2 Caracterização dos catalisadores

### 3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

O catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 foi analisado por difração de raios-X (DRX) com o objetivo de verificar a estrutura mesoporosa hexagonal proposto por ZHAO *et al.* (1998) para a peneira molecular SBA-15.

Os difratogramas de raios-X foram realizados utilizando-se radiação de K $\alpha$  de Cu, com tensão acelerada 40 KV e corrente de 40 mA, com varredura de 0,5° a 10° para 2 $\theta$ , com velocidade de varredura de 2°/min, realizados em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu. Para as amostras contendo óxidos ou hidróxido de lantânio depositado, os DRX foram realizados numa faixa angular de 10 a 80°.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da SBA-15 e dos catalisadores La<sub>25</sub>SBA-15, La<sub>50</sub>SBA-15 e La<sub>75</sub>SBA-15 foram realizadas com o intuito de observar a sua morfologia, utilizou-se o equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. Antes das análises, as amostras foram aderidas ao porta-amostra por meio de uma fina fita de carbono. As análises foram realizadas com ampliações de 5000 vezes.

### 3.2.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As características texturais dos catalisadores foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas através do equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). Seu princípio de funcionamento baseia-se no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

A área superficial específica dos catalisadores foi calculada através da Equação de BET, proposta por Brunauer, Emmet e Teller em 1938 (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938). O diâmetro médio de poros dos materiais sintetizados foi obtido pela isoterma de dessorção do N<sub>2</sub> através do volume dessorvido do gás em função da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) propostos por BJH (BRUNAUER, 1945). A determinação do volume total de poros foi realizada a partir do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida no experimento com N<sub>2</sub> (p/p<sup>0</sup> ≈ 1). Utilizando o número de moles adsorvidos nesta pressão relativa (n) e aplicando a Equação 3.1.

$$V_p = n \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (3.1)$$

onde:  $M$  é a massa molar do nitrogênio (28,09 g/mol) e  $\rho$  é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g/cm<sup>3</sup>).

### 3.3 Reações catalíticas e não catalíticas

#### 3.3.1 Reações de esterificação

Em todas as reações de esterificações (catalisadas ou não), os reagentes utilizados foram: ácido oléico PA da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) como fonte de ácido graxo; metanol PA da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e etanol PA da Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA), todos com pureza de 99,8 %. Para as reações catalíticas de esterificação, utilizou-se, como catalisador,  $\text{La}_x\text{SBA-15}$  com razões molares Si/La de 25, 50 e 75.

Para a realização das reações de esterificação utilizou-se um reator de bancada da marca Parr modelo 4560 com volume nominal de 450 mL. O reator Parr permite realizar reações em temperaturas de até 350 °C e pressões de até 3000 psi (20,68 MPa). O reator possui um sistema de agitação magnética com eixos; controlador de temperatura (Parr modelo 4848); válvulas para entrada de gás, alívio de pressão e coleta de amostra, sendo dotado de um sistema de aquecimento externo através de uma manta aquecedora.

**Figura 3.3** – Reator Parr utilizado nas reações de esterificação.



Fonte: PARRINST (2011).

Quanto à razão molar dos reagentes (álcool:ácido graxo), vale ressaltar que a reação de esterificação possui razão estequiométrica de 1:1 e que muitos trabalhos utilizam excesso de álcool para deslocar o equilíbrio químico. Assim, as razões molares entre o álcool e o ácido graxo avaliadas neste trabalho foram 1:1, 3:1, 10:1 e 20:1. Quanto ao tempo de reação, fixou-se em 120 minutos.

Para as reações de esterificação não catalíticas estudamos condições de reação variando as temperaturas entre 100 e 200 °C. No reator foram adicionados o ácido oléico e o álcool respeitando a razão molar entre o álcool e o ácido oléico estudada. O reator foi então fechado e aquecido na temperatura desejada (100, 130, 150, 175 e 200 °C) durante 120 minutos. Depois o produto da reação foi analisado quanto ao índice de acidez.

Para as reações de esterificação catalíticas, ativou-se primeiramente o catalisador a 800 °C, sob fluxo de nitrogênio, durante 1 hora. No reator foram adicionados o ácido oléico previamente aquecido, o catalisador e o álcool. Da mesma maneira que as reações não catalíticas, respeitou-se a razão molar entre o álcool e o ácido oléico estudada. O reator foi então fechado e aquecido a temperatura 200 °C por 120 minutos. Foi utilizado 3 % m/m de catalisador em relação à massa do ácido oléico. Ao final da reação, separou-se o catalisador por filtração e analisou-se o produto da reação quanto ao índice de acidez.

A conversão do ácido oléico em ésteres foi obtida através da Equação 3.2 (KIM *et al.*, 2004; MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{IA_0 - IA_f}{IA_0} \times 100 \quad (3.2)$$

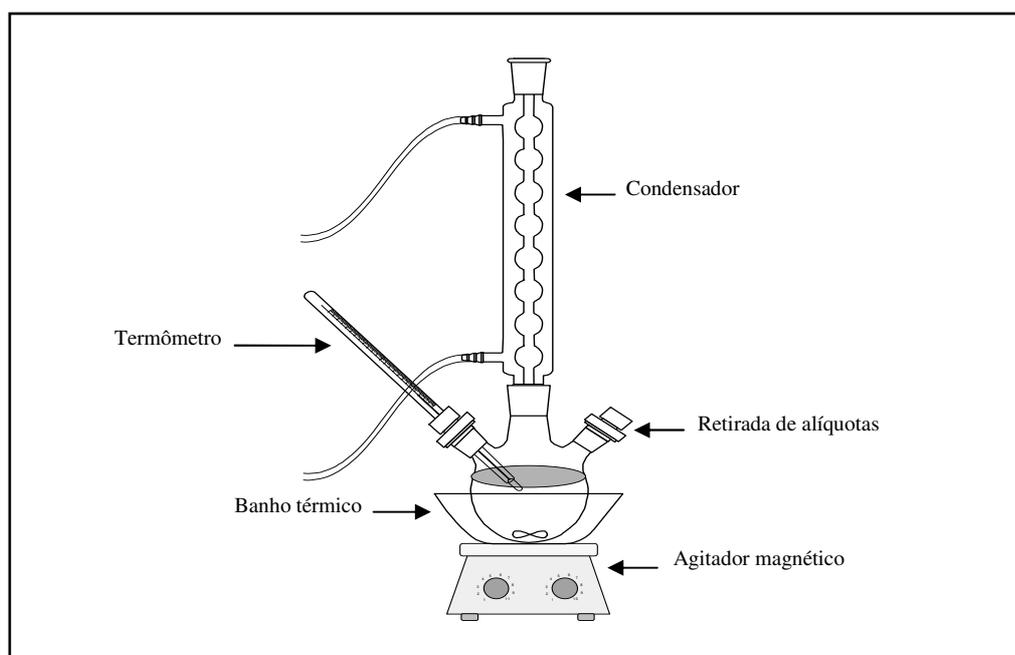
onde:  $IA_0$  é o índice de acidez do meio reacional no tempo zero (mg KOH/g) e  $IA_f$  é o índice de acidez do meio reacional em um tempo t da reação (mg KOH/g).

### 3.3.2 Reações de transesterificação

Em todas as reações de transesterificação os reagentes utilizados foram: óleo de soja refinado na marca LIZA (São Paulo, Brasil), como fonte de triglicerídeos; etanol PA da J.T. Baker (Cidade do México, México), com pureza de 99,6%, como álcool transesterificante e  $\text{La}_x\text{SBA-15}$  com razão molar Si/La igual a 50 como catalisador heterogêneo.

Para a realização da reação de transesterificação montou-se um sistema reacional constituído por um balão de fundo redondo de 100 mL com 4 entradas imerso num banho de glicerina onde foram acoplados: um termômetro, um condensador, uma linha de fluxo de nitrogênio e a última entrada do balão foi utilizada para introduzir o catalisador e retirar alíquotas para acompanhamento da reação. A agitação de 1000 rpm e o aquecimento à 70°C foram mantidos através do uso de um agitador magnético com controle de temperatura (Figura 3.4).

**Figura 3.4** – Esquema do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação.



Fonte: Autora (2012).

Antes de iniciar a reação, o catalisador foi ativado a 800 °C, sob fluxo de nitrogênio, durante 1 hora. No reator foram adicionados 30,3 g de óleo de soja comercial juntamente com álcool etílico. A razão molar utilizada de etanol e óleo foi de 20:1. A reação foi conduzida sob atmosfera inerte e agitação de 1000 rpm. Quando a mistura óleo e etanol atingiu 70 °C o catalisador foi inserido. Foi utilizada 1 % m/m de catalisador em relação à massa de óleo. Amostras foram retiradas após 6 horas de reação e o catalisador foi extraído da mistura por filtração. Para melhorar a separação de fases, diclorometano foi adicionado ao meio e posteriormente removido da mistura através de vaporização a 100 °C.

A conversão de ésteres etílicos foi avaliada através da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) (COSTA NETO *et al.*, 2004; KNOTHE, 2000) utilizando o equipamento Varian EM-360 do Grupo de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC) com frequência de 60 MHz e CDCl<sub>3</sub> como solvente. A técnica de RMN <sup>1</sup>H baseia-se na determinação de três grupos dos sinais: (A<sub>1</sub>) representa a área do sinal do quarteto no espectro de RMN <sup>1</sup>H entre 4,20-4,25 ppm associada com os dois hidrogênios do grupo -O-CH<sub>2</sub>- presentes apenas nos ésteres etílicos produzidos; (A<sub>2</sub>) representa a área relativa ao sinal dos duplos dubletos entre 4,20-4,50 ppm associado com os quatro hidrogênios dos dois CH<sub>2</sub> terminais da molécula de glicerol presente no óleo; (A<sub>3</sub>) representa a área relativa ao sinal do tripleto no espectro de RMN <sup>1</sup>H entre 2,40-2,50 ppm associada com os dois hidrogênios do grupo R-CH<sub>2</sub>-CO (em posição α em relação à carbonila) presentes em mono, di- e triglicerídeos tanto do óleo vegetal como do éster (SILVA, 2005).

A conversão do óleo de soja em ésteres etílicos foi obtida através da técnica de RMN <sup>1</sup>H utilizando a Equação 3.3.

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{(A_1 - A_2)}{A_3} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.4 Métodos analíticos para caracterização das matérias-primas e dos ésteres metílicos e etílicos produzidos

Para caracterização da matéria-prima e dos ésteres metílicos e etílicos produzidos utilizou-se vários métodos analíticos. Os principais métodos utilizados estão descritos na norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), na norma da *American Oil Chemists Society* (A.O.C.S.) e na norma *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

#### 3.4.1 Composição química das matérias-primas por cromatografia gasosa (CG)

A metodologia para a determinação da composição dos ácidos graxos das matérias-primas (ácido oléico e óleo de soja) consiste em promover a esterificação da amostra, seguida da quantificação dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa. Essa metodologia foi realizada segundo o procedimento 056/IV do Instituto Adolfo Lutz (Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz 056, Capítulo 4).

O procedimento consistiu em pesar aproximadamente 100 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa. Em seguida, adicionou-se no tubo 3 mL de n-hexano grau cromatográfico para solubilizar a amostra e 4 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L. Fechou-se bem o tubo e o aqueceu em banho de água com temperatura entre 65 – 70 °C por 5 minutos ou até a solução ficar transparente. Esfriou-se o tubo sob água corrente. Adicionou-se ao tubo 5 mL da solução esterificante (pesou-se 10 g de NH<sub>4</sub>Cl e adicionou-se 300 mL de metanol seguido de 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, adicionado em pequenas proporções com agitação), fechou e agitou por 30 segundos. Aqueceu-se em banho de água com temperatura entre 65 – 70 °C por 5 minutos. Esfriou-se o tubo sob água corrente o mais rápido possível. Adicionou ao tubo 4 mL de solução saturada de NaCl e agitou vigorosamente por 30 segundos em agitador do tipo vortex. Adicionou-se mais 3 mL de n-hexano grau

cromatográfico e agitou vigorosamente por 30 segundos em agitador do tipo vortex. Deixou o tubo em repouso (por aproximadamente 30 minutos) para separação das fases, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Retirou uma alíquota da fase superior para a análise por cromatografia gasosa. Analisou-se os ésteres metílicos o mais rápido possível, para evitar perdas dos reagentes mais voláteis.

O perfil cromatográfico foi obtido no cromatógrafo a gás Thermo modelo Focus GC acoplado com um detector de ionização de chama FID e a um integrador (Laboratório Labcaju do NUTEC). As dimensões da coluna capilar CARBOWAX – 20M foram: 35 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme liquido. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Parâmetros de operação do cromatógrafo.

Parâmetro	Valor
Fluxo da Coluna	1,0 mL/min
Temperatura do Detector	280 °C
Temperatura do Injetor	250 °C
Temperatura Inicial do Forno	70 °C
Temperatura Final do Forno	70 – 240 °C (5 °C/min); 240 °C – 10 min
Fluxo do Split	50 mL/min
Gás de Arraste	Nitrogênio
Volume Injetado	2,0 µL

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com um padrão cromatográfico de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (mistura de F.A.M.E. com composição de C8-C24 da marca Supelco). O cálculo dos teores de cada substância foi realizado correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma de acordo com a Equação 3.4.

$$\% \text{ÁcidoGraxo} = \frac{\text{ÁreaPico}_{\text{Substância}}}{\text{ÁreaTotal}} \times 100 \quad (3.4)$$

A massa molar do ácido graxo (Ácido oléico VETEC) foi obtida calculando apenas a massa molar média dos ésteres metílicos de acordo com a composição percentual de cada éster (Equação 3.5).

$$\overline{MM}_{\text{ÉsteresMetílicos}} = \sum x_i \times MM_i \quad (3.5)$$

onde:  $X_i$  é a composição percentual do éster metílico  $i$ ;  $MM_i$  é a massa molar do éster metílico  $i$ .

A massa molar do óleo de vegetal (óleo de soja) foi obtida calculando primeiro a massa molar média dos ésteres metílicos de acordo com a Equação 3.5, depois multiplicando-se a massa molar média dos ésteres metílicos por 3 de acordo com a Equação 3.6. Um fator três aparece nesta equação uma vez que cada molécula de triglicerídeo produz três moléculas de éster metílico (ALCANTARA *et al.*, 2000).

$$MM_{\text{ÓleoVegetal}} = 3 \times \overline{MM}_{\text{ÉsteresMetílicos}} \quad (3.6)$$

### 3.4.2 Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez (IA) e a porcentagem de ácidos graxos livres presentes nas amostras utilizou-se as metodologias da *American Oil Chemists Society* (A.O.C.S.) métodos oficiais Cd 3d-63 e Ca 5a-40, respectivamente. Neste trabalho foram utilizadas as respectivas normas com as modificações sugeridas por Moreto e Fett (1998).

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 grama de amostra e é expresso em termos do número de miligramas de hidróxido de potássio por grama (mg KOH/g). A acidez de uma amostra também pode ser

calculada em termos de porcentagem de ácidos graxos livres (% AGL), supondo-se que o peso molecular médio desses ácidos graxos seja equivalente ao do ácido oléico. Esse método determina a porcentagem de ácidos graxos livres expressos em termos de ácido oléico (MORETO; FETT, 1998).

O procedimento consistiu em pesar entre 2 a 10 g da amostra (de acordo com a acidez da amostra) em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 50 mL de álcool etílico 95 %, previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L (ou 0,1N), usando 2 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína a 1 % como indicador. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L padronizada até o surgimento de uma coloração levemente róseo que persistiu pelo menos por 15 segundos.

Para o acompanhamento das reações de esterificação do ácido oléico utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio de 0,25 mol/L, devido à elevada acidez da mistura reacional.

O índice de acidez foi calculado de acordo com a Equação 3.7 e a porcentagem de ácidos graxos livres foi calculada de acordo com as Equações 3.8 ou Equação 3.9.

$$IA(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{V \times f \times C \times 56,11}{M} \quad (3.7)$$

$$AGL(\%) = \frac{V \times f \times C \times 28,2}{M} \quad (3.8)$$

$$AGL(\%) = 0,503 \times IA \quad (3.9)$$

onde: *IA* é o índice de acidez da amostra expresso em mg KOH/g; *AGL* é a porcentagem de ácidos graxos livres expressos em termos de ácido oléico; *V* é o volume gasto de hidróxido de sódio na titulação da amostra (mL); *f* é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio; *C* é a concentração da solução de hidróxido de sódio, em mol/L; *56,11* é a massa molar do hidróxido de potássio; *M* é a massa da amostra (g).

### 3.4.3 Índice de iodo

O índice de iodo (I.I) foi determinado de acordo com a norma europeia EN 14111. O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por 100 g de amostra ( $\text{g I}_2/100\text{g}$ ).

O procedimento consistiu em pesar entre 0,13 e 0,15 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL com tampa. Dissolveu-se a amostra com 20 mL de uma mistura de igual volume dos solventes ácido acético glacial e ciclohexano (devido à toxicidade, o tetracloreto de carbono esta sendo substituído por ciclohexano) e adicionou-se 25 mL da solução de Wijs<sup>1</sup>. Tampou-se e agitou-se levemente o erlenmeyer. Deixou em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 1 hora. Preparou-se um branco nas mesmas condições e procedeu-se simultaneamente com a amostra. Após 1 hora de repouso adicionou-se 20 mL da solução aquosa de iodeto de potássio 10 % (p/v) e 100 mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada até o desaparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se algumas gotas de solução indicadora de amido 1 % e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul.

O índice de iodo foi calculado de acordo com a Equação 3.10.

$$I.I(\text{gI}_2 / 100\text{g}) = \frac{(V - V_B) \times C \times 12,69}{M} \quad (3.10)$$

onde: V é o volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da amostra (mL);  $V_B$  é o volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação com o branco (mL); C é concentração exata, em mols por litro, da solução padronizada de tiosulfato de sódio; M é a massa da amostra (g).

---

<sup>1</sup> Solução de Wijs é uma solução comercial de iodo e cloro em ácido acético glacial e tetracloreto de carbono.

### 3.4.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) foi determinado segundo o método descrito por Moreto e Fett (1998). O índice de saponificação é o número de miligramas de KOH necessário para saponificar de 1 grama de óleo, e é expresso em termos do número de miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra (mg KOH/g).

O procedimento consistiu em pesar entre 2,0 e 2,5 g da amostra. Adicionou-se a amostra 25 mL de uma solução de KOH 0,5 mol/L. Preparou-se um branco nas mesmas condições e procedeu-se simultaneamente com a amostra. Colocou-o sob refluxo e aquecimento por 2 horas (ou até saponificação completa da amostra), de forma a garantir que amostra tenha sido saponificada. Retirou-o do refluxo, adicionou 2 gotas de fenolftaleína e titulou a quente com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L padronizada. O ponto final da titulação corresponde ao desaparecimento da coloração rósea.

O índice de saponificação foi calculado de acordo com a Equação 3.11.

$$IS(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{(V_B - V) \times f \times 28,05}{M} \quad (3.11)$$

onde:  $V_B$  é o volume gasto de ácido clorídrico na titulação com o branco (mL);  $V$  é o volume gasto de ácido clorídrico na titulação da amostra (mL);  $f$  é o fator de correção da solução titulante; 28,05 é a massa molar do KOH multiplicada pela concentração da solução titulante (0,5 mol/L);  $M$  é a massa da amostra (g).

### 3.4.5 Teor de água

A quantidade de água presente nas amostras foi determinada pelo método de Karl Fischer de acordo com a norma ASTM D-1744. O equipamento utilizado para efetuar a

determinação do teor de umidade nas amostras foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrimo, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão na ordem de  $\pm 0,03 \%$ .

A análise do teor de umidade pelo método de Karl Fischer consiste numa titulação potenciométrica baseada na oxidação do dióxido de enxofre contido no reagente Karl Fischer na presença de água existente na amostra conforme a reação abaixo:



O procedimento iniciou-se com a calibração da solução Karl Fischer com água destilada para a determinação do equivalente em água do reagente Karl Fischer ( $E$ ). Adicionou-se 3 gotas de água destilada diretamente no vaso de titulação do equipamento com o auxílio de uma seringa (pesou-se a seringa com água e por diferença entre as massa antes e após a adição das 3 gotas de água no vaso de titulação soube-se a massa correspondente). Este procedimento foi realizado em triplicata. Para a determinação do teor de umidade da amostra injetou-se no vaso de titulação aproximadamente 1 grama de amostra também com o auxílio de uma seringa. Antes desse procedimento foi necessário determinar o branco. O valor do teor de umidade e a curva de titulação são fornecidas pelo equipamento que são tratados automaticamente pelo software Ti Amo que pode fornecer o teor de umidade em ppm ou  $\%$ . A Equação 3.12 foi utilizada pelo software para determinação do teor de umidade.

$$\%H_2O = \frac{100 \times E \times V}{M} \quad (3.12)$$

onde:  $E$  é o equivalente em água do reagente Karl Fischer (g/mL);  $V$  é o volume da solução Karl Fischer gasto na titulação da amostra (mL);  $M$  é a massa da amostra.

### ***3.4.6 Massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C***

Para determinação da massa específica e da viscosidade cinemática utilizou-se o viscodensímetro digital Antor Paar modelo SVM 3000-Stabinger que analisa tanto a massa específica quanto a viscosidade cinemática. A massa específica a 20 °C das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D-445 e a viscosidade cinemática a 40 °C das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D-7042. As temperaturas utilizadas na determinação estão de acordo com a RANP 07/08.

O procedimento consistiu em injetar 5 mL da amostra na célula do equipamento, e a leitura é realizada diretamente no visor do equipamento.

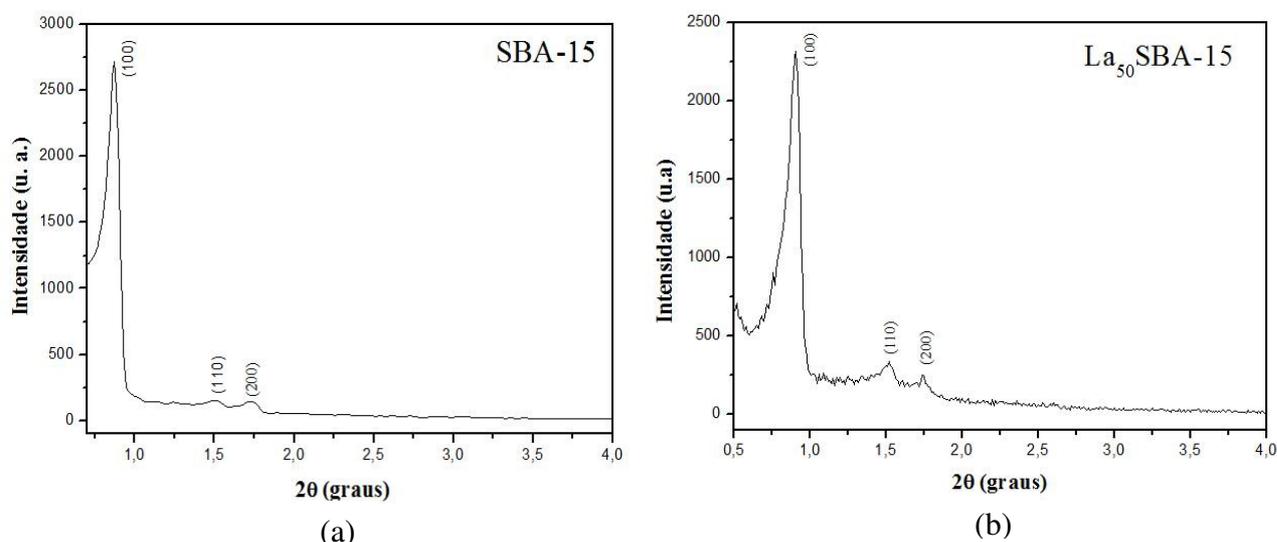
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos de acordo com a metodologia aplicada e a discussão de cada um deles será realizada de acordo com a relevância necessária. Inicialmente será apresentada a caracterização dos catalisadores que foram utilizados, seguida da caracterização das matérias-primas. Posteriormente serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação dos catalisadores  $\text{La}_x\text{SBA-15}$  ( $x= 25, 50$  e  $75$ , onde  $x$  representa a razão  $\text{Si/La}$ ) nas reações de esterificação e transesterificação. Adicionalmente serão apresentados os resultados da esterificação não catalítica, como forma de comparar os resultados obtidos com as reações de esterificação catalíticas.

### 4.1. Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

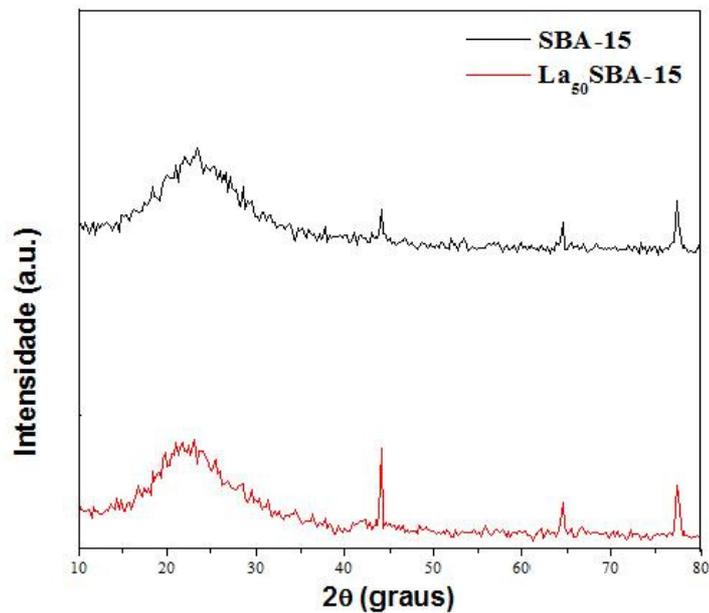
Os difratogramas de raios-X de baixo ângulo da SBA-15 e do catalisador  $\text{La}_{50}\text{SBA-15}$  são apresentados na Figura 4.1.

**Figura 4.1** – Difratograma de raios-X de baixo ângulo (a) SBA-15; (b) La<sub>50</sub>SBA-15.

Observamos através da Figura 4.1 que tanto a SBA-15 como o catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 apresenta os três picos de difração referentes aos planos cristalográficos (100), (110) e (200), característicos de estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, o qual está relacionada a estruturas com ordenamento hexagonal, que é comum em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 proposto por ZHAO *et al.* (1998a). Observa-se ainda na Figura 4.1b que a incorporação de lantânio não destruiu as características estruturais da sílica mesoporosa SBA-15.

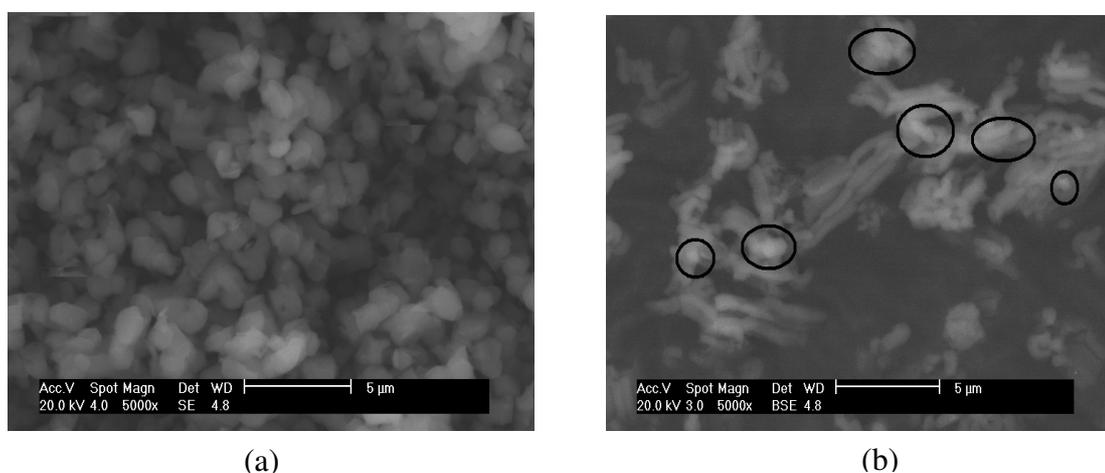
A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios-X de alto ângulo da SBA-15 e do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15. Observando a Figura 4.2 pode-se identificar através do ângulo 2θ entre 15 e 30° um pico que caracteriza a presença de sílica amorfa no material sintetizado. Os outros ângulos 2θ entre 40 e 50°, 60 e 70° e 70 e 80°, de acordo com o banco de dados JCPDS – ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre For Diffraction Data*) indica a presença de carbeto de silício. Nos difratogramas não foram observados os picos característicos de óxido ou hidróxido de lantânio.

**Figura 4.2** – Difratoograma de raios-X de alto ângulo da SBA-15 e do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15.



#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.3 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura do suporte SBA-15 e do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 com ampliações de 5000x.

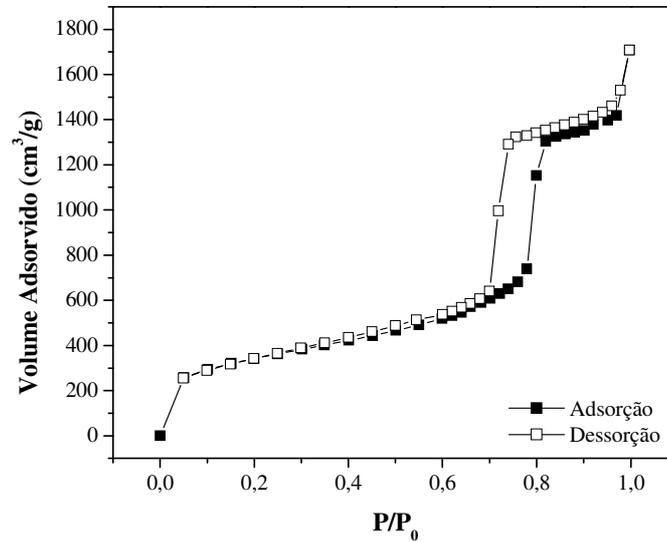
**Figura 4.3** – Micrografia eletrônica do suporte SBA-15 (a) e do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 (b).

Foram observadas na Figura 4.3a e 4.3b acima que o suporte SBA-15 apresentou morfologia não uniforme, com o aspecto de esferas irregulares. O catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 (Figura 4.3b) apresentou regiões mais claras do que outras, indicando a presença de outro material, provavelmente lantânio, o qual não é observado na Figura 4.3a. A incorporação de lantânio à estrutura da SBA-15 causou mudanças morfológicas, tendo agora o catalisador aspecto de bastões.

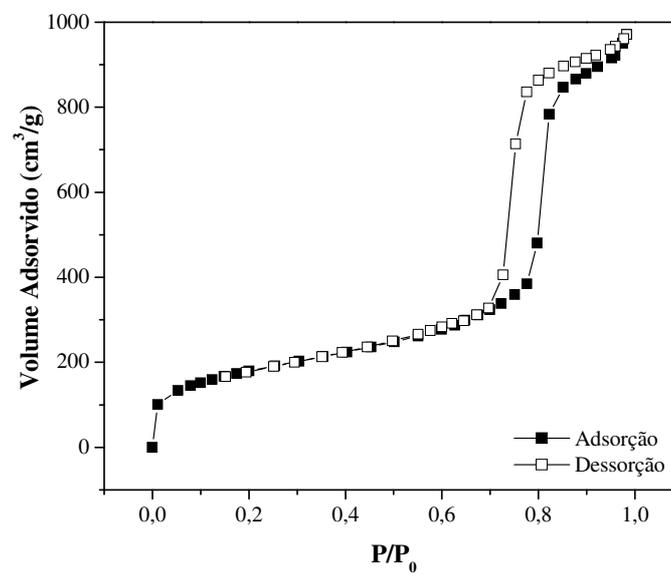
#### 4.1.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K dos catalisadores estão apresentados nas Figuras 4.4 a 4.6.

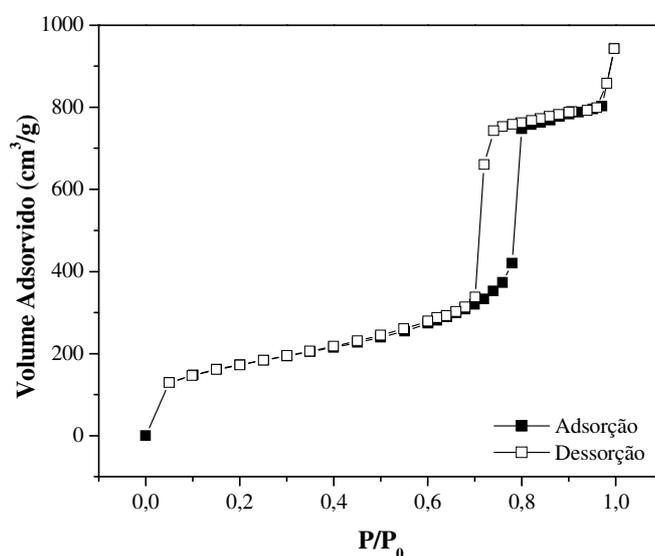
**Figura 4.4** – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La<sub>25</sub>SBA-15.



**Figura 4.5** – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15.



**Figura 4.6** – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do catalisador La<sub>75</sub>SBA-15.



Todas as amostras de catalisadores apresentaram isoterma do IV, segundo a classificação feita por Brunauer, Emmett e Teller (1938) que é característico de materiais mesoporosos. As histereses encontradas em todos os materiais sintetizados são do tipo I, de acordo com a classificação feita pela IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), que é característico de materiais com poros cilíndricos.

As propriedades texturais dos catalisadores sintetizados neste trabalho foram obtidas a partir da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K e estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)
La <sub>25</sub> SBA-15	1214	2,63	8,65
La <sub>50</sub> SBA-15	638,9	1,49	9,34
La <sub>75</sub> SBA-15	625,6	1,45	9,26

Zhao *et al.*, (1998a) obteve para SBA-15 sintetizadas sob diferentes condições áreas superficiais entre 630 e 1040 m<sup>2</sup>/g. Observando a Tabela 4.1, onde estão apresentados as propriedades texturais dos catalisadores sintetizados neste trabalho, que todos os catalisadores apresentaram uma elevada área superficial (625,6 e 1214 m<sup>2</sup>/g) quando comparada com os resultados obtidos por Zhao *et al.* (1998a) para a SBA-15. Fazendo uma comparação entre as áreas superficiais dos catalisadores, foi possível verificar uma diminuição da área superficial à medida que a quantidade de lantânio introduzida na estrutura diminui. Estas alterações podem ser explicadas pela presença de uma fina camada de óxido de lantânio na superfície interna dos canais mesoporosos dos catalisadores. Esta camada pode aumentar a rugosidade superficial dos catalisadores e, assim, aumentar a área superficial destes, ou seja, quanto maior a quantidade de lantânio introduzida na estrutura, maior será a rugosidade superficial do catalisador e sua área superficial. Esse aumento da rugosidade do material também pode diminuir o diâmetro médio de poros, bloqueando parcialmente a abertura dos canais microporosos dos catalisadores (LUZ JR., 2010). Quanto ao volume total de poros foi possível constatar um aumento à medida que a quantidade de lantânio introduzida na estrutura aumentou.

## 4.2. Caracterização das matérias-primas

### 4.2.1 Ácido oléico

A Tabela 4.2 apresenta a composição dos ácidos graxos presentes na amostra do ácido oléico utilizado neste trabalho, com o respectivo tempo de retenção.

**Tabela 4.2** – Composição dos ácidos graxos do ácido oléico (VETEC).

<b>Radical</b>	<b>Ácidos Graxos</b>	<b>Tempo de Retenção (min)</b>	<b>Composição Percentual (%)</b>
C8:0	Caprílico	5,092	0,80
C10:0	Cáprico	8,580	0,63
C12:0	Láurico	12,545	4,77
C14:0	Mirístico	16,420	0,18
C16:0	Palmítico	19,975	30,74
C18:0	Esteárico	23,387	1,15
C18:1	Oléico	23,665	47,25
C18:2	Linoléico	24,393	7,27
C18:3	Linolênico	25,347	7,01
C20:0	Araquídico	26,497	0,20
Total de ácidos graxos insaturados			61,53
Total de ácidos graxos saturados			38,47

Como esperado, o ácido graxo encontrado em maior concentração é o ácido oléico, contudo a análise de CG/FID identificou ainda outros ácidos graxos de cadeia carbônica saturada e insaturada. Deve ser salientado que a composição química do ácido oléico baseou-se principalmente nos ácidos graxos oléico (insaturado) e palmítico (saturado).

O conhecimento sobre a composição dos ácidos graxos da matéria-prima precursora do éster metílico ou etílico ajuda a entender algumas propriedades do biodiesel. Como podemos observar na Tabela 4.2, o ácido oléico apresentou uma composição majoritária de ácidos graxos insaturados. Esta característica explica o estado físico da matéria-prima à temperatura ambiente. Matérias-primas com maior concentração de ácidos graxos insaturados em sua composição, como o ácido oléico, apresentam-se em fase líquida à temperatura ambiente. No entanto, uma maior concentração de ácidos graxos insaturados na matéria-prima é pouco desejado, uma vez que pode gerar biodiesel com menor estabilidade

oxidativa. Mas por outro lado, uma cadeia carbônica mais insaturada aumenta a fluidez do combustível (SILVA, 2005).

A pureza encontrada para a amostra do ácido oléico não interferiu nas reações de esterificação, uma vez que antes de realizar cada reação foi analisado o índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres em termos de ácido oléico. Assim, a quantidade de ácido oléico exigido para cada reação foi proporcional a pureza da respectiva amostra.

A partir da composição química encontrada para o ácido oléico e utilizando a Equação 3.5 foi possível calcular a massa molar média dos ésteres metílicos obtidos a partir do ácido oléico e a massa molar do ácido oléico. Assim a massa molar média dos ésteres metílicos e a massa molar do ácido oléico são iguais a 282,33 g/mol, uma vez que cada molécula de ácido graxo produz uma molécula do éster metílico (ALCANTARA *et al.*, 2000).

Para determinar a massa molar média dos ésteres etílicos obtidos a partir do ácido oléico, subtrai-se do valor da massa molar média dos ésteres metílicos 31,03 g/mol referente ao metóxido (-OCH<sub>3</sub>) e adiciona-se 45,06 g/mol referente ao etóxido (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (SILVA, 2005). A massa molar média dos ésteres etílicos obtidos a partir do ácido oléico é igual a 296,36 g/mol.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros físico-químicos encontrados para amostra de ácido oléico e utilizado nas reações de esterificação.

**Tabela 4.3** – Parâmetros físico-químicos do ácido oléico (VETEC).

Parâmetros físico-químicos	Ácido oléico
Índice de Acidez (mg KOH/g)	196,38
AGL (%)	98,79
Densidade 20 °C (kg/L)	0,89
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	18,60
Teor de Umidade (%)	0,08
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	199,78
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	98

Observa-se na Tabela 4.3 um elevado índice de acidez, que é compatível com a amostra de ácido oléico, uma vez que temos um ácido graxo. Essa elevada acidez do ácido oléico não permite sua utilização como matéria-prima para produção de biodiesel via catálise básica homogênea, pois sua elevada acidez pode neutralizar o catalisador. O processo ideal para utilização dessa matéria-prima para produção de biodiesel é utilizando catálise ácida. O elevado índice de iodo confirma a presença de compostos insaturados no ácido oléico, uma vez que o índice de iodo indica o grau de insaturação da amostra. O teor de umidade encontrado para a amostra foi baixa. O índice de saponificação encontrado foi elevado, indicando que a amostra apresenta um alto teor de material saponificável.

#### 4.2.2 Óleo de soja

A Tabela 4.4 apresenta a composição dos ácidos graxos presente no óleo de soja com o respectivo tempo de retenção.

**Tabela 4.4** – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja (LIZA).

Número	Ácidos Graxos	Tempo de Retenção (min)	Composição Percentual (%)
C12:0	Láurico	12,542	0,03
C14:0	Mirístico	16,417	0,09
C16:0	Palmítico	20,078	12,01
C16:1	Palmitoléico	20,443	0,08
C18:0	Esteárico	23,430	3,73
C18:1	Oléico	23,728	23,06
C18:2	Linoléico	24,512	52,91
C18:3	Linolênico	25,435	7,04
C20:0	Araquídico	26,438	0,40

**Tabela 4.4** – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja (LIZA). (Continuação).

Número	Ácidos Graxos	Tempo de Retenção	Composição Percentual
		(min)	(%)
C22:0	Behênico	29,360	0,46
C22:1	Erúcico	29,687	0,04
C24:0	Lignocérico	32,043	0,15
Total de ácidos graxos insaturados			83,13
Total de ácidos graxos saturados			16,87

O óleo de soja apresentou em sua composição uma concentração de ácidos graxos bem compatíveis com os reportados na literatura (ANVISA, 2011; CANAKCI; GERPEN, 2001; LOTERO *et al.*, 2005; YAN *et al.*, 2009). A composição química do óleo de soja baseou-se principalmente nos ácidos graxos linoléico, oléico e palmítico.

Assim como o ácido oléico, o óleo de soja apresentou uma composição majoritária de ácidos graxos insaturados (ver Tabela 4.4), sendo o percentual de ácidos graxos insaturados do óleo de soja maior do que o do ácido oléico. Um maior percentual de ácidos graxos insaturados no óleo de soja em relação ao ácido oléico também é refletido no valor do índice de iodo. O índice de iodo do óleo de soja é maior do que o do ácido oléico (ver Tabelas 4.3 e 4.5), já que o índice de iodo indica o grau de insaturação da amostra.

A partir da composição química encontrada para o óleo de soja, e utilizando as Equações 3.5 e 3.6 foi possível determinar a massa molar média dos ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de soja e a massa molar do óleo de soja. A massa molar média dos ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de soja é igual a 292,66 g/mol e a massa molar do óleo de soja é igual a 877,97 g/mol.

Para determinar a massa molar média dos ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de soja, subtrai-se do valor da massa molar média dos ésteres metílicos 31,03 g/mol referente ao metóxido (-OCH<sub>3</sub>) e adiciona-se 45,06 g/mol referente ao etóxido (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (SILVA,

2005). A massa molar média dos ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de soja é igual a 306,69 g/mol.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros físico-químicos encontrados na amostra do óleo de soja e utilizados nas reações de transesterificação.

**Tabela 4.5** – Parâmetros físico-químicos do óleo de soja (LIZA).

<b>Parâmetros físico-químicos</b>	<b>Óleo de soja</b>
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,26
AGL (%)	0,13
Densidade 20 °C (kg/L)	0,92
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	30,98
Teor de Umidade (%)	0,06
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	191,40
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	109,00

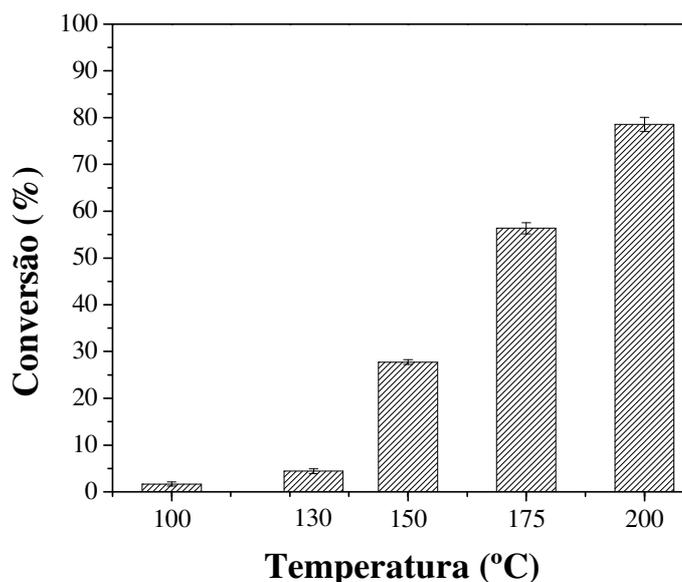
Observa-se na Tabela 4.5 um baixo índice de acidez para o óleo de soja, esse valor é esperado por se tratar de um óleo refinado. O teor de umidade encontrado para a amostra foi baixa. A presença de água na matéria-prima seria um problema se o processo de produção de biodiesel fosse através da catálise básica homogênea. O índice de saponificação encontrado foi elevado, indicando que a amostra apresenta um alto teor de material saponificável. Comparando os valores de densidade a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C do ácido oléico (Tabela 4.3) e do óleo de soja (Tabela 4.5) verificamos que os valores de ambas as propriedades são menores para a amostra de ácido oléico, pois essas duas propriedades estão relacionadas à estrutura molecular. O óleo de soja irá gerar um biodiesel com maior densidade e viscosidade em comparação ao o ácido oléico. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Dentre os padrões de qualidade do biodiesel, a norma ASTM não considera relevante a densidade como parâmetro de qualidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

### 4.3 Reações de esterificação não catalíticas

#### 4.3.1 Influência da temperatura da reação

Inicialmente foi avaliado o efeito que a temperatura pode ter sobre a reação de esterificação num sistema pressurizado sem catalisador. Para isso foram promovidas várias reações de esterificação entre o ácido oléico e etanol sem catalisador sobre diferentes temperaturas. A Figura 4.7 apresenta os valores de conversão encontrados para as reações com temperaturas de 100, 130, 150, 175 e 200 °C em 120 minutos. Vale ressaltar que essas temperaturas e os valores de pressão encontrados estão abaixo da temperatura crítica e pressão crítica do etanol ( $T_c = 241$  °C e  $P_c = 6,1$  MPa).

**Figura 4.7** – Influência da temperatura na conversão da reação de esterificação sem catalisador do ácido oléico com etanol em reator de alta pressão por 120 minutos usando uma razão molar etanol:ácido oléico de 20:1.



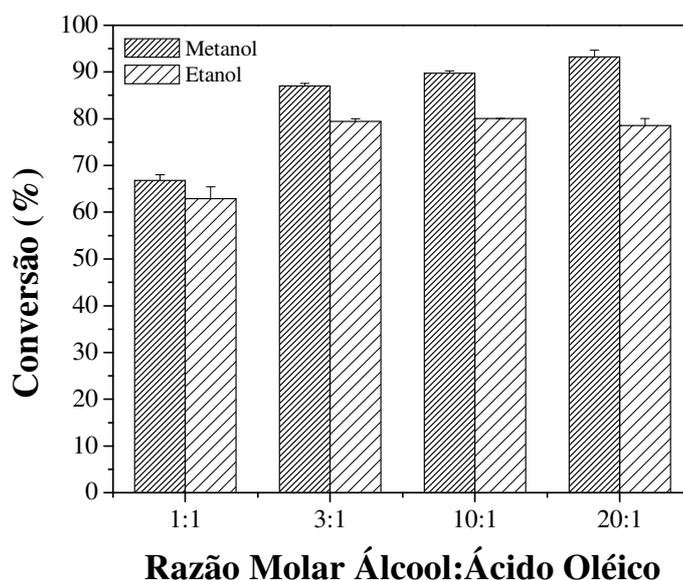
Através da Figura 4.7, observa-se um aumento da conversão em função do aumento da temperatura da reação. As temperaturas de 175 e 200 °C encontramos conversões de 56,36 % ( $\pm 1,20$ ) e 78,56% ( $\pm 1,50$ ) de ésteres etílicos em 120 minutos de reação, respectivamente. Abaixo dessas temperaturas as conversões encontradas foram muito pequenas. O aumento da conversão em função do aumento da temperatura pode ser justificado não só por causa do aumento da taxa de reação devido à alta temperatura, mas também devido à melhoria de algumas limitações de transferência de massa entre os reagentes. Como a temperatura da reação aumenta, a viscosidade diminuiu e a miscibilidade do ácido oléico e do etanol também aumentaram, resultando em um aumento da conversão da reação.

Estes resultados demonstram que conversões altas podem ser obtidas a partir da esterificação do ácido oléico com etanol sem a presença de catalisador com temperaturas relativamente elevadas, mas abaixo das condições críticas do etanol. Tendo demonstrado essa viabilidade, a próxima etapa foi verificar a influência que diferentes variáveis de processo podem ter sobre a taxa de reação.

#### ***4.3.2 Influência da razão molar entre os reagentes***

A razão molar entre os reagentes é uma variável importante na reação de esterificação, uma vez que a reação é reversível. Para avaliar o efeito da concentração de álcool na conversão da reação sem a presença de catalisador, a razão molar álcool:ácido oléico foi variado nas proporções de 1:1, 3:1, 10:1 e 20:1, por 120 minutos a 200 °C. A Figura 4.8 apresenta o comportamento da conversão da reação em função da razão molar entre o álcool e o ácido oléico, tanto para o metanol quanto para o etanol.

**Figura 4.8** – Influência da razão molar álcool:ácido oléico na conversão da reação de esterificação sem catalisador em reator de alta pressão por 120 minutos a 200 °C utilizando metanol e etanol.



Através dos resultados apresentados na Figura 4.8 para o metanol, verifica-se um aumento na conversão de ésteres metílicos à medida que a concentração de metanol no meio reacional também aumenta. E esse aumento torna-se menos expressivo a partir da razão molar metanol:ácido oléico de 3:1. Do ponto de vista cinético é esperado que o aumento da razão molar entre o álcool e o ácido oléico favoreça a conversão da reação, uma vez que uma maior concentração de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio químico para o lado dos produtos. Observa-se ainda que a menor razão molar entre o metanol e o ácido oléico estudada (1:1), que é a estequiometria da reação, foi suficiente para obter conversões de aproximadamente 67 %. Mas foi a partir da razão molar entre o metanol e o ácido oléico de 3:1 que obteve-se conversões significativas (> 80 %).

Através dos resultados apresentados na Figura 4.8 para o etanol, verifica-se que ao utilizar a menor razão molar entre o etanol e o ácido oléico de 1:1 foi suficiente para obter conversões de aproximadamente 63%. Mas foi a partir da razão molar entre o etanol e o ácido

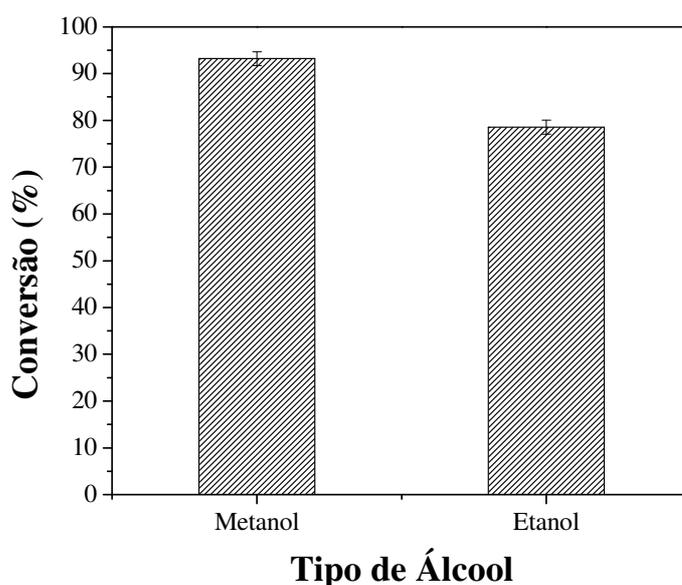
oléico de 3:1 que obteve-se conversões acima de aproximadamente 80 %, sendo que esses valores permaneceram praticamente inalterados a partir dessa razão molar entre os reagentes.

Esses resultados mostram que concentrações muito elevadas de álcool não são necessárias para a reação de esterificação sem a presença de catalisador ao utilizar temperatura de 200 °C. E que razões molares entre os reagentes (álcool:ácido oléico) de 3:1 para ambos os alcoóis apresentados neste trabalho são suficiente para se obter boas conversões.

### 4.3.3 Influência do tipo de álcool

A Figura 4.9 mostra o efeito do tipo de álcool na conversão da reação de esterificação sem a presença de catalisador a 200 °C.

**Figura 4.9** – Influência do tipo de álcool na conversão da reação de esterificação sem catalisador em reator de alta pressão por 120 minutos a 200 °C com uma razão molar entre o etanol:ácido oléico de 20:1.

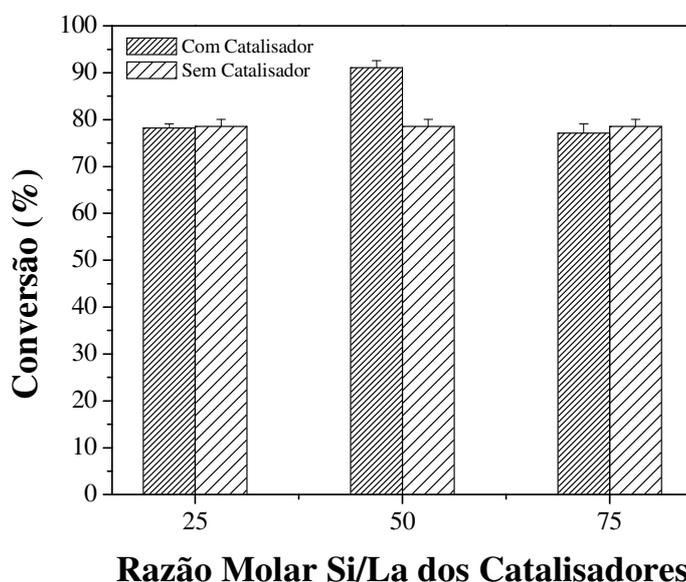


Observa-se através da Figura 4.9 que a conversão para as reações de esterificação realizadas com metanol são maiores quando comparada com as reações realizadas com etanol, obtendo-se conversões de 93,19 % ( $\pm 1,50$ ) ao utilizar o metanol e 78,56 % ( $\pm 1,50$ ) ao utilizar o etanol. Segundo LOTERO *et al.* (2005) um fator importante que influencia na taxa de reação da esterificação em escala molecular é o impedimento estérico inerente ao ácido carboxílico e ao álcool. O etanol é uma molécula maior do que o metanol, ou seja, o ataque nucleofílico ao carbocátion da reação de esterificação é mais lento para o etanol, ocasionando taxa de reação inferior em relação à reação com metanol. No entanto a utilização do etanol apresenta diversas vantagens frente ao metanol, pois não é tóxico, no Brasil é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido da biomassa, o que o torna biodegradável (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

#### 4.4 Reações de esterificação via catálise heterogênea

Os catalisadores sintetizados neste trabalho La<sub>25</sub>SBA-15, La<sub>50</sub>SBA-15 e La<sub>75</sub>SBA-15 foram avaliados na reação de esterificação do ácido oléico com etanol a 200 °C por 120 minutos. A Figura 4.10 apresenta os resultados de conversão da reação de esterificação utilizando os catalisadores citados acima.

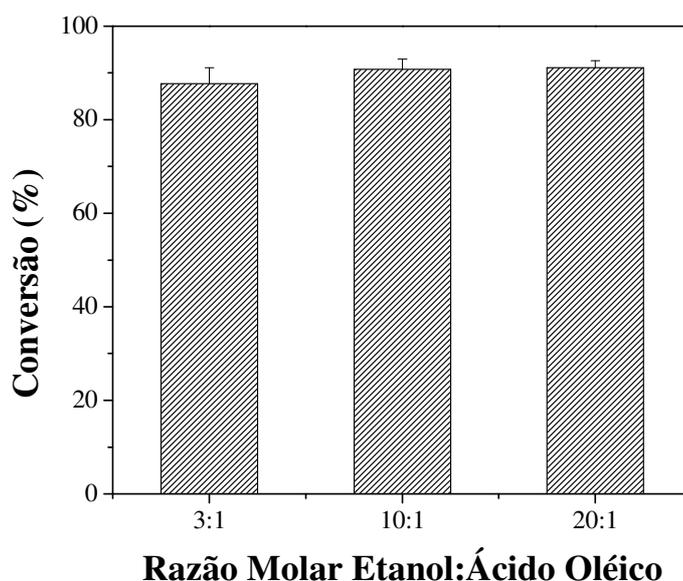
**Figura 4.10** – Influência da razão Si/La dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oléico com etanol por 120 minutos a 200 °C, razão molar entre o etanol:ácido oléico de 20:1 e 3 % m/m de catalisador.



Analisando a Figura 4.10 foi possível constatar que dos catalisadores utilizados, o La<sub>50</sub>SBA-15 foi o catalisador que apresentou maior atividade catalítica na reação, sendo portanto a razão Si/La = 50 a melhor proporção para aplicação na reação de esterificação. Os catalisadores La<sub>25</sub>SBA-15 e La<sub>75</sub>SBA-15 não apresentaram atividade catalítica na temperatura avaliada, sendo que a conversão encontrada deve-se ao efeito da temperatura e pressão já comentado na seção 4.3. A utilização do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 promoveu conversão maior quando comparada com a reação de esterificação sem catalisador nas mesmas condições, obtendo-se conversão de 91,14 % ( $\pm 1,45$ ). Muito embora a conversão utilizando o referido catalisador seja inferior quando se utiliza o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo, conversões de até 99,9 % podem ser obtida para o mesmo ácido graxo e álcool esterificante (LUCENA *et al.*, 2011), há vantagens inerentes à aplicação de catalisadores heterogêneos, como a facilidade de remoção de separação e diminuição dos custos com a purificação do produto.

A utilização de uma razão molar entre o etanol e o ácido oléico de 20:1 não haveria necessidade como foi comentado na seção 4.3.2 sobre reação de esterificação sem a utilização de catalisador à 200 °C por 120 minutos. Entretanto, visando verificar se isso também se aplica quando se utiliza catalisadores sólidos promoveu-se algumas reações de esterificação nas mesmas condições que as anteriores variando somente a razão molar entre o etanol e o ácido oléico e utilizando o La<sub>50</sub>SBA-15 como catalisador. A Figura 4.11 apresenta os resultados de conversão encontrados.

**Figura 4.11** – Influência da razão molar etanol:ácido oléico da reação de esterificação do ácido oléico com etanol utilizando o La<sub>50</sub>SBA-15 como catalisador por 120 minutos a 200 °C e 3 % m/m de catalisador.



A partir dos resultados apresentados na Figura 4.11 pode-se concluir que a reação de esterificação com ácido oléico com etanol a 200 °C utilizando La<sub>50</sub>SBA-15 como catalisador precisa de um excesso de etanol superior a três moles em relação ao ácido graxo, o mesmo também foi observado para a reação sem catalisador. E que excesso superior a esse valor não são necessários para se obter conversões significativas.

Outros estudos utilizando catalisadores heterogêneos na reação de esterificação com metanol e etanol, foram relatados na Tabela 4.6, apresentando valores de conversão levemente superiores para ésteres etílicos de 93 % e conversão de 100 % para ésteres metílicos, entretanto utilizaram condições de reação mais severas (razões molares entre álcool/ácido oléico e/ou e/ou tempo reacional).

A Tabela 4.6 apresenta diversos resultados de conversão da reação de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos reportados na literatura.

**Tabela 4.6** – Comparação da conversão em ésteres metílicos e etílicos utilizando catalisadores heterogêneos na reação de esterificação.

Ácido graxo/Álcool	Razão molar álcool/Ácido graxo	Catalisador	Razão mássica catalisador/Ácido graxo	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Referência
Oléico/Etanol	20	La <sub>50</sub> SBA15	0,03	200	2	91,1	PRESENTE TRABALHO
Oléico/Etanol	6	H <sub>3</sub> PW/ZrO <sub>2</sub>	0,10	100	12	93,0	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2010
Oléico/Metanol	67	WO <sub>3</sub> /MCM-41	0,187	65	24	100	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2010
Oléico/Metanol	12,6	ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	200	0,1	96,7	YAN <i>et al.</i> , 2009a

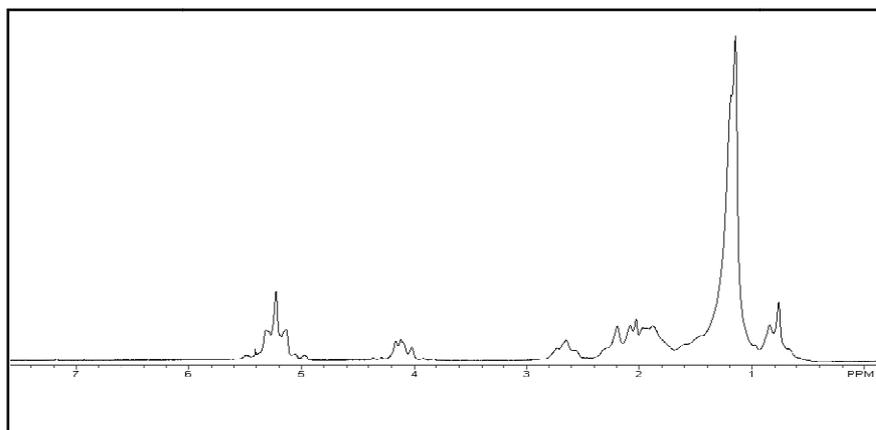
#### 4.5 Reação de transesterificação via catálise heterogênea

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja puro que foi utilizado nos procedimentos está exposto na Figura 4.12. Os oito grupos de sinais descritos por Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) podem ser observados: um hidrogênio oleofínico e um hidrogênico metilênico do glicerol, quatro hidrogênios de glicerol; hidrogênios dimetilênicos; três grupos  $\text{CH}_2$   $\alpha$ -carboxílico; grupos carbônicos  $\text{CH}_2$  vizinhos dos carbonos insaturados; grupos carbônicos  $\text{CH}_2$  vizinhos do carbonos saturados; carbonos  $\text{CH}_2$  ligados a dois átomos de carbonos saturados e três grupos metil terminais.

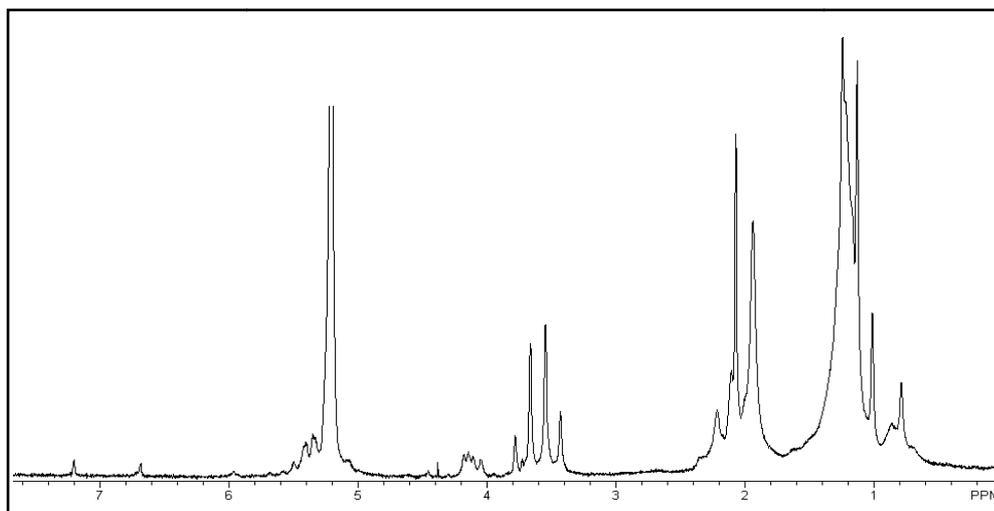
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do éster etílico produzido é mostrado na Figura 4.13. O sinal do quarteto relativo aos hidrogênios do grupo  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , o qual aparece exclusivamente no espectro das moléculas de ésteres etílicos, pode ser observado na região entre 3,2-3,8 ppm. Também, o sinal do triplete relativo aos dois hidrogênios do grupo  $-\text{CH}_2-$  em posição  $\alpha$  em relação à carbonila, os quais podem ser encontrados tanto no espectro do óleo vegetal como do éster etílico, foi observado na região entre 2,2-2,5 ppm.

O valor calculado de conversão foi de 80,00 %. Há registros do processo clássico catalisado por KOH utilizando etanol como álcool transesterificante que apresenta conversões de até 96 % (Tabela 4.6). Entretanto as etapas de separação ao final do processo para purificar o produto são mais complicadas quando comparada ao sistema heterogêneo.

**Figura 4.12** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja puro.



**Figura 4.13** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do éster etílico após 6 horas da reação de transesterificação do óleo de soja a 70 °C e 1 % m/m do La<sub>50</sub>SBA-15.



Outros estudos utilizando catalisadores heterogêneos com metanol, ao invés de etanol, foram relatados (ver a Tabela 4.7) apresentando valores de conversão levemente superiores (até 96 % de éster metílico), entretanto utilizaram condições de reação mais severas (temperatura e tempo reacional) e maiores razões molares entre álcool/óleo e razão mássica catalisador/óleo quando comparado com as condições reacionais empregada neste trabalho.

Mas ao comparar o resultado da etanolise do óleo de soja do catalisador obtido neste trabalho, com o catalisador homogêneo básico (ver a Tabela 4.7) verificamos que os valores de conversão encontrados para o catalisador homogêneo básico são levemente superiores ao encontrado para o La<sub>50</sub>SBA-15 (conversão de 96 % em ésteres etílicos), entretanto as condições reacionais utilizadas em ambas as reações são próximas.

**Tabela 4.7** – Comparação da conversão em ésteres metílicos e etílicos utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos.

Óleo/Álcool	Razão Molar Álcool/Óleo	Catalisador	Razão Mássica Catalisador/Óleo	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Referência
Soja/Etanol	20	La <sub>50</sub> SBA-15	0,01	70	6	80,0	PRESENTE TRABALHO
Girassol/Metanol	12	Al-SBA-15	0,10	200	4	96,0	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2011a
Girassol/Metanol	12	Ta-SBA-15	0,04	200	6	74,3	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2011b
Palma/Metanol	30	Zr-SBA-15	0,10	200	3	70,0	IGLESIAS <i>et al.</i> , 2011
Girassol/Metanol	30	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0,05	200	5	84,9	SUN <i>et al.</i> , 2010
Soja/Etanol	18,8	KOH	0,01	n.d. <sup>2</sup>	4	96,0	BARBOSA <i>et al.</i> , 2010
Residual/Metanol	36	ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	200	2	95,0	YAN <i>et al.</i> , 2009a
Soja/Metanol	21	Ca <sub>3</sub> La <sub>1</sub>	0,05	58	3	94,3	YAN <i>et al.</i> , 2009b

<sup>2</sup> Não disponível.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com a reação de esterificação e transesterificação utilizando sílica mesoporosa do tipo SBA-15 modificada com lantânio como catalisador heterogêneo, sintetizados neste trabalho, foi possível tirar as seguintes conclusões:

A síntese hidrotérmica do catalisador mesoporoso La<sub>50</sub>SBA-15, foi realizada com êxito como podemos observar no difratograma de raios-X (Figura 4.1). O difratograma exibiu os três principais picos referentes aos índices de Miller cujos planos cristalográficos são (100), (110), (200), o qual indica um grau de ordenação hexagonal do catalisador com a síntese hidrotérmica. Conclui-se ainda a partir do difratograma de raio-X que a incorporação de lantânio não destruiu as características estruturais da SBA-15.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da SBA-15 e do catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 mostraram que a incorporação de lantânio na SBA-15 causou mudanças morfológicas no material.

Quanto às características texturais dos catalisadores obtidos a partir da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K foram observados isoterma de tipo IV segundo a classificação de Brunauer, as quais são características de materiais mesoporosos e histereses do tipo I segundo a classificação da IUPAC, as quais são características de materiais com poros cilíndricos estas duas características estão associadas a materiais do tipo SBA-15. Através do método BET foi observado que os catalisadores apresentaram áreas superficiais entre 625,6 e 1214 m<sup>2</sup>/g, diâmetro médio de poros obtido pelo método BJH entre 8,65 e 9,34 nm e volume total de poros entre 1,45 e 2,63 cm<sup>3</sup>/g.

Através dos resultados dos ensaios preliminares feitos para a reação de esterificação do ácido oléico com etanol num sistema pressurizado sem catalisador utilizando um reator de alta pressão (Parr), podemos concluir que ao utilizarmos na reação temperaturas de 175 e 200 °C vamos obter conversões de 56,36 % (± 1,20) e 78,56 % (± 1,50), respectivamente usando nessas reações elevadas razões molares entre os reagentes, como é necessário para sistemas em condições brandas utilizando catalisadores homogêneos. E que a

influência da razão molar entre os reagentes já não é tão significativo quando se aplica a temperatura de 200 °C, pois a partir de razão molar álcool:ácido oléico de 3:1 os rendimentos da reação praticamente ficam constantes.

A influência do tipo de álcool também foi avaliada na reação de esterificação a 200 °C sem catalisador, o metanol apresentou conversão de 93,19 % ( $\pm 1,50$ ) enquanto o etanol apresentou conversão de 78,56 % ( $\pm 1,50$ ). Mesmo apresentado um resultado inferior em relação ao metanol, o uso do etanol não pode ser desconsiderado na produção de biodiesel visto que é renovável, não tóxico e produzido em grande escala no Brasil.

Dentre os catalisadores heterogêneos testados na reação de esterificação com etanol (La<sub>25</sub>SBA-15, La<sub>50</sub>SBA-15, La<sub>75</sub>SBA-15), o catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 foi o que apresentou o resultado mais satisfatório.

A conversão obtida para a reação de esterificação com etanol a 200 °C utilizando o catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 (91,14 %  $\pm 1,45$ ) foi maior quando comparada ao valor da conversão obtida com a reação de esterificação sem catalisador nas mesmas condições (78,56 %  $\pm 1,50$ ), onde as condições reacionais utilizadas foram: razão molar entre o etanol e o ácido oléico foi de 20:1, 3 % m/m de catalisador por 120 minutos de reação.

A influência da razão molar entre os reagentes na reação de esterificação do ácido oléico com etanol a 200 °C utilizando o La<sub>50</sub>SBA-15 como catalisador também foi avaliada. Os resultados mostraram que é necessário apenas um excesso de etanol superior a três moles em relação ao ácido oléico, o mesmo também foi observado para a reação sem catalisador. E que um excesso superior a esse valor não são necessários para se obter conversões mais significativas.

O La<sub>50</sub>SBA-15 apresentou conversão de 80 % na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol a 70 °C, razão molar entre os reagentes de 20:1, 1 % m/m de catalisador por 6 horas. Com isso verifica-se que o La<sub>50</sub>SBA-15 pode catalisar ambas as reações de esterificação e transesterificação, ou seja, catalisadores com propriedades ácidas podem agir sobre ambas as reações.

Mesmo a reação de transesterificação e/ou esterificação com etanol seja menos favorável quando comparadas com reações utilizando o metanol, onde a quase totalidade dos artigos publicados da literatura são baseados, o catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 sintetizado neste trabalho apresentou atividade nessas condições, tanto em condições brandas (refluxo) para a reação de transesterificação requerendo mais tempo para se obter conversões de 80,00 % quanto em condições mais severas (reator Parr) para a reação de esterificação obtendo-se conversões de 91,14 %, mostrando que este catalisador apresenta um bom potencial para a produção de ésteres etílicos.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- a) Estudar a lixiviação do catalisador nas reações de transesterificação e esterificação;
- b) Realizar estudo sobre a perda de atividade durante os ciclos de utilização do catalisador;
- c) Fazer um estudo comparativo das reações de esterificação e transesterificação utilizando o catalisador La<sub>50</sub>SBA-15 nas mesmas condições reacionais;
- d) Realizar a cinética de ambas as reações de transesterificação e esterificação;
- e) Avaliar se a água formada tem algum efeito na reação de esterificação a 200 °C;
- f) Caracterização físico-química do biodiesel produzido.

## REFERÊNCIAS

American oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca- 5a-40- Free Fatty Acids**, 1997. 2p.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Cd- 3d-63- Acid Value**, 1997. 2p.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D1744 - Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent**, 1992.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids**, 2011.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D7042 - Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer**, 2011.

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em abril de 2011.

**AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA**. Disponível em <[www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99htm)>. Acessado em maio de 2011.

ALBUQUERQUE, M.C.G.; JIMÉNEZ-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; MAIRELES-TORRES, P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.334, p.35-43, 2008.

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M.J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soybean oil, used frying oil tallow. **Biomass and Bioenergy**, v.18, p.515-527, 2000.

ANUNZIATA, O.A.; BELTRAMONE, A.R.; MARTINÉZ, M.L.; BELON, L.L. Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.315, p.184-190, 2007.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v.36, p.437-443, 2011.

BARBOSA, D.C.; SERRA, T.M.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v.89, p.3791-3794, 2010.

**BIODIESELBR**. Disponível em  
<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/especificacao-biodiesel.htm>>.  
Acessado em maio de 2011.

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**, v.403, p.161-172, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. **University Press: Oxford**, 1945.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel production from oil and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v.44, n.6, p.1429-1436, 2001.

CARMO JR., A.C.; DE SOUZA, L.K.C.; DA COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.R. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicata Al-MCM-41. **Fuel**, v.88, p.461-468, 2009.

COSTA NETO, P.R.; CARO, M.S.B.; MAZZUCO, L.M.; NASCIMENTO, M.G. Quantification of soybean oil ethanolsis with  $^1\text{H}$  NMR. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.81, n.12, p.1111-1114, 2004.

CRUZ, A.E.B.; BANDA, J.A.M.; MENDOZA, H.; RAMOS-GALVAN, C.E.; MELO, M.A.M.; ESQUIVEL, D. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 e SBA-16 for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v.166, p.111-115, 2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodieselas transportation fuel. **Energy Policy**, v.35, p.4661-4670, 2007.

DEMIRBAS, A. **Biofuels: securing the planet's future energy needs**. 1.ed. London: Springer, 2009.

ENCIMAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolsis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v.88, p.513-522, 2007.

European Committee for Standardization. EN 14111, Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – **Determination of Iodine Value**, 2003.

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. **Quim. Nova**, v.XY, p.1-4, 2011.

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

GALVÃO, L.P.F.C.; BARBOSA, M.N.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J.; SANTOS, A.G.D.; LUZ JR., G.E. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Quim. Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.F.  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.72, p.1239-1241, 1995.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1097-1107, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), 2004.

IGLESIAS, J.; MELERO, J.A.; BAUTISTA, L.F.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R.; ANDREOLA, M.T.; LIZARRAGA-FERNÁNDEZ, A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. **Catalysis Today**, v.167, p.46-55, 2011.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Zirconium doped MCM-41 supported  $\text{WO}_3$  solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v.379, p. 61-68, 2010.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.105, p. 199-205, 2011a.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Methanolysis of sunflower oil catalyzed by acidic  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  supported on SBA-15. **Applied Catalysis A: General**, v.405, p.93-100, 2011b.

KIM, H.-J.; KANG, B.-S.; KIM, M.-J.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S.; LEE, K.-Y. Development of heterogeneous catalyst system for esterification of free fatty acid contained in used vegetable oil. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.153, p.201-204, 2004.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.77, n.5, p.489-493, 2000.

- KOLLAR, S.R.M.; SUAREZ, P.A.Z.; NASCIMENTO, C.J. Comparação entre método tradicional e espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN de baixo campo (FT-60) para a determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos contidos em amostras de biodiesel obtidas por reação de esterificação. **In: 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Biodiesel-Inovação Tecnológica e Qualidade**, v.2, Lavras: UFLA, 2010.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v.80, p.693-698, 2001.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v.91, p.289-295, 2004.
- LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterificação of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p.500-518, 2010.
- LI, H.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; THOMMES, M.; CHE, S. Synthesis of carbon of replicas SBA-1 and SBA-7 mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.95, p.193-199, 2006.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v.245, p.132-140, 2006.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p.5353-5363, 2005.
- LUCENA, I.L.; SABOYA, R.M.A.; OLIVEIRA, J.F.G.; RODRIGUES, M.L.; TORRES, A.E.B.; CAVALCANTE JR., C.L.; PARENTE JR., E.J.S.; SILVA, G.F.; FERNANDES,

F.A.N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. **Fuel**, v.90, p.902-904, 2011.

LUZ JR., G.E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (Mauritia flexuosa L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. 116f. Tese (Doutorado em Química), UFRN, Natal, 2010.

LUZ JR., G.E.; LIMA, S.H.; MELO, A.C.R.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **Journal of Materials Science**, v. 45, p.1117-1122, 2010.

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

MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass & Bioenergy**, v.32, p. 892-895, 2008.

MENG, X.; LU, D.; TATSUMI, T. Synthesis of mesoporous silica single crystal SBA-16 assisted by fluorinated surfactants with short carbon-chains. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.105, p.15-23, 2007.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p.248-268, 2006.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v.56, p.7-11, 1996.

MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.75, n.9, p.1091-1094, 1998.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MU, Z.; LI, J.J.; HAO, Z.P.; QIAO, S.Z. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.113, p.72-80, 2008.

NORMA ANALÍTICA DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Procedimento 056/IV**.

Disponível

<[http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com\\_remository&Itemid=0&func=startdown&id=5](http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=startdown&id=5)>. Acessado em setembro de 2011.

OLIVEIRA, C.F.; DEZANETI, L.M.; GARCIA, F.A.C.; DE MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; ALVIM, K.S.P. Esterification of oleic oil with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v.372, p.153-161, 2010.

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

PARRINST. Disponível em < <http://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/series-4560-100-600-ml-mini-reactors/>>. Acessado em dezembro de 2011.

PÉREZ-PARIENTE, J.; DÍAZ, I.; MOHINO, F.; SASTRE, E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalized mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.254, p.173-188, 2003.

PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F.; BLANCO, C.; SANCHEZ, L. Synthesis and characterization of lanthanum incorporated mesoporous molecular sieves. **Applied Surface Science**, v.238, p.320-323, 2004.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P.E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.53, p.53-59, 2010.

QUINTELLA, S.A. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada SBA-15 modificada com lantânio**. 2009. 91f. Tese (Doutorado em Química), UFRN, Natal, 2009.

QUINTELLA, S.A.; SABOYA, R.M.A.; SALMIN, D.C.; NOVAES, D.S.; ARAÚJO, A.S.; ALBUQUERQUE, M.C.G.; CAVALCANTE JR., C.L. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. **Renewable Energy**, v.38, p.136-140, 2012.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e Gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v.27, p.60-67, 2007.

RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI, A.; HAARIO, H.; LEHTONEN, J.; SUNDQVIST, A.; TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, v.52, n.19, p.3369- 3381, 1997.

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina livre e total em biodiesel B100 por cromatografia a gás. **Revista Analytica**, n.30, p.90-95, 2007.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.2484-2494, 2008.

SILVA, C.L.M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), UNICAMP, Campinas, 2005.

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

SUN, H.; DING, Y.; DUAN, J.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; LOU, H.; ZHENG, X. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO<sub>2</sub> supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Bioresource Technology**, v.101, p.953-958, 2010.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, n.21, p.7978-7982, 2005.

TROPECÊLO, A.I.; CASIMIRO, M.H.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. **Applied Catalysis A: General**, v.390, p.183-189, 2010.

WILLIAMS, P.T.; HORSE, P.A. The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.31, p.39-61, 1995.

YAN, S.; SALLEY, S.O.; SIMON NG, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.353, p.203-212, 2009a.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.O.; SIMON NG, K.Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v.360, p.163-170, 2009b.

YU, H.; ZHAI, Q.Z. Preparation and characterization of (SBA-15) – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host-guest composite materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v.181, p.2424-2432, 2008.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROURA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v.90, p.770-777, 2009.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, D.G. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.6024-6036, 1998a.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v.279, n.5350, p.548-552, 1998b.

## ANEXO

**Resolução ANP N° 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. REGULAMENTO TÉCNICO N° 1/2008 (Especificação do Biodiesel-B100).**

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII <sup>1</sup>	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. <sup>2</sup>	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. <sup>3</sup>	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono <sup>4</sup>	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107

*Produção de Biodiesel Empregando Catalisadores Nanoestruturados do Tipo SBA-15*

*Modificada com Lantânio*

Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano <sup>5</sup>	-	Anotar	-	613 6890 <sup>6</sup>	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 <sup>7</sup>	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 <sup>8</sup>
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 <sup>8</sup> -	- EN 14105 <sup>8</sup> EN 14106 <sup>8</sup>
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 <sup>8</sup> -	- EN 14105 <sup>10</sup>
Mono, di, triacilglicerol <sup>5</sup>	% massa	Anotar	15342 15344	6584 <sup>8</sup>	- - EN 14105 <sup>8</sup>
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo <sup>5</sup>	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. <sup>2</sup>	h	6	-	-	EN 14112 <sup>8</sup>

<sup>1</sup> LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

<sup>2</sup> O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

<sup>3</sup> Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

<sup>4</sup> O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

<sup>5</sup> Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

<sup>6</sup> Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

<sup>7</sup> O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

<sup>8</sup> Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

---

***Produção de Biodiesel Empregando Catalisadores Nanoestruturados do Tipo SBA-15***

***Modificada com Lantânio***