

Alesandro Bail

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS
DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, no Departamento de Química, do Setor de Ciência Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Curitiba

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE PESQUISA EM QUÍMICA BIOINORGÂNICA E CATÁLISE

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFPR**

**TÍTULO: UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA A
OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS
A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

ALUNO: ALESANDRO BAIL

ORIENTADOR: Prof.^a Dr.^a SHIRLEY NAKAGAKI

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIZ PEREIRA RAMOS

Curitiba – Abril de 2008

TERMO DE APROVAÇÃO

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO
DE SOJA**

por

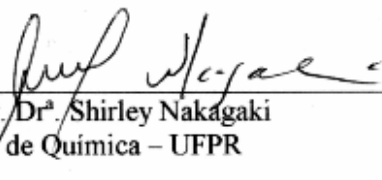
ALESANDRO BAIL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

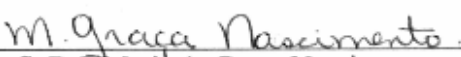
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

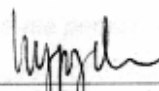
Orientador:



Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento
Dep. de Química – UFSC



Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 10 de abril de 2008.

*Dê-me braços fortes para enfrentar meus inimigos,
Dê-me olhos para ver a verdade,
Dê-me pernas, talvez eu precise correr,
E preencha meu coração com a fé que não perderei,
Eu não quero perder.*

(Michael Kiske)

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Shirley Nakagaki, pela orientação, confiança, parceria, discussões e sugestões. Parceria produtiva desde 2003 quando iniciei minha jornada científica.

Ao Prof. Luiz Pereira Ramos, pela co-orientação, parceria, sugestões, discussões e pela parceria entre os Laboratórios de Bioinorgânica e Catálise e Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ).

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, em especial ao Prof. Fábio Souza Nunes, a Prof.^a Maria Aparecida F. C. Oliveira, ao Prof. Antônio Sávio Mangrich, a Prof.^a Jaísa Fernandes Soares, a Prof.^a Sueli Maria Drechsel e ao Prof. Aldo Gorgatti Zarbin.

A todos os funcionários do Departamento de Química.

À Prof.^a Kátia Ciuffi, da Universidade de Franca, pelas análises termogravimétricas.

Aos colegas da Pós-Graduação, em especial, Alexandre, Aline, Ana Paula, Claudinei, Clayton, Érica, Eriza, Fabiano, Gregório, Heveline, Humberto, Leandro, Rodrigo, Silvio, Tiago e Thiago,

Aos colegas dos Laboratórios de Bioinorgânica e Catálise e Centro de Pesquisa Aplicada, em especial, a Vannia Cristina dos Santos e ao Victor Hugo Rodrigues de Souza, colegas sem os quais este trabalho certamente não teria o mesmo êxito.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo fornecimento da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	Página
LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
LISTA DE ABREVIATURAS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Estado da arte	01
1.2. Definição e características	05
1.3. Catalisadores homogêneos – processos convencionais	07
1.4. Catalisadores heterogêneos	12
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Gerais	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Técnicas	21
3.1.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)	21
3.1.2. Difractometria de raios-X (XRD)	21
3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DSC)	21
3.1.4. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H RMN)	22
3.1.5. Cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE)	22
3.1.6. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	23
3.2. Materiais	24
3.2.1. Matérias-primas	24
3.2.2. Agente transesterificante (metanol)	24
3.2.3. Agente quelante (8-hidroxiquinolina)	25
3.2.4. Padrões do óxido de molibdênio e molibdato de sódio di-hidratado	25
3.3. Métodos	25
3.3.1. Caracterização das matérias-primas	25
3.3.2. Síntese do catalisador Na ₂ MoO ₄	26
3.3.3. Caracterização do catalisador Na ₂ MoO ₄	27
3.3.4. Metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na ₂ MoO ₄	27
3.3.5. Caracterização dos ésteres metílicos	28
3.3.6. Monitoramento da reciclagem do catalisador Na ₂ MoO ₄	30
3.3.7. Reação de transesterificação dos óleos de soja degomado e residual de fritura com metanol, utilizando o catalisador Na ₂ MoO ₄	31
3.3.8. Avaliação da solubilidade do molibdato de sódio em metanol e da atividade catalítica da fase solúvel	31
3.3.9. Avaliação da solubilidade do molibdato de sódio em glicerina	33
3.3.10. Determinação gravimétrica da concentração do molibdato de sódio presente na glicerina formada como co-produto de uma reação de transesterificação do óleo de soja refinado	33

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1.	Caracterização das matérias-primas	35
4.2.	Caracterização do catalisador Na_2MoO_4	30
4.3.	Metanólise do óleo de soja	43
4.4.	Caracterização dos ésteres metílicos	54
4.5.	Avaliação da atividade catalítica do molibdato de sódio em meio homogêneo	63
4.6.	Monitoramento do catalisador Na_2MoO_4 nos processos de reciclagem	65
4.7.	Proposta de mecanismo de catálise do Na_2MoO_4	71
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
7.	ANEXO 1	89
7.1	Transcrição do Método Oficial Da 14-48 da <i>American Oil Chemical Society</i> para determinação de ácidos graxos livres	89

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1: Composição média do óleo de soja em termos dos ácidos graxos majoritários	09
TABELA 2: Composição média do óleo de soja bruto e refinado	10
TABELA 3: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação da razão molar metanol:óleo	44
TABELA 4: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação da quantidade de catalisador em relação a massa de óleo	45
TABELA 5: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação do tempo de reação	45
TABELA 6: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Temperatura do banho térmico superior a temperatura de ebulição do metanol	47
TABELA 7: Transesterificação dos óleos de soja degomado e residual de fritura	54
TABELA 8: Rendimento das reações de transesterificação empregando o catalisador Na_2MoO_4 reciclado	67

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Reservas mundiais de petróleo – 2003 (em bilhões de barris)	01
FIGURA 2: Mercado do petróleo e diesel no Brasil considerando (a) produção, (b) consumo total e (c) importação	02
FIGURA 3: Energia interna oferecida no Brasil em 2005	03
FIGURA 4: Representação esquemática da reação de transesterificação	05
FIGURA 5: Composição do óleo de soja em termos dos cinco ácidos graxos majoritários, considerando a estereoquímica das moléculas	07
FIGURA 6: Representação das moléculas que compõe a mistura obtida numa reação de conversão parcial	08
FIGURA 7: Esquema da proposta de mecanismo para a reação de transesterificação catalisada pela hidrotalcita Mg-Al-O- <i>t</i> -Bu	16
FIGURA 8: Esquema da síntese do Na ₂ MoO ₄ utilizado como catalisador	26
FIGURA 9: Esquema da síntese dos ésteres metílicos catalisada pelo Na ₂ MoO ₄ nas melhores condições experimentais estabelecidas	28
FIGURA 10: Esquema da recuperação, lavagem e reciclagem do catalisador Na ₂ MoO ₄	30
FIGURA 11: Esquema das avaliações da solubilidade do Na ₂ MoO ₄ no meio de reação	32
FIGURA 12: Estrutura cristalina do Na ₂ MoO ₄ •2H ₂ O vista ao longo do eixo <i>a</i> . Camadas de água e camadas de ânions molibdato são vistas alternadamente ...	36

FIGURA 13: Difractogramas de raios-X dos sólidos obtidos neste trabalho (a) MoO_3 , (b) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial, (c) Na_2MoO_4 anidro comercial, (d) Na_2MoO_4 anidro sintetizado e (e) Na_2MoO_4 anidro sintetizado, após primeira reciclagem	38
FIGURA 14: TGA (a) e DSC (b) do sólido molibdato de sódio anidro sintetizado (Na_2MoO_4)	41
FIGURA 15: TGA (a) e DSC (b) do sólido molibdato de sódio dihidratado comercial ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	42
FIGURA 16: Comportamento da reação de transesterificação como função da razão molar metanol:óleo de soja	49
FIGURA 17: Avaliação da conversão do óleo de soja em ésteres metílicos como função do tempo de reação	50
FIGURA 18: Avaliação da conversão do óleo de soja em ésteres metílicos como função da concentração do catalisador	52
FIGURA 19: Cromatografia de fase-reversa (C-18). Ésteres metílicos obtidos na transesterificação do óleo de soja na faixa de 0,5 a 3,5 h de reação. (a) linolenato de metila, (b) linoleato de metila, (c) oleato de metila, (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila	55
FIGURA 20: Aspecto dos produtos da reação de transesterificação do óleo de soja refinado (à esquerda), degomado (ao centro) e residual de fritura (à direita), após evaporação rotativa do metanol e centrifugação	56
FIGURA 21: Cromatogramas obtidos a partir da análise de cromatografia de exclusão por tamanho. Monitoramento da presença de intermediários de reação	58

FIGURA 22: Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio de uma molécula de triacilglicerol hipotética	60
FIGURA 23: Espectro de ^1H RMN dos ésteres metílicos (a) conversão total e (b) conversão parcial	61
FIGURA 24: Detalhe do espectro de ^1H RMN dos ésteres metílicos apresentados na Figura 23	62
FIGURA 25: Espectro na região do infravermelho do catalisador (a) antes da reação, (b) após uma, (c) duas e (d) três reações seqüenciais de transesterificação do óleo de soja, nas quais o catalisador foi recuperado	66
FIGURA 26: Representação das estruturas do ligante 8-hidroquinolina e do complexo com molibdênio (VI)	70
Figura 27: Proposta de mecanismo para a metanólise do óleo de soja catalisada por Na_2MoO_4 anidro	72

LISTA DE ABREVIATURAS

INPI = Instituto Nacional de Propriedade Industrial

TGA = Análise termogravimétrica

DSC = Análise térmica diferencial

^1H RMN = Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

CLAE = Cromatografia a líquido de alta eficiência

XRD = Difractometria de raios-X

FTIR = Espectroscopia vibracional no infravermelho

A.O.C.S = American Oil Chemical Society

$R_{\text{ÉSTER}}$ = Rendimento em ésteres metílicos das reações de transesterificação

ME = Massa de ésteres metílicos

MO = Massa de óleo de soja

TE = Teor de ésteres

FC = Fator de correção mássico

A_1 = Área referente ao singlete dos átomos de hidrogênio equivalentes do grupo metóxi

A_2 = área do sinal referente à ressonância dos hidrogênios do grupo metileno existente entre as duplas ligações do ácido linoléico ou linolênico.

M:O = Razão molar metanol:óleo de soja

Q_c = Quantidade do catalisador

T_r = Tempo de reação

CCD = Cromatografia em camada delgada

CET = Cromatografia de exclusão por tamanho

UV-Vis = Espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível

RESUMO

O molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4) foi investigado como um novo catalisador heterogêneo para a metanólise do óleo de soja. O Na_2MoO_4 anidro foi sintetizado a partir do óxido de molibdênio (MoO_3) e subseqüentemente caracterizado por difratometria de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DSC) e espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O catalisador Na_2MoO_4 sintetizado mostrou propriedades químicas e atividade catalítica semelhante ao composto Na_2MoO_4 comercialmente disponível. As reações de metanólise foram realizadas sob várias condições de reação, utilizando três tipos de fontes lipídicas: óleo de soja refinado, degomado e residual de fritura. As reações foram realizadas sob diferentes temperaturas, tempos, concentração do catalisador e razão molar metanol:óleo de soja. Os rendimentos das reações foram avaliados a partir da cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) usando colunas de fase-reversa e exclusão por tamanho, bem como por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN). A metanólise do óleo de soja refinado alcançou rendimento máximo de 95 % sob as seguintes condições de reação: 5,0 % de catalisador em relação a massa de óleo, razão molar metanol:óleo de soja 54:1 e 3 h de reação sob refluxo de metanol (65°C), sem a necessidade de qualquer tipo de purificação dos ésteres obtidos. Por outro lado, houve um decréscimo de 1,10 % e 3,19 % no rendimento das reações quando óleo residual de fritura e degomado foram utilizados, respectivamente. A reciclagem do catalisador Na_2MoO_4 foi possível após sua lavagem com uma mistura metanol:hexano (2:1 v/v). Como resultado das reciclagens, um decréscimo de 11,4 %, em média, foi observado no rendimento das reações. Entretanto, o catalisador foi parcialmente solúvel na fase referente a glicerina, resultando em 15,7 % de perda mássica em cada etapa da reciclagem. A proposta de mecanismo para a metanólise do óleo de soja apresentada foi baseada no fato do átomo de molibdênio possuir uma alta acidez de Lewis devido ao alto estado de oxidação deste metal de transição na molécula do Na_2MoO_4 , induzindo a formação de uma espécie nucleofílica intermediária que ataca o carbono da carbonila da molécula do triacilglicerol do óleo de soja.

Palavras-chave: Biodiesel, molibdato de sódio, catálise heterogênea, metanólise

ABSTRACT

Anhydrous sodium molybdate (Na_2MoO_4) was investigated as a new heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. Anhydrous Na_2MoO_4 was synthesized from molybdenum oxide (MoO_3) and subsequently characterized by X-ray diffraction (XDR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The synthesized Na_2MoO_4 catalyst showed chemical properties and catalytic activity equivalent to those of commercially available Na_2MoO_4 . Methanolysis reactions were performed at various experimental conditions using three different lipid sources: crude, degummed and refined soybean oil. Reactions were carried out at different temperatures, times, catalyst concentrations and methanol:oil molar ratios. Reaction yields were evaluated by high performance liquid chromatography (HPLC) using reverse-phase (RP-HPLC) and size exclusion (HPSEC) analytical columns, as well as by hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. Refined soybean oil methanolysis reached a maximum ester yield of 95 wt% under the following reaction conditions: 5.0 % of catalyst in relation to the oil mass, methanol:soybean oil molar ratio of 54:1 and 3 h of reaction under methanol reflux (65 °C). Methyl esters obtained were not subjected to any purification stage before of the characterization analysis. On the other hand, there was a decrease of 1.10 % and 3.19 % in the reaction yield when degummed and waste cooking oil were used for transesterification, respectively. Recycling of the Na_2MoO_4 catalyst was only possible after washing of the spent catalyst with methanol:hexane (2:1, vol/vol). As a result of two recycling procedures, a decrease of 11.4 % was observed in the reaction yield. However, the catalyst was partially soluble in the glycerin phase, resulting in a 15.7 % mass loss at every recycling stage. A reaction mechanism for the methanolysis of vegetable oils was proposed. Molybdenum has a high Lewis acid character due to the high oxidation state of this transition metal ion and this acidity induced the formation of transient nucleophilic specimens that were able to attack the carbonyl carbon atom of the soybean oil triacylglycerols.

Keywords: Biodiesel, sodium molybdate, heterogeneous catalysis, methanolysis

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estado da arte

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância [1]. Neste sentido, o interesse por combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis (biocombustíveis) tem aumentado significativamente nos últimos anos devido à instabilidade geo-política relacionada ao mercado mundial do petróleo e, sobretudo, ao apelo ambiental associado ao controle dos níveis de emissões gasosas provenientes da combustão de fontes não-renováveis [2].

As reservas mundiais de petróleo (Figura 1) totalizam cerca de 1.150 bilhões de barris (mil cento e cinquenta bilhões de barris) e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris por dia.

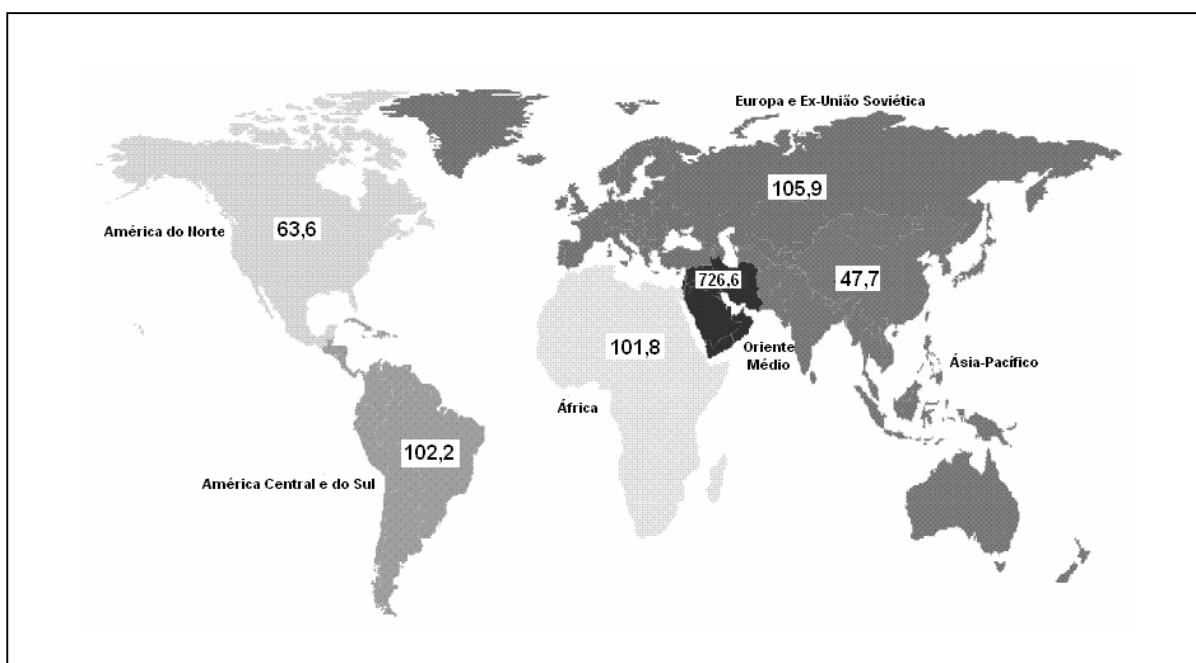


Figura 1: Reservas mundiais de petróleo – 2003 (em bilhões de barris) [4].

Considerando este consumo, pesquisadores acreditam que as reservas atuais se esgotarão até a metade deste século. Além disso, é importante ressaltar que, nesse cálculo, não foi contabilizada a tendência do crescimento no consumo, o que leva à conclusão de que, não havendo novas descobertas, o tempo para esgotamento das reservas de petróleo seria ainda menor. Por outro lado, é de se prever que, antes do esgotamento das reservas, o preço do petróleo ficará tão elevado que a sua utilização como combustível não será mais interessante, denotando uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo [3].

No cenário nacional é possível observar o crescente aumento na demanda e produção de petróleo e diesel no período entre 1989 a 2005 (Figura 2).

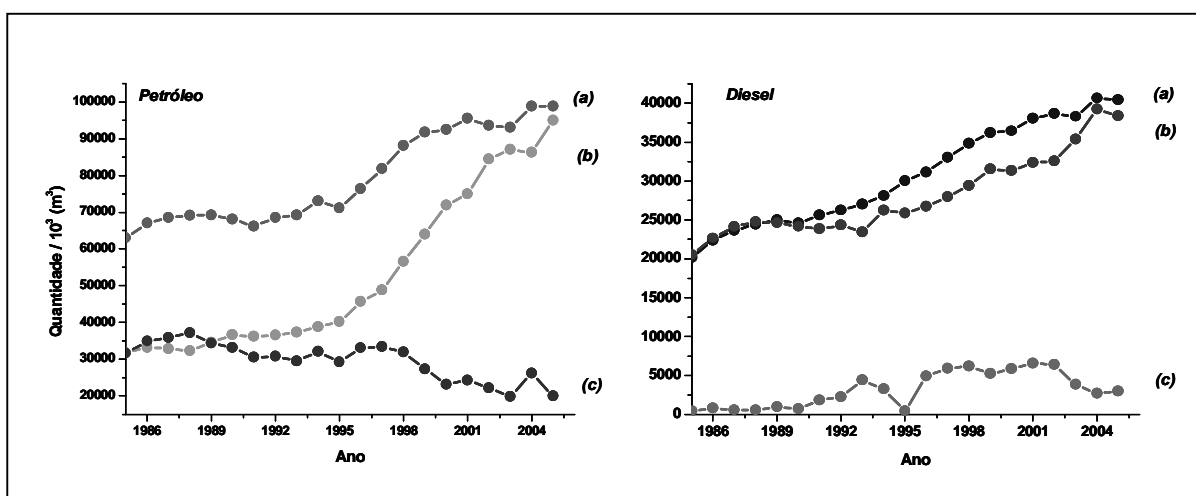


Figura 2: Mercado do petróleo e diesel no Brasil considerando (a) produção, (b) consumo total e (c) importação [5].

É facilmente notado que, embora tenha havido um aumento no consumo, a redução na importação do petróleo foi causada por um significativo crescimento da produção interna. Por outro lado, o aumento no consumo do diesel causa uma necessidade constante de importação direta deste combustível, uma vez que o

aumento da produção interna não garante auto-suficiência. Certamente, embora o aumento da produção de petróleo no Brasil tenha sido significativo, a dependência externa com relação ao diesel foi aproximadamente estável na última década [4].

Considerando que 80 % do consumo de diesel está relacionado diretamente ao público consumidor e ao transporte de bens [5], o aumento ou estabilização na dependência externa deste combustível provavelmente será dramática à economia brasileira, no caso de qualquer indisponibilidade mais acentuada do combustível no mercado. Neste sentido, a substituição parcial do diesel por biodiesel não somente contribuirá para o desenvolvimento social e agrário, mas também será importante no que diz respeito à diminuição da dependência externa do combustível fóssil [6].

A Figura 3 mostra que, diferentemente de outros países, o Brasil possui uma matriz energética onde as fontes de caráter renovável representam cerca de 50% da energia disponível, com a biomassa tornando-se a segunda maior fonte de energia [7].

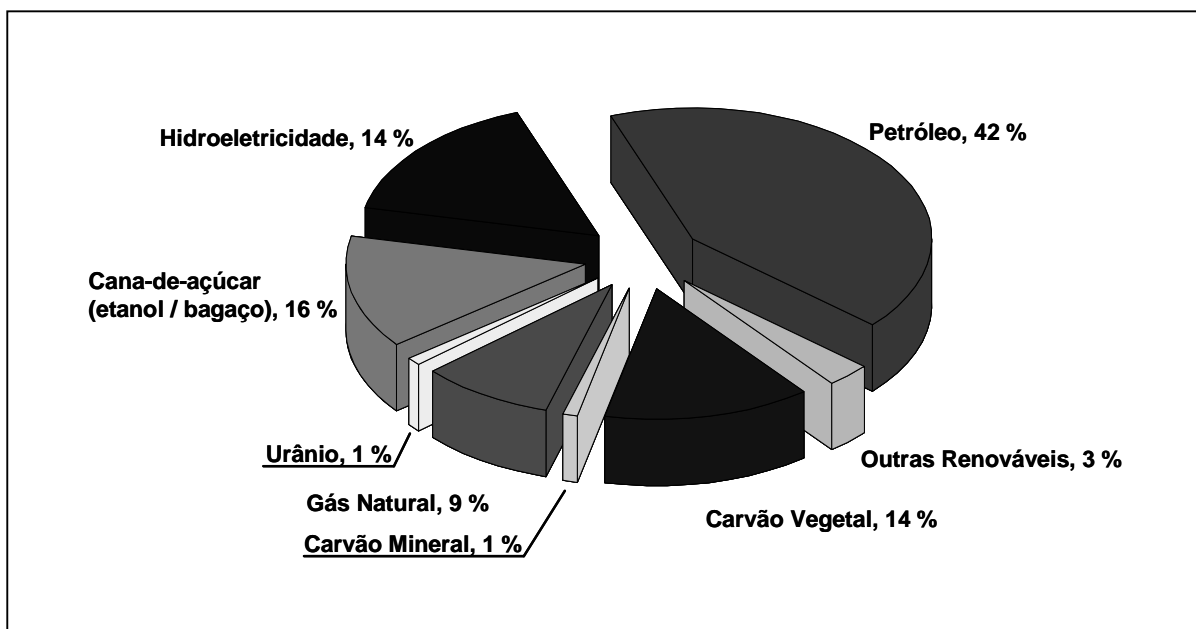


Figura 3: Energia interna oferecida no Brasil em 2005 [7].

A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustíveis tem sido considerada desde o início do uso de motores do ciclo Diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado na ignição por compressão: o motor diesel.

Uma grande variedade de combustíveis foi testada e, de acordo com o prefácio do livro *Thermodynamics* / (Chalkey, 1911) [8], Rudolph Diesel afirmou que a sua invenção poderia ser alimentada por óleos vegetais, corroborando com os ideais do governo francês que incentivava o uso de óleos vegetais como combustível, na tentativa de promover o desenvolvimento agrícola em países onde este tipo de motor fosse utilizado.

Entretanto, diversas desvantagens do uso direto dos óleos vegetais *in natura* são atualmente conhecidas. Algumas destas desvantagens são: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a solubilização parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor; (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção [9, 10].

Para resolver estas desconformidades, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados do século passado, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (Figura 4), cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica [9, 11].

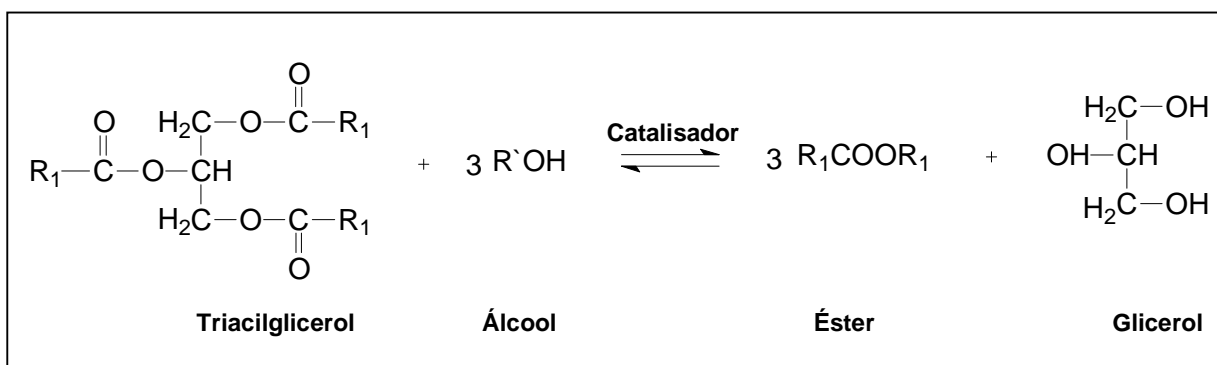


Figura 4: Representação esquemática da reação de transesterificação [12].

1.2. Definição e características

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de transesterificação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcoois, geralmente de cadeia carbônica curta, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, básico [13,14] ou enzimático [15].

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pelo craqueamento catalítico de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de

dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel [16-18].

Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão somente definido como ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos, ou seja, o produto da transesterificação de óleos vegetais.

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem apresentado características ideais como substituto parcial ou integral do diesel oriundo do petróleo devido, em geral, às seguintes vantagens: (a) é biodegradável e apresenta baixa toxicidade, evitando a contaminação de lençóis freáticos, vida marinha e outros ambientes delicados; (b) apresenta balanço energético favorável; (c) contribui para a redução do efeito estufa, em concordância com as exigências do Protocolo de Kyoto, (d) diminui os níveis de emissões de exaustão do motor (CO, SO_x, hidrocarbonetos, materiais particulados, fuligem e compostos aromáticos); (e) acarreta menor dependência na importação do petróleo bruto e seus derivados; e (f) sua produção pode favorecer a economia rural, melhorar a distribuição de renda e oferecer melhores condições de vida aos agricultores de pequeno e médio porte [19-21].

O crescente interesse tecnológico pelo biodiesel pode ser constatado através do banco de dados de órgãos responsáveis por publicações nesta área, como a (i) *Brazilian Patent Office* (INPI) - www.inpi.gov.br, a (ii) *European Patent Office* - ep.espacenet.com e a (iii) *American Patent Office* - www.uspto.gov. Desde o ano 2000, são 134 publicações científicas e 84 processos de patente publicados ou submetidos. O Brasil ocupa a terceira posição em número de patentes sobre biodiesel [22].

1.3. Catalisadores homogêneos - processos convencionais

Enquanto que a pirólise ou craqueamento térmico produz hidrocarbonetos não oxigenados que, mediante destilação fracionada, rendem frações leves (biogasolina) e frações pesadas (diesel vegetal) para uso em aplicações combustíveis, a transesterificação, também chamada alcoólise, produz ésteres graxos e glicerol através da reação do óleo vegetal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) [23].

A produção de biodiesel é geralmente realizada usando óleos vegetais ou gorduras animais como matéria-prima. O óleo de soja, assim como todos os óleos vegetais, apresenta uma composição baseada em diferentes tipos de ácidos graxos ligados ao glicerol, formando a molécula chamada triacilglicerol ou triglicerídeo, além dos componentes minoritários, tais como, esteróis, tocoferóis, vitaminas e fosfatídeos [24]. No caso específico do óleo de soja refinado, são cinco os ácidos graxos majoritários ligados à molécula de glicerol (Figura 5).

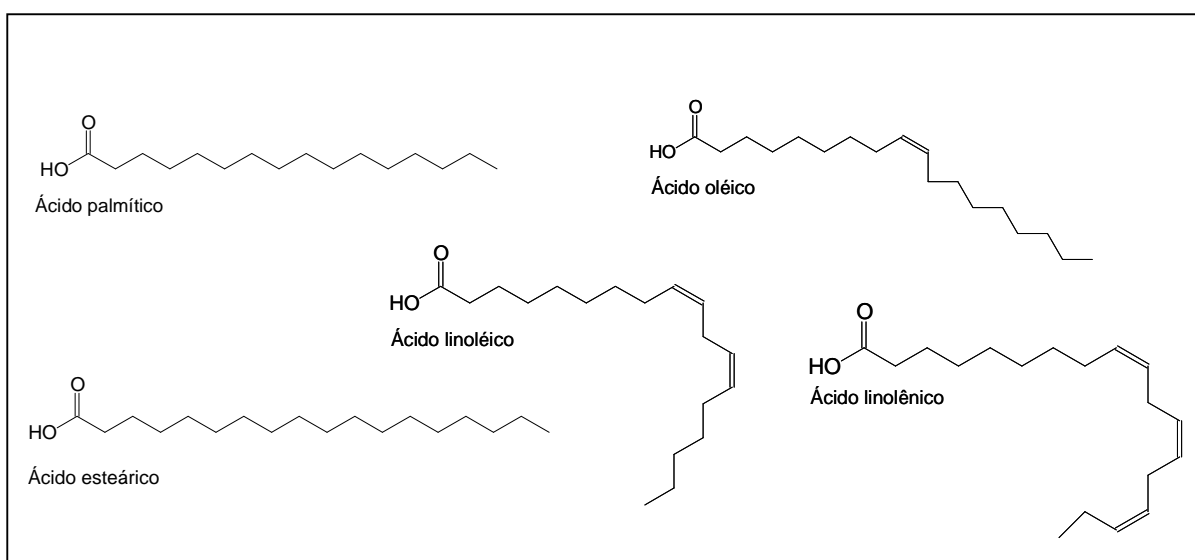


Figura 5: Composição do óleo de soja em termos dos cinco ácidos graxos majoritários, considerando a estereoquímica das moléculas.

Numa reação de transesterificação de conversão total típica entre um triacilglicerol e um álcool de cadeia curta, como o metanol, por exemplo, espera-se como produto uma mistura de ésteres metílicos (composição média baseada nos cinco ácidos graxos majoritários do triacilglicerol), além do glicerol (glicerina) como co-produto. No caso de uma reação parcial, espera-se que a mistura final seja composta pelos ésteres metílicos e glicerol, além da parcela contendo os tri, di e monoacilgliceróis não convertidos [25, 26] (Figura 6).

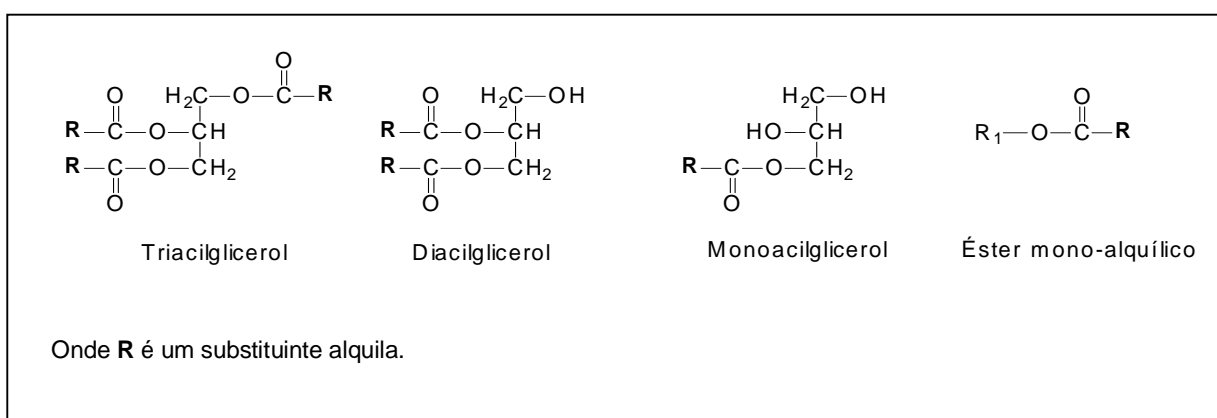


Figura 6: Representação das moléculas que compõe a mistura obtida numa reação de conversão parcial.

A concentração de cada ácido graxo ligado à molécula do triacilglicerol é dependente do tipo de oleaginosa, mas no óleo de soja, um valor médio [27] pode ser observado a seguir (Tabela 1). Além disso, a nomenclatura IUPAC, bem como, suas fórmulas moleculares e nomes usuais podem ser observados.

Tabela 1: Composição média do óleo de soja em termos dos ácidos graxos majoritários.

Nomenclatura usual	Fórmula molecular	Nomenclatura IUPAC (posição da dupla ligação)	Concentração média (%)
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	Ácido hexadecanóico (16:0)	11,5
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	Ácido octadecanóico (18:0)	4,0
Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido octadecenóico (18:1)	24,5
Ácido linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	Ácido octadecadienóico (18:2)	53,0
Ácido linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	Ácido octadecatrienóico (18:3)	7,0

Na Tabela 2, são apresentados os componentes minoritários do óleo de soja bruto e refinado.

Tabela 2: Composição média do óleo de soja bruto e refinado [24].

Componente	Óleo bruto	Óleo refinado
Triacilgliceróis (%)	95 - 97	> 99
Fosfatídeos (%)	1,5 - 2,5	0,003 - 0,045
Material insaponificável (%)	1,6	0,3
Esteróis (%)	0,33	0,13
Tocoferóis (%)	0,16 - 0,21	0,11 - 0,18
Hidrocarbonetos (%)	0,014	0,01
Ácidos graxos livres (%)	0,3 - 0,7	< 0,05
Metais traço		
Ferro (ppm)	1 - 3	0,1 - 0,3
Cobre (ppm)	0,03 - 0,05	0,02 - 0,06

O biodiesel é produzido através da transesterificação na presença de catalisadores apropriados (Figura 4). A estequiometria requer 3 mol de álcool e 1 mol de triacilglicerol para formar 3 mol de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. O processo global corresponde a uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diacilgliceróis e monoacilgliceróis são produtos intermediários.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores homogêneos mais utilizados são os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio, devido, principalmente, a sua alta reatividade e tecnologia bem desenvolvida. Por outro lado, o emprego da transesterificação *via* rota básica como processo de produção de biodiesel forma sabões, ainda que em pequenas quantidades, e a ação emulsificante destes compostos dificulta a recuperação do biodiesel formado no meio de reação.

A reação de formação de sabões também é uma reação secundária indesejável porque o catalisador é parcialmente consumido, diminuindo o rendimento da reação de transesterificação e dificultando os passos subseqüentes de separação e purificação. A remoção deste catalisador é tecnicamente difícil e agrega maior custo ao produto final. Além disso, a geração de grandes quantidades de resíduo e a dificuldade para reciclá-lo torna os catalisadores usuais menos favoráveis [28, 29].

Em reações com catalisadores homogêneos alcalinos convencionais as condições de reação são mais brandas. Muito comumente utiliza-se razão molar álcool:óleo 6:1 (apenas o dobro da relação estequiométrica), concentração do

catalisador em torno de 1,0 % em relação a massa de óleo, temperatura na faixa de 50 – 65 °C e tempos de reação que vão de 0,5 a 3,0 h [30].

Embora o uso de determinados catalisadores alcalinos homogêneos permita altas taxas de conversão dos triacilgliceróis em seus ésteres correspondentes, em condições brandas de reação, vários inconvenientes são encontrados: a recuperação da glicerina é difícil; devido sua alta solubilidade, a remoção do catalisador do meio de reação é dificultada; o resíduo aquoso oriundo do tratamento precisa ser descartado corretamente e a presença de ácidos graxos livres e água interferem fortemente no processo [23, 25, 31, 32].

1.4. Catalisadores heterogêneos

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a alcoólise de triacilgliceróis. Estes catalisadores simplificam muito a separação e purificação dos co-produtos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis [33], exceto em casos onde o catalisador sofre processo de lixiviação [34]. Entretanto, o desempenho destes catalisadores é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores alcalinos homogêneos, pois, em geral, os tempos e temperaturas de reação são mais elevados, no entanto isto não inviabiliza o processo, devido à possibilidade de reciclagem que estes catalisadores podem apresentar.

Um grande número de catalisadores heterogêneos tem sido relatado na literatura, tais como, enzimas [35, 36], óxidos e oxossais [37, 45, 46], óxidos impregnados [38, 39, 50], complexos inorgânicos [40], hidróxidos duplos lamelares [42-44], zeólitas [47, 48] e resinas fortemente trocadoras de ânions [49].

O uso de enzimas imobilizadas como catalisadores para transesterificação foi investigado a partir das enzimas comerciais Lipozyme[®] TL IM e Novozym[®] 435. As condições de reação foram variadas, mas os melhores resultados foram obtidos quando a razão molar álcool:óleo foi de 6:1 e 18:1 para Lipozyme[®] TL IM e Novozym[®] 435, respectivamente. As demais condições de reação foram: concentração do catalisador imobilizado entre 5 e 10 % (considerando um *loading* de 50 % m/m), temperatura de 25 °C, 200 rpm de agitação magnética durante 24 h. Conversão de 81 e 86 %, respectivamente.

Foi verificado também que a conversão dos óleos vegetais empregados (óleos de soja, girassol, oliva e borragem) em ésteres monoalquílicos foi mais efetiva quando se utilizou etanol, devido a maior desativação das enzimas empregadas na presença de metanol, promovida pela facilidade de difusão pelo meio de reação do álcool de menor cadeia carbônica, devido a sua maior polaridade. A enzima Novozym[®] 435 manteve 84 % da sua atividade inicial após 9 ciclos de reação, contra 10 % da enzima Lipozyme[®] TL IM, em um estudo para avaliar a capacidade de reciclagem destes catalisadores [35].

A lipase *Mucor miehei* imobilizada (Lipozima IM-20) foi utilizada na reação de transesterificação a 10,0 % em relação à massa de óleo, 60 °C, razão molar álcool:óleo 30:1 e tempo de reação igual a 6 h. Obteve-se conversões na faixa de 86,8 a 99,2 %, mostrando o bom desempenho dos catalisadores enzimáticos [36].

Além da catálise enzimática, uma série de óxidos com características de ácidos e bases de Lewis (ZrO_2 , ZnO , $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2/\text{KNO}_3$) e a KNO_3 /zeólita KL foram testados como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de palma bruto (1,05 % de acidez livre) com metanol sob razão molar álcool:óleo 6:1, concentração do catalisador 3,0 % em relação a massa de óleo utilizada, temperatura de 200 °C, pressão de 50 bar (atmosfera de N_2) durante 4 horas de reação. Os melhores rendimentos foram obtidos quando se utilizou sólidos sulfatados, provavelmente, porque a presença deste ânion aumenta a concentração dos sítios ácidos de Lewis dos óxidos de estanho e zircônio. Nestes casos, o rendimento das reações chegou a 90 %, em termos de ésteres metílicos. Nas reações em que foram empregando os sólidos carregados com espécies básicas, como no caso da zeólita e da zircônia carregadas com KNO_3 , os rendimentos diminuíram, provavelmente devido à neutralização parcial do catalisador básico pelos ácidos graxos livres presentes no óleo. Segundo os autores, este fato pode ser evidenciado pela formação de emulsões quando estes catalisadores foram utilizados. Os óxidos de zinco e zircônio livres apresentaram desempenho intermediário. A partir destes resultados, pode-se concluir que a transesterificação de óleos vegetais com acidez elevada é mais eficiente na presença de catalisadores com características ácidas mais pronunciadas [37].

Um estudo comparativo entre catalisadores básicos heterogenizados como o $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e catalisadores homogêneos convencionais (NaOH) foi realizado frente a transesterificação do óleo de girassol com metanol. Foi considerado a influência da razão molar álcool:óleo, concentração e *loading* do catalisador suportado. Obtiveram-se conversões próximas de 100 % com razão molar metanol:óleo 24:1, 50 °C, 2,0 % (m/v) de catalisador, considerando o *loading* igual a

20 %, durante 24 h sob agitação. Este resultado é bastante expressivo e os autores os atribuem a alta concentração de sítios básicos de Brønsted-Lowry formados na superfície da alumina, devido a impregnação do NaOH, capazes de gerar grupos metóxidos que atuariam como o agente transesterificante. Entretanto, os próprios autores salientam que este tipo de catalisador sofre lixiviação de até 5,0 % da concentração inicial de NaOH impregnado, podendo ocorrer competição entre os mecanismos de catálise básica heterogênea e homogênea [38].

Outros sólidos com características básicas têm sido estudados, tais como $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, bem como complexos metálicos do tipo $\text{M}(\text{3-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde $\text{M} = \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Pb}$ ou Hg [39, 40].

Mais recentemente, catalisadores contendo fósforo e metais de transição, cuja fórmula geral é $\text{LnHP}_a\text{O}_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{lantanídeos}$, e os índices a e b variam conforme o estado de oxidação do metal) foram estudados e apresentaram altos rendimentos na reação de transesterificação de vários óleos vegetais e alguns álcoois de cadeia curta. Entretanto, a temperatura necessária (em torno de 170 °C) associada ao tempo de reação elevado, mas, principalmente, a possibilidade de lixiviação que estes catalisadores apresentam, pode encarecer o processo [41].

Ainda com relação à catálise heterogênea observa-se o uso de hidrotalcitas de fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tratadas a 550 °C como catalisador para a transesterificação de triacilgliceróis com metanol a 120°C e pressão de 6,9 bar. Neste trabalho não foi relatada a lixiviação de qualquer espécie solúvel no meio de reação, que pudesse associar a catálise a um processo homogêneo. Os rendimentos observados foram maiores que 90 % nas reações realizadas sob as melhores condições experimentais. Esta classe de catalisadores vem se mostrando

uma ótima alternativa ao processo homogêneo convencional, principalmente quando se utiliza um co-solvente [42].

As hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentam fórmula geral $[M_x^{II}M_{1-x}^{III}(\text{OH})_2]^{x+} [A_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde M^{II} e M^{III} são cátions di e trivalentes, respectivamente, e A^{m-} é um ânion. A estrutura dos HDL pode ser descrita como do tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ onde cátions divalentes estão situados no centro dos octaedros e os vértices são ocupados por íons hidróxido. A carga positiva é gerada pela substituição parcial dos cátions divalentes por cátions trivalentes dentro das camadas da estrutura e é balanceada pelas cargas negativas dos ânions solvatados entre as lamelas [43].

Baseados nesta característica, Goodwin Jr e colaboradores [44] apresentaram um esquema para a proposta de mecanismo da transesterificação modelo do acetoacetato de etila (Figura 7).

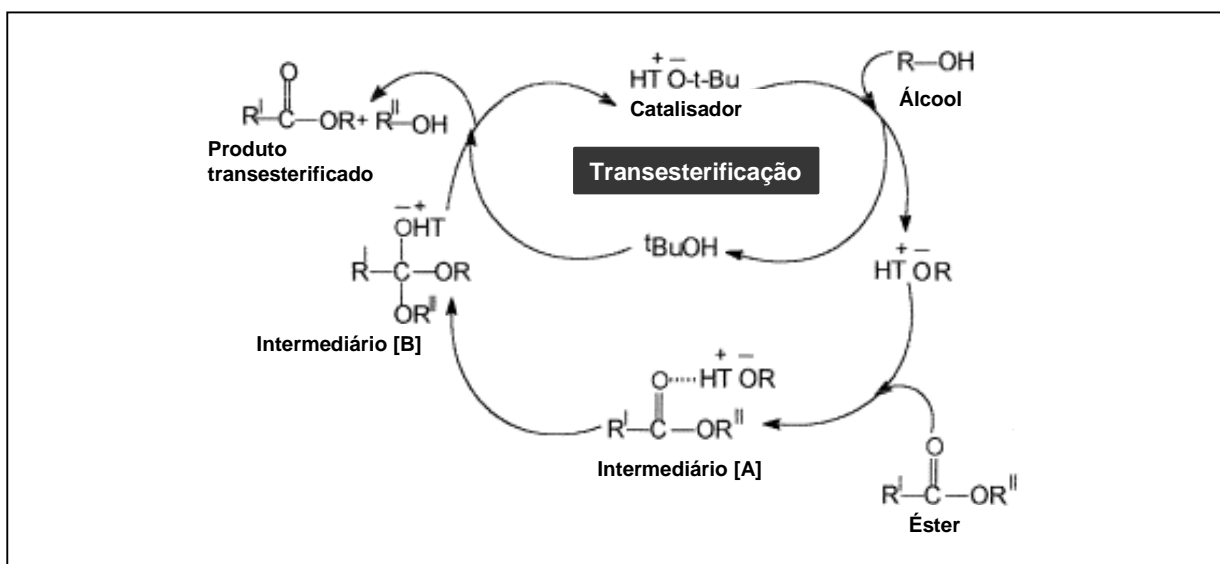


Figura 7: Esquema da proposta de mecanismo para a reação de transesterificação catalisada pela hidrotalcita $\text{Mg-Al-O-}t\text{-Bu}$.

Como é aceito para o mecanismo em meio básico homogêneo, os pesquisadores propuseram que a remoção do hidrogênio do álcool resulta na formação de um ânion alcóxido, estabilizado pela carga positiva do alumínio na superfície da hidrotalcita. Como sugerido no esquema acima, o alcóxido formado pode ser melhor estabilizado pelo átomo de oxigênio da carbonila do éster devido a sua alta eletronegatividade, formando o intermediário *A*, o qual se rearranja prontamente no intermediário *B*, rendendo finalmente o produto transesterificado, regenerando o catalisador com o ânion *t*-butóxido intercalado.

Uma série de treze tipos de sólidos, incluindo oxossais e mistura de óxidos, tais como, CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , CaCeO_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 , MgTiO_3 , MgZrO_3 , MgCeO_3 , LaZrO_3 e LaCeO_3 , preparados a partir do tratamento térmico das espécies de partida a 1050 °C durante 2 h, foi avaliada como catalisadores da reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol (razão molar metanol:óleo vegetal 6:1), 10,0 % de catalisador em relação a massa de óleo, à 60 °C durante 10 h sob agitação magnética. Todos os compostos estudados renderam ésteres metílicos na faixa de 79-92 %, entretanto, os sólidos CaZrO_3 e CaCeO_3 apresentaram maior capacidade de reciclagem após lavagem com hexano e secagem a 60 °C, mantendo seu desempenho. A razão da durabilidade da atividade catalítica nestes dois sólidos ainda não é bem clara, mas sabe-se que, dentre os catalisadores do tipo perovskita estudados (CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CaZrO_3), o CaZrO_3 possui distorção na sua estrutura cristalina, considerando que o raio iônico do Zr é maior que Ti, Mn e Fe, e discute-se que esta distorção pode estar relacionada a atividade catalítica do sólido. Já no caso do catalisador CaCeO_3 , acredita-se que espécies CaO estejam suportadas na superfície do CeO aumentando de forma significativa a concentração dos sítios básicos na superfície

do sólido, entretanto, a alta afinidade deste sólido com materiais polares, como a glicerina, pode causar um efeito negativo na sua atividade catalítica, principalmente no que diz respeito a sua reciclagem [45].

A transesterificação do óleo de pinhão manso usando óxido de cálcio foi investigada. Conversões acima de 93 % foram obtidas a 70 °C para ésteres metílicos, com tempo de reação igual a 2,5 h, razão molar álcool:óleo na faixa de 9:1 e concentração de catalisador igual a 1,5 %. Estudos comprovaram que o biocombustível produzido apresentou cerca de 1,2 mg/mL de cálcio como consequência do processo de lixiviação [46].

A metanólise do óleo de canola, em diferentes razões metanol:óleo, foi investigada na presença de diferentes catalisadores heterogêneos: faujasitas NaX impregnada com íons de céσιο, óxidos mistos de alumínio e magnésio, óxidos de magnésio e hidróxido de bário. Destes, apenas o hidróxido de bário apresentou-se efetivamente como catalisador em razão molar metanol:óleo igual a 6:1, sob refluxo de metanol e após apenas 1 h de reação. A conversão do óleo foi de aproximadamente 80 %. Por outro lado, a faujasita NaX impregnada com íons de céσιο e o óxido misto magnésio e alumínio demandaram longos tempos de reação para alcançar altas conversões [47].

Recentemente, a transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de uma série de zeólitas do tipo faujasitas NaX, ETS-10 e catalisadores metálicos foi estudada. Razões molares álcool:óleo de 6:1, 10 % (m/v) de catalisador em relação à massa de óleo e temperaturas de 60, 120 e 150 °C foram empregados. A zeólita ETS-10 promoveu conversão mais alta (acima de 80%) que a zeólita do tipo NaX [48].

Resinas trocadoras de íons comerciais do tipo Nafion[®] NR50 foram também relatadas como catalisadores heterogêneos para a transesterificação da trioleína com etanol. Altos rendimentos, em torno de 98 %, foram obtidos após 5 h de reação e razão molar trioleína:etanol 1:20 [49].

A metanólise do óleo de soja foi testada usando o óxido misto ZrO_2/Al_2O_3 impregnado com tungstênio, óxido de estanho sulfatado e o óxido misto ZrO_2/Al_2O_3 sulfatado como catalisadores heterogêneos ácidos. O sólido ZrO_2/Al_2O_3 impregnado com tungstênio foi o mais efetivo. Depois de 20 h, este alcançou conversão próxima de 100 % à temperatura de 250 °C [50].

Apesar da grande quantidade de trabalhos relatados, utilizando propostas de catalisadores heterogêneos para alcoólise, poucos efetivamente têm relatado o estudo da reciclagem dos catalisadores após o primeiro ciclo de transesterificação. Em muitos casos ocorre a descrição satisfatória sobre a natureza química dos catalisadores e também a respeito do seu comportamento frente à variação de alguns fatores, como temperatura, tempo, razão molar álcool:óleo e concentração do catalisador, mas não se apresenta um catalisador que possua, ao mesmo tempo, atividade catalítica apreciável e capacidade de ser recuperado do meio de reação e re-utilizado muitas vezes após procedimento de lavagem.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral deste estudo é, investigar novos compostos inorgânicos que possam atuar como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleos vegetais, de preferência utilizando materiais e métodos de baixo custo para uma rota sintética que leve a altas conversões e obtenção de ésteres metílicos de alta pureza, sem a necessidade de se utilizar procedimentos de purificação comuns em processos homogêneos.

2.2. Objetivos específicos

Como foi exposta inicialmente, a proposta do projeto está baseada na obtenção de sólidos para a reação de catálise heterogênea de transesterificação de óleos vegetais. Desta forma nossos objetivos específicos são:

- Estudar o comportamento do molibdato de sódio anidro como possível catalisador heterogêneo para a metanólise de óleo de soja.
- Investigar as melhores condições de reação considerando os principais fatores envolvidos: tempo, concentração do catalisador, temperatura e razão molar álcool:óleo.
- Estudar a possibilidade de reutilização do catalisador molibdato de sódio anidro.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas

3.1.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi realizada em placas de sílica gel suportada em alumínio, marca Analtech 0,25 mm. A mistura de ésteres obtida foi eluída em uma mistura de éter etílico:hexano (1:10) e as placas foram reveladas com iodo sublimado frente a padrões de ésteres metílicos.

3.1.2. Difractometria de raios-X (XRD)

As medidas foram realizadas no modo reflexão usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu K α , $\lambda = 0,15418$ nm) à 2 °/min na faixa de 3-60 ° em 2θ , equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do sólido Na₂MoO₄•2H₂O sintetizado foram realizadas pela Prof.^a Dr.^a Kátia J. Ciuffi, no Departamento de Química da Universidade de Franca (Franca/SP). As análises foram realizadas simultaneamente em instrumento SDT Q 600, em atmosfera de nitrogênio, com gradiente de aquecimento igual a 10 °C/min de 25 a 1000 °C.

3.1.4. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN)

As análises de ¹H RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo ARX-400 de 400 MHz, equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.1.5. Cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE)

A análise cromatográfica foi realizada em equipamento Shimadzu modelo LC10AD, provido de sistema de aquecimento de colunas CT010A, amostrador automático SIL10A, e sistema de controle e detecção de dados CBM10A (Shimadzu, Kyoto, Japão). Os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial, com detector Shimadzu RID10A, e os dados cromatográficos foram tratados por software CLASS LC10 da Shimadzu, que também auxiliou no controle do processo de análise. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20 µL.

O método da cromatografia a líquido de fase reversa quimicamente ligada (C-18) foi realizado em coluna Waters Spherisorb (4,6 x 250 mm, 5 µm), mantida a 35 °C e eluída com acetonitrila:acetona, 9:1 (v/v) em eluição isocrática a 0,9 mL/min. As respectivas curvas de calibração para a análise quantitativa, por padronização externa, foram baseadas em soluções-padrão de ésteres metílicos dos ácidos linolênico, linoléico, oléico, palmítico e esteárico.

O método da cromatografia a líquido de exclusão por tamanho (permeação em gel - CET), foi realizado no mesmo aparelho, utilizando-se THF grau CLAE como fase móvel com taxa de fluxo de 1,0 mL/min. As colunas cromatográficas de

exclusão por tamanho da marca Supelco TSK-Gel (G1000 HXL) 300 mm x 7,8 mm com partículas de tamanho médio 5 μm e tamanho de poro igual a 10 e 50 nm, respectivamente, foram conectadas em série e protegidas com uma coluna-guarda Supelco TSK-Gel 40 mm x 6,0mm. As amostras foram injetadas em volumes de 20 μL , e todas as análises foram realizadas na temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$.

Este equipamento está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.1.6. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Biorad modelo 3500 GX na faixa de 400-4000 cm^{-1} . As amostras de catalisador sólido foram analisadas por FTIR em pastilhas de KBr na proporção 1:150 (m/m). Os espectros foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e acumulados a partir de 32 varreduras.

Este equipamento está disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.2. Materiais

3.2.1. Matérias-primas

Neste trabalho utilizou-se óleo de soja de três diferentes tipos: óleo de soja refinado da marca Liza[®], óleo de soja degomado com até 180 ppm de fósforo oriundo de fosfatídeos e óleo de soja utilizado em processo de cocção de alimentos com baixa acidez (baixo teor de ácidos graxos livres), coletado no Restaurante Universitário do Centro Politécnico da UFPR. Todas as matérias-primas foram estocadas ao abrigo da luz, a baixa temperatura, evitando possível degradação dos componentes estudados.

3.2.2. Agente transesterificante (metanol)

O metanol P.A. utilizado nas reações não recebeu nenhum tipo de tratamento quanto ao teor de umidade contida. Conforme os fabricantes, a umidade não deve ultrapassar 0,1 % v/v.

As marcas Carlo Erba (Milão, ITA), Synth (Diadema, BRA), QEEL (São Paulo, BRA) e F. Maia (Cotia, BRA), foram utilizadas para evitar qualquer dependência da reação de transesterificação em relação às características de determinada marca.

3.2.3. Agente quelante (8-hidroxiquinolina)

A 8-hidroxiquinolina P.A. utilizada no monitoramento gravimétrico do molibdato de sódio foi adquirida da empresa Merck (Frankfurt, GER) e não sofreu qualquer tratamento antes da sua utilização.

3.2.4. Padrões do óxido de molibdênio e molibdato de sódio di-hidratado

O óxido de molibdênio P.A. (MoO_3) e o molibdato de sódio di-hidratado P.A. ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizados como padrões, foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) e Synth (Diadema, SP), respectivamente. Os demais reagentes, quando não citada a procedência, foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich ou Acros (Geel, BEL).

3.3. Métodos

3.3.1. Caracterização das matérias-primas

Os óleos de soja foram avaliados quanto ao teor de ácidos graxos livres conforme o método oficial da *American Oil Chemical Society* para a determinação dos ácidos graxos livres (A.O.C.S. Da 14-48, Anexo 1). Nestes cálculos considerou-se a massa molar média do óleo de soja como sendo correspondente à massa molar da trioleína ($885,46 \text{ g mol}^{-1}$) [51].

3.3.2. Síntese do catalisador Na_2MoO_4

O catalisador Na_2MoO_4 foi sintetizado (Figura 8) a partir de 20,88 g de MoO_3 (0,145 mol) tratado durante 2 h a 550 °C. O MoO_3 foi dissolvido em 25,00 mL de solução 10,75 mol.L⁻¹ de NaOH. Em seguida, foi adicionado 70,0 mL de metanol e ocorreu precipitação instantânea do sólido $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O sólido di-hidratado formado foi então filtrado, lavado com 50 mL de metanol (2X) e 25 mL de acetona e seco na estufa durante 3 h a 120 °C. O catalisador Na_2MoO_4 anidro foi caracterizado por difratometria de raios-X, utilizando como referência o composto $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial (Synth) tratado termicamente a 120 °C durante 3 h e o sólido di-hidratado sintetizado, seco em dessecador, por análise termogravimétrica e térmica diferencial.

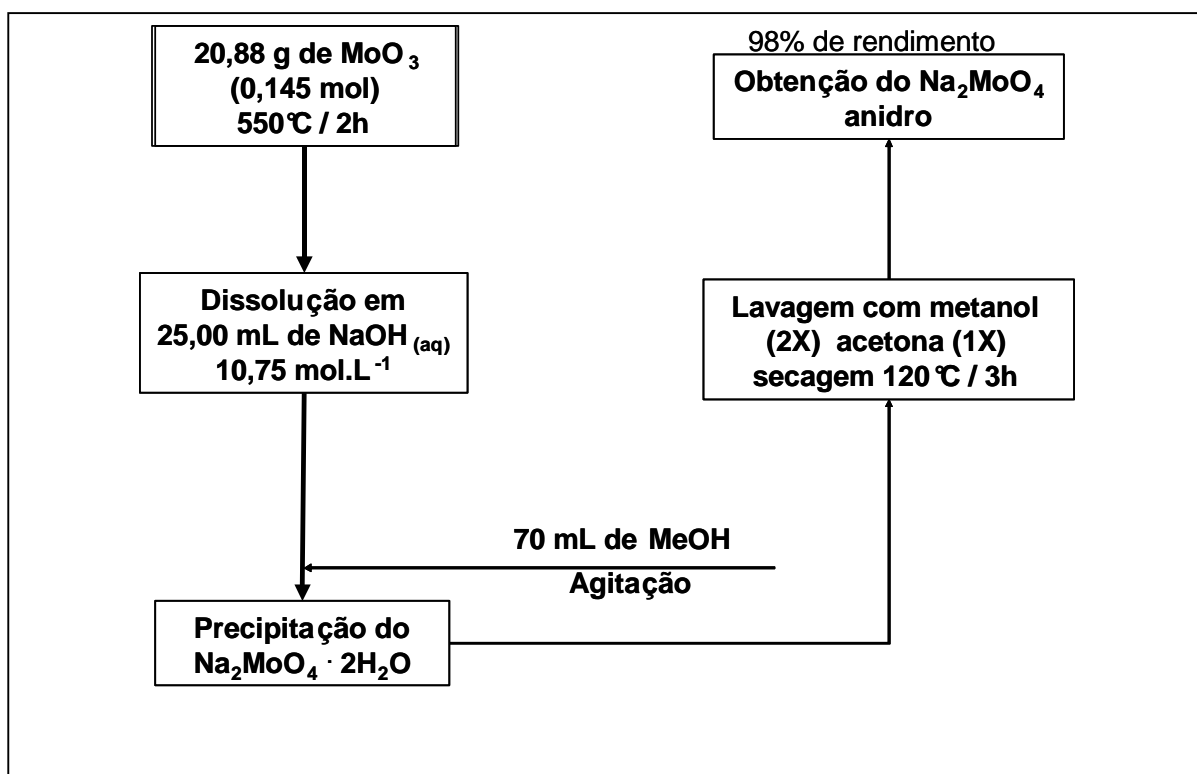


Figura 8: Esquema da síntese do Na_2MoO_4 utilizado como catalisador.

3.3.3. Caracterização do catalisador Na_2MoO_4

Para as medidas de difratometria de raios-X do catalisador, a amostra foi suspensa em metanol e um filme fino foi preparado sobre uma placa de vidro inerte.

Para as análises de FTIR a amostra do sólido catalítico não sofreu qualquer tratamento adicional ao descrito no item 3.3.2.

3.3.4. Metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4

Um exemplo de reação típica está descrito seguir (Figura 9): pesou-se aproximadamente 9,0 g do óleo de soja em balão de fundo redondo, adicionou-se o volume de metanol em proporções molares álcool:óleo definidas e adequadas e aqueceu-se (estabilização térmica do banho de aquecimento à temperatura de refluxo do metanol ou outra temperatura de interesse). Em seguida, adicionou-se a massa do catalisador com base na massa de óleo de soja utilizada e agitou-se magneticamente.

Após o tempo variado de reação, o sistema foi desligado e resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, toda a mistura obtida foi levada ao evaporador rotatório para remoção do excesso de metanol. A mistura de ésteres, glicerol e catalisador restante, após o processo catalítico, foi centrifugada para a remoção do catalisador e separação de fases. As fases distintas, constituídas de ésteres e glicerina, foram separadas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e, posteriormente, quantificadas. O catalisador sólido foi recuperado, lavado e seco adequadamente para posterior re-utilização.

Nestas reações o tempo foi variado de 0,5 a 3,5 h, a razão molar álcool:óleo de 21:a a 60:a, a concentração do catalisador de 0,5 a 10,0 % e a temperatura do banho de 65 a 120 °C.

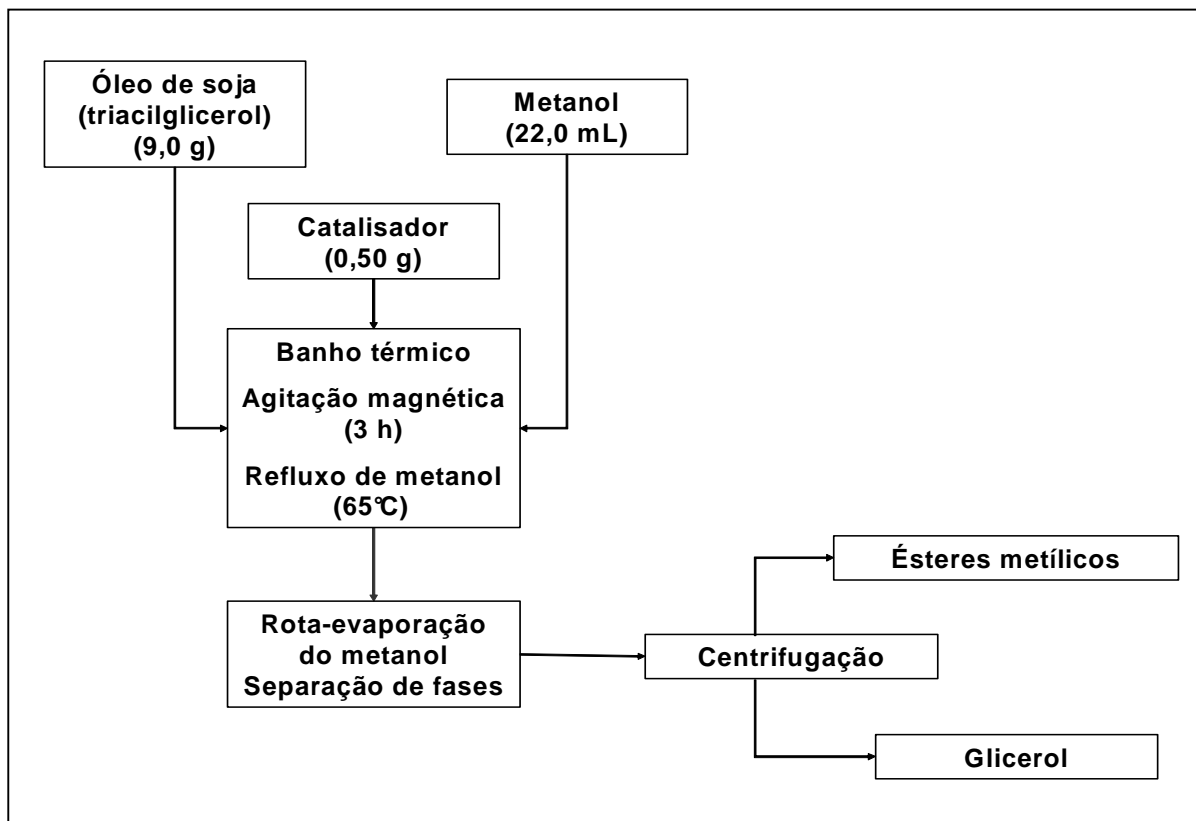


Figura 9: Esquema da síntese dos ésteres metílicos catalisada pelo Na_2MoO_4 nas melhores condições experimentais estabelecidas.

3.3.5. Caracterização dos ésteres metílicos

A cromatografia de camada delgada permitiu avaliar de forma rápida e simples o grau de conversão da reação. Amostras do padrão dos ésteres metílicos sintetizados e do óleo de soja de partida foram utilizadas para comparação.

Os ésteres obtidos foram submetidos à caracterização por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE).

O cálculo do rendimento das reações de transesterificação do óleo vegetal, para a formação dos ésteres metílicos, foi realizado com base no teor de ésteres determinado a partir da CLAE em cada uma das amostras analisadas e na massa recuperada após cada reação, segundo a Equação 1 [52]:

$$R_{\text{ÉSTER}}(\%) = \frac{ME \times TE}{MO \times FC}$$

Onde: ME= massa de ésteres metílicos obtidos após separação de fases, TE= teor de ésteres obtidos através da CLAE, MO= massa de óleo utilizada na reação de transesterificação e FC= fator de conversão mássico (100,00 g de óleo produz 100,45 g de ésteres metílicos para um fator de correção mássico de 1,0045).

Os ésteres metílicos sintetizados foram analisados a partir da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) em tubos de 5,0 mm de diâmetro e solvente CDCl_3 / TMS.

O rendimento das reações pôde ser obtido com o uso da Equação 2 [53]:

$$R_{\text{ÉSTER}}(\%) = \frac{A_1/3}{A_2/2}$$

Onde:

A_1 = área do sinal em 3,66 ppm referente ao singlete dos átomos de hidrogênio equivalentes do grupo metóxi, A_2 = área do sinal em 2,31 ppm referente à ressonância dos hidrogênios do grupo metileno existente entre as duplas ligações do ácido linoléico ou linolênico.

Os produtos obtidos das diferentes fases e reações foram tratados de diferentes maneiras para que se pudesse avaliar a necessidade de lavagem dos ésteres com solução de NH_4Cl 5% (m/v), água destilada ou nenhum tratamento antes da análise cromatográfica.

3.3.6. Monitoramento da reciclagem do catalisador Na_2MoO_4

O catalisador recuperado do meio de reação por centrifugação foi lavado, três vezes, com 25 mL de uma mistura 2:1 (v/v) metanol:hexano sob agitação magnética durante 30 min. Após 3 h de secagem em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$, o catalisador foi submetido a, pelo menos, mais duas reações de transesterificação do óleo de soja com metanol, nas mesmas condições experimentais.

O catalisador foi monitorado por espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios-X. Um esquema da recuperação do catalisador é apresentado na Figura 10.

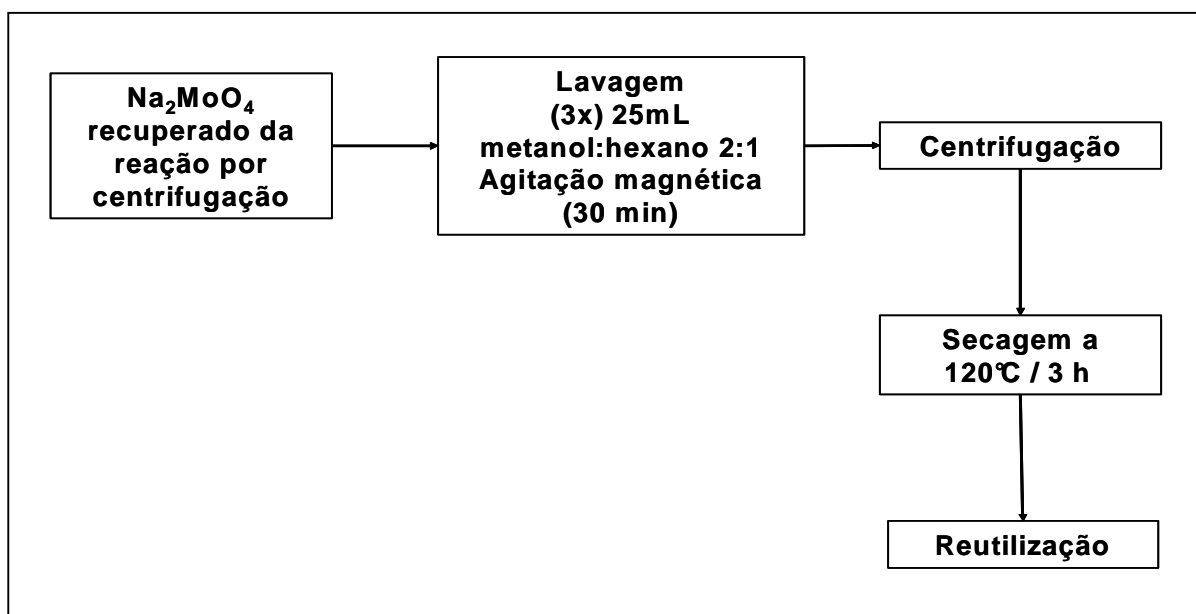


Figura 10: Esquema da recuperação, lavagem e reciclagem do catalisador Na_2MoO_4 .

3.3.7. Reação de transesterificação dos óleos de soja degomado e residual de fritura com metanol, utilizando o catalisador Na_2MoO_4

Outros tipos de matérias-primas, como amostras de óleo de fritura de baixa acidez (1,5 mg KOH/g de amostra) e de óleo de soja degomado contendo até 180 ppm de fósforo oriundos de fosfatídeos, também foram avaliados de acordo com algumas das condições descritas no item 3.3.4. para a metanólise de óleo de soja refinado.

3.3.8. Avaliação da solubilidade do molibdato de sódio em metanol e da atividade catalítica da fase solúvel

(a) Em um balão de 2 bocas, mantido em banho de óleo a 65 °C, foram adicionadas alíquotas de massa conhecida do catalisador Na_2MoO_4 gradativamente, esperando que cada fração fosse totalmente dissolvida no solvente, até que se percebesse a formação de uma solução saturada, caracterizada pelo aparecimento de corpo de fundo precipitado.

A solução saturada foi filtrada e o sobrenadante coletado em uma proveta para a determinação do seu volume. O metanol contendo a massa do catalisador dissolvido foi transferido para um balão de fundo redondo. Em seguida, foi adicionado a massa de óleo de soja refinado na proporção 1:54 em relação à massa de metanol recuperada e procedeu-se com uma reação típica (1:54, 3 h, 65°C).

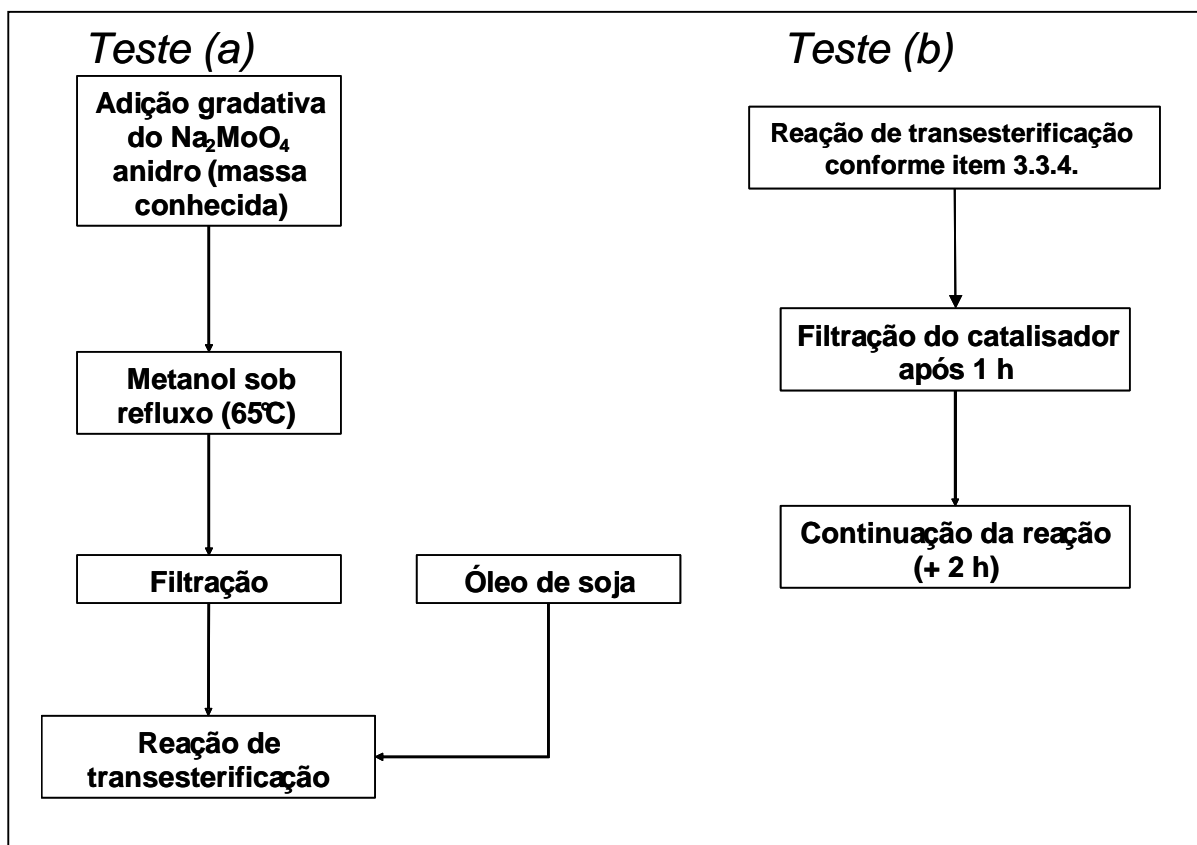


Figura 11: Esquema das avaliações da solubilidade do Na_2MoO_4 no meio de reação.

(b) Outra tentativa de se avaliar a possibilidade da contribuição da catálise homogênea ao processo heterogêneo foi realizada da seguinte maneira: após a primeira hora de uma determinada reação convencional, filtrou-se o catalisador e manteve-se o óleo de soja com o metanol sob reação até que se completasse 3 h de reação. O meio de reação foi tratado como descrito no item 4.4.

3.3.9. Avaliação da solubilidade do molibdato de sódio em glicerina

Em balão de fundo redondo de 125 mL, mantido em banho de óleo a 65 °C, adicionou-se 10 mL de glicerina P.A. e, em seguida, adicionou-se, gradativamente, quantidades conhecidas do sólido molibdato de sódio, aguardando-se a completa dissolução de cada fração na glicerina.

Após a observação da mínima porção do catalisador não dissolvida no fundo do balão, determinou-se a quantidade de molibdato de sódio capaz de ser dissolvida em um determinado volume de glicerina a 65 °C.

3.3.10. Determinação gravimétrica da concentração do molibdato de sódio presente na glicerina formada como co-produto de uma reação de transesterificação do óleo de soja refinado

Para este estudo, foi utilizado o método para determinação quantitativa de cátions de metais de transição com o quelante 8-hidroxiquinolina [54], procedendo-se da seguinte maneira: Após uma determinada reação de transesterificação do óleo de soja com metanol sob as melhores condições descritas no item 4.4, a glicerina formada foi separada quantitativamente e sua massa foi determinada.

Em seguida, adicionou-se cerca de 20 mg da amostra de glicerina em um tubo de ensaio previamente tarado. Adicionou-se 0,5 mL de água desionizada e 0,2 mL de ácido acético P.A. Após homogeneização, adicionou-se, gota a gota, solução de 8-hidroxiquinolina (preparada pela dissolução de 8,0 g de

8-hidroxiquinolina em 20 mL de ácido acético e 30 mL de água desionizada) até completa precipitação de um sólido amarelo. O precipitado foi centrifugado e a ausência de íons molibdato na solução sobrenadante foi testada com a adição de um pequeno excesso da solução de 8-hidroxiquinolina.

O precipitado foi lavado 3 vezes com água desionizada, seco na estufa a 120 °C durante 3 horas e, em seguida, resfriado em dessecador para posterior pesagem e determinação gravimétrica. Este procedimento foi realizado em quadruplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das matérias-primas

Os três tipos de óleo de soja utilizados neste estudo (refinado, degomado e oriundo de fritura), foram caracterizados por titulação e apresentaram acidez equivalente a 0,7; 1,0 e 1,5 mg de KOH/g da amostra, respectivamente.

O uso destes três tipos de óleos de soja neste estudo foi justificado pelos diferentes graus de pureza apresentados. Os óleos de soja degomado e residual de cocção de alimentos, apresentaram aspectos diferentes ao óleo de soja refinado. No caso do óleo degomado, a cor amarela foi atribuída à presença de fosfatídeos. No óleo de soja residual de fritura, a cor amarela mais escura foi atribuída aos resíduos de alimentos e aos ácidos graxos produzidos após a deterioração sofrida devido ao uso no processo de cocção de alimentos.

Os resíduos de alimentos foram filtrados e removidos do óleo residual de fritura antes das reações.

4.2. Caracterização do catalisador Na_2MoO_4

Conforme a literatura, o $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta sistema cristalino ortorrômbico, sendo os cristais compostos por camadas alternadas de tetraedros de MoO_4^{2-} e moléculas de água. As camadas estão conectadas por cátions Na^+ interligados e ligações de hidrogênio. O MoO_4^{2-} tetraédrico é ligeiramente alongado na direção das ligações de hidrogênio.

A Figura 12 apresenta a estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ onde o arranjo dos átomos de oxigênio, depende do cátion Na^+ . O cátion $\text{Na}^+(1)$ é cercado

por dois oxigênios da molécula da água e quatro oxigênios dos ânions molibdato, cada qual pertencente a diferentes grupos, formando assim um tetraedro distorcido. O cátion $\text{Na}^+(2)$ é cercado por dois átomos de oxigênio da molécula da água e três átomos de oxigênio do ânion molibdato na forma de uma bipirâmide trigonal distorcida. Desta forma, os cátions Na^+ apresentam números de coordenação diferentes, 6 e 5, respectivamente [55].

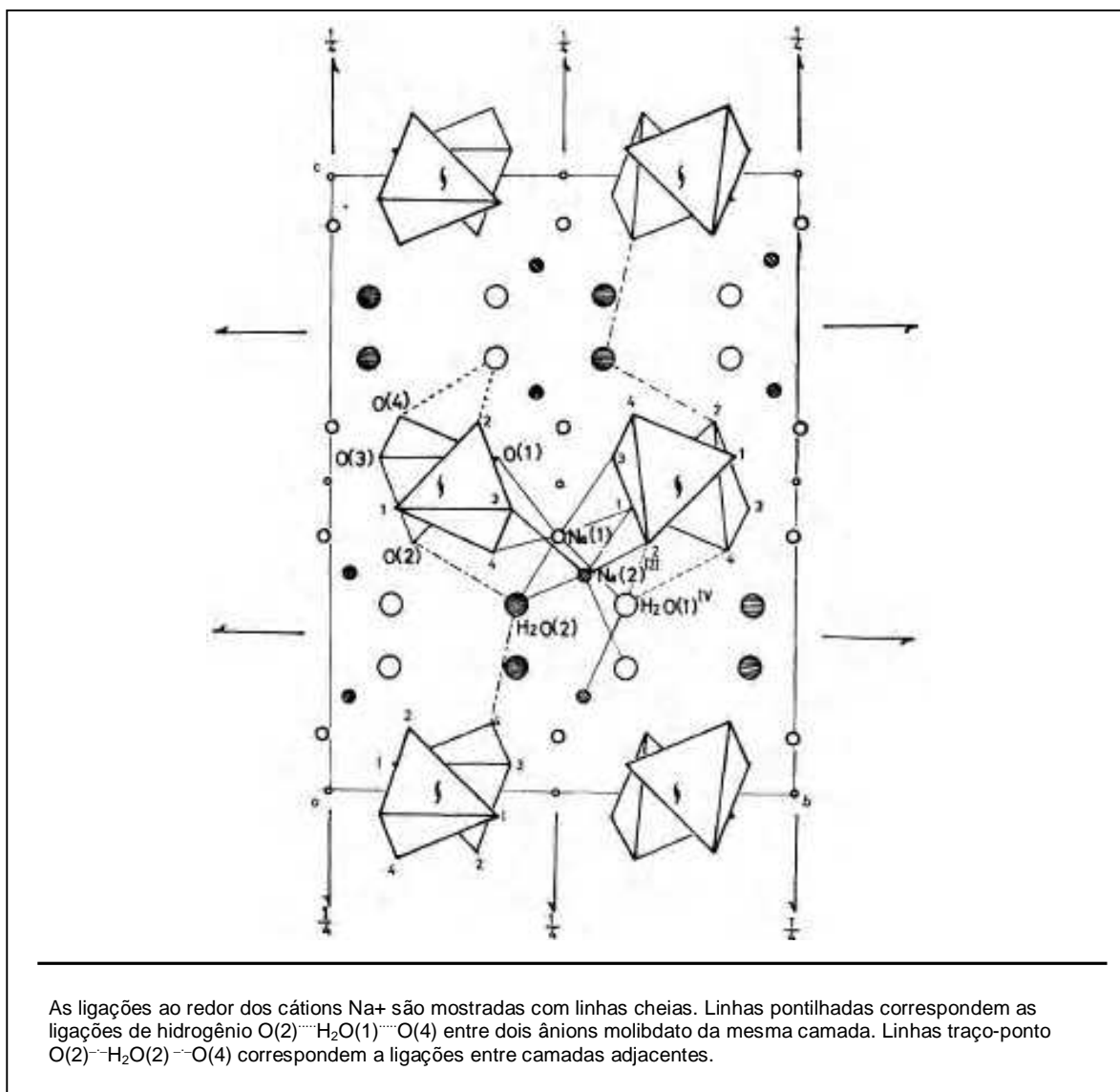


Figura 12: Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vista ao longo do eixo a . Camadas de água e camadas de ânions molibdato são vistas alternadamente.

O catalisador molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4) foi caracterizado através da difratometria de raios-X utilizando como referência o óxido de molibdênio (MoO_3) e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comerciais.

A Figura 13 apresenta os difratogramas do (a) óxido de molibdênio, (b) molibdato de sódio di-hidratado comercial, (c) molibdato de sódio anidro comercial, (d) molibdato de sódio anidro sintetizado (seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h) e (e) molibdato de sódio anidro sintetizado, após processo de reciclagem (seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$ / 3 h).

Após tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, o MoO_3 apresentou seus principais picos de difração em $12,86\text{ }^\circ$; $23,40\text{ }^\circ$; $25,78\text{ }^\circ$; $27,40\text{ }^\circ$ e $39,06\text{ }^\circ$ para valores de 2θ , referente aos planos 001, 101, 002, 011 e 102, respectivamente, com parâmetros de cela $a = 3,954\text{ \AA}$; $b = 3,687\text{ \AA}$ e $c = 7,095\text{ \AA}$, resultante de um sistema cristalino monoclinico [56]. O sólido $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial apresentou os principais picos de difração em $12,80\text{ }^\circ$; $23,86\text{ }^\circ$; $25,80\text{ }^\circ$; $29,82\text{ }^\circ$ e $42,42\text{ }^\circ$ em 2θ , referente aos planos 002, 202, 004, 222 e 242 com parâmetros de cela $a = 8,463\text{ \AA}$; $b = 10,550\text{ \AA}$ e $c = 13,827\text{ \AA}$; associados a um sistema cristalino ortorrômbico [55].

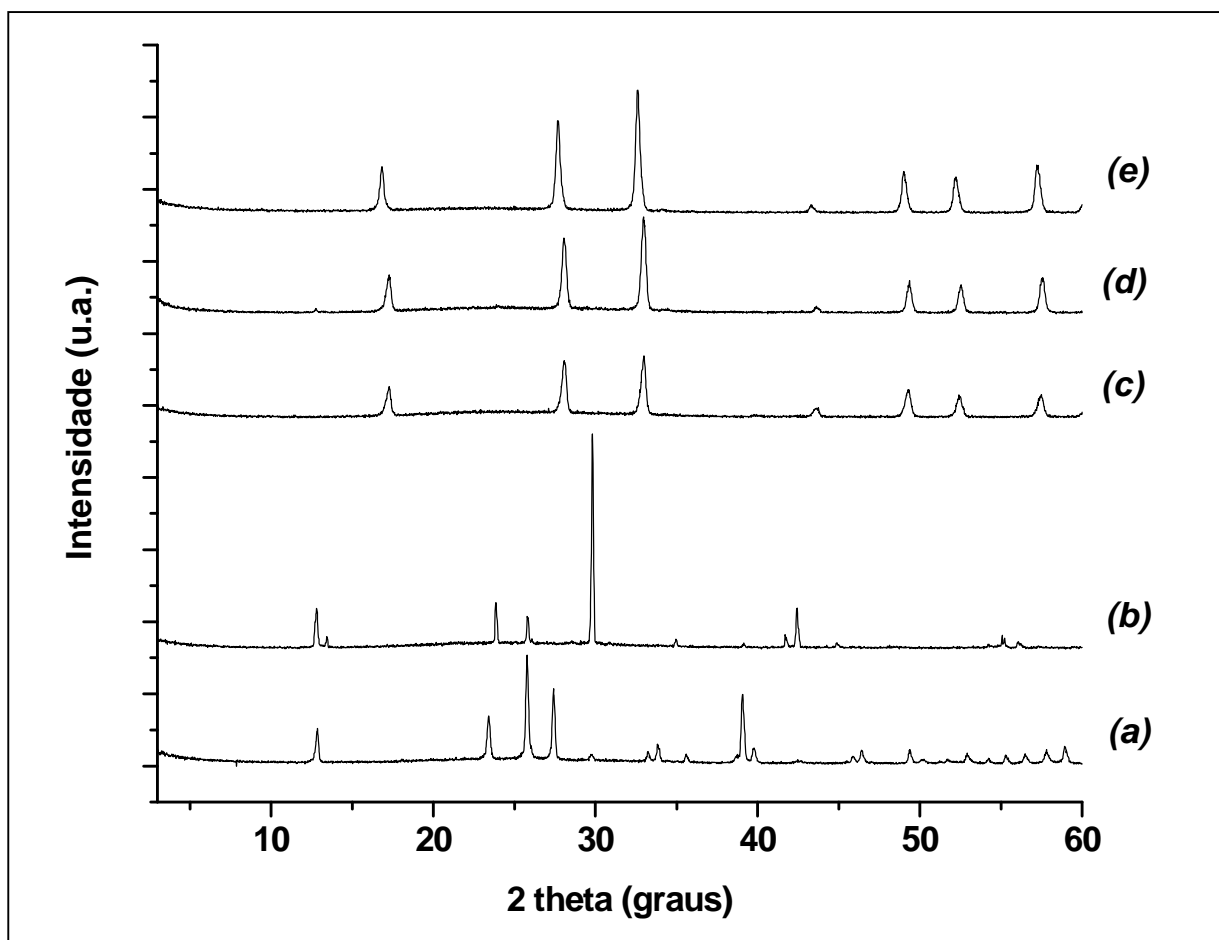


Figura 13: Difratogramas de raios-X dos sólidos (a) MoO_3 , (b) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial, (c) Na_2MoO_4 anidro comercial, (d) Na_2MoO_4 anidro sintetizado e (e) Na_2MoO_4 anidro sintetizado, após primeira reciclagem.

Quando se analisa a Figura 13c, percebe-se que a perda das duas moléculas de água de hidratação, após o tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$, promove também a mudança de fase do sólido de ortorrômbico para cúbico. O Na_2MoO_4 comercial apresentou-se muito semelhante ao padrão da literatura, com seus principais picos de difração em $16,8^\circ$; $27,7^\circ$; $32,6^\circ$; $48,9^\circ$; $52,1^\circ$ e $57,1^\circ$ em 2θ , referentes aos planos 111, 220, 311, 422, 511 e 440 e parâmetro de cela unitária isométrica $a = 9,108\text{ \AA}$ [57].

Entretanto, quando se observa o difratograma do Na_2MoO_4 sintetizado (Figura 13-d), é possível notar que, embora todos os picos tenham mantido a mesma relação de intensidade e perfil de difração, houve um deslocamento médio de, aproximadamente, 0,3 Å para maiores ângulos de difração em 2theta. Este padrão de deslocamento foi mantido após a reciclagem do catalisador (Figura 13e), podendo indicar que as condições não otimizadas de precipitação do catalisador, descritas no item 3.3.2., tenham colaborado para a formação de uma estrutura cristalina muito semelhante a cúbica apresentada pelo Na_2MoO_4 comercial.

De fato o sólido sintetizado não apresenta outro sistema cristalino conhecido, pois os padrões ortorrômbico e hexagonal do Na_2MoO_4 apresentam a distribuição de picos de difração nitidamente diferente do observado na Figura 13d.

Desta forma, assumiu-se que o sólido sintetizado, posteriormente tratado termicamente e utilizado como catalisador, inclusive após reciclagem, foi o molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4).

A análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DSC) auxiliaram na caracterização do catalisador molibdato de sódio, evidenciando a temperatura em que o sólido sofre desidratação, pois neste estudo, somente o composto anidro apresentou atividade catalítica para a transesterificação do óleo de soja. O $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial também foi investigado para efeito de comparação.

Nenhum estudo relacionando a atividade catalítica e o sistema cristalino do molibdato de sódio foi realizado, entretanto, em todas as reações, o catalisador tratado termicamente apresentou sistema cristalino cúbico (Figura 13, difratogramas c-e), sendo possível evidenciar as transições de fase ocorridas quando se submeteu o sólido ao tratamento térmico.

Como pode ser observado na Figura 14a, o sólido Na_2MoO_4 sintetizado apresentou cinco picos endotérmicos, sendo o primeiro na faixa de 100 °C, referente a água adsorvida superficialmente e outros quatro picos endotérmicos a 462, 587, 639 e 690 °C, correspondendo a três mudanças de fase (cúbico, ortorrômbico, hexagonal) e fusão do composto, respectivamente.

A partir da curva termogravimétrica (Figura 14b), é possível observar uma perda de massa de, no máximo 2,0 %, referente à água superficialmente adsorvida. Se houvesse ocorrido a perda das duas moléculas de hidratação, a massa teria sofrido um decréscimo de, aproximadamente, 14,8 %. Ainda na Figura 14b, é possível confirmar as mudanças de fase e fusão do Na_2MoO_4 , ocorridas na faixa de 460 a 690 °C, devido à ausência de perda ou ganho de massa, evidenciada pela estabilidade da linha de base com o aumento da temperatura até 1000 °C.

À temperatura ambiente, o composto Na_2MoO_4 sintetizado apresentou sistema cristalino isométrico bastante definido, com o parâmetro de célula desta fase cúbica aumentando progressivamente com o aumento da temperatura, resultado da expansão interatômica provocada pela energia térmica disponível. A partir de 462 °C o composto passou a apresentar sistema cristalino ortorrômbico com parâmetros de célula $a = 10,906$, $b = 17,30$ e $c = 7,164$, o qual sofre mais uma transição de fase a 587 °C, formando uma nova fase ortorrômbica onde os parâmetros de célula sofrem pequenas variações, evidenciando a contínua modificação estrutural da sua rede cristalina. A 639 °C, o Na_2MoO_4 sofreu uma última transição para a fase hexagonal com parâmetros de célula $a = 5,922$ e $c = 7,538$ antes da fusão a 690 °C [58, 59].

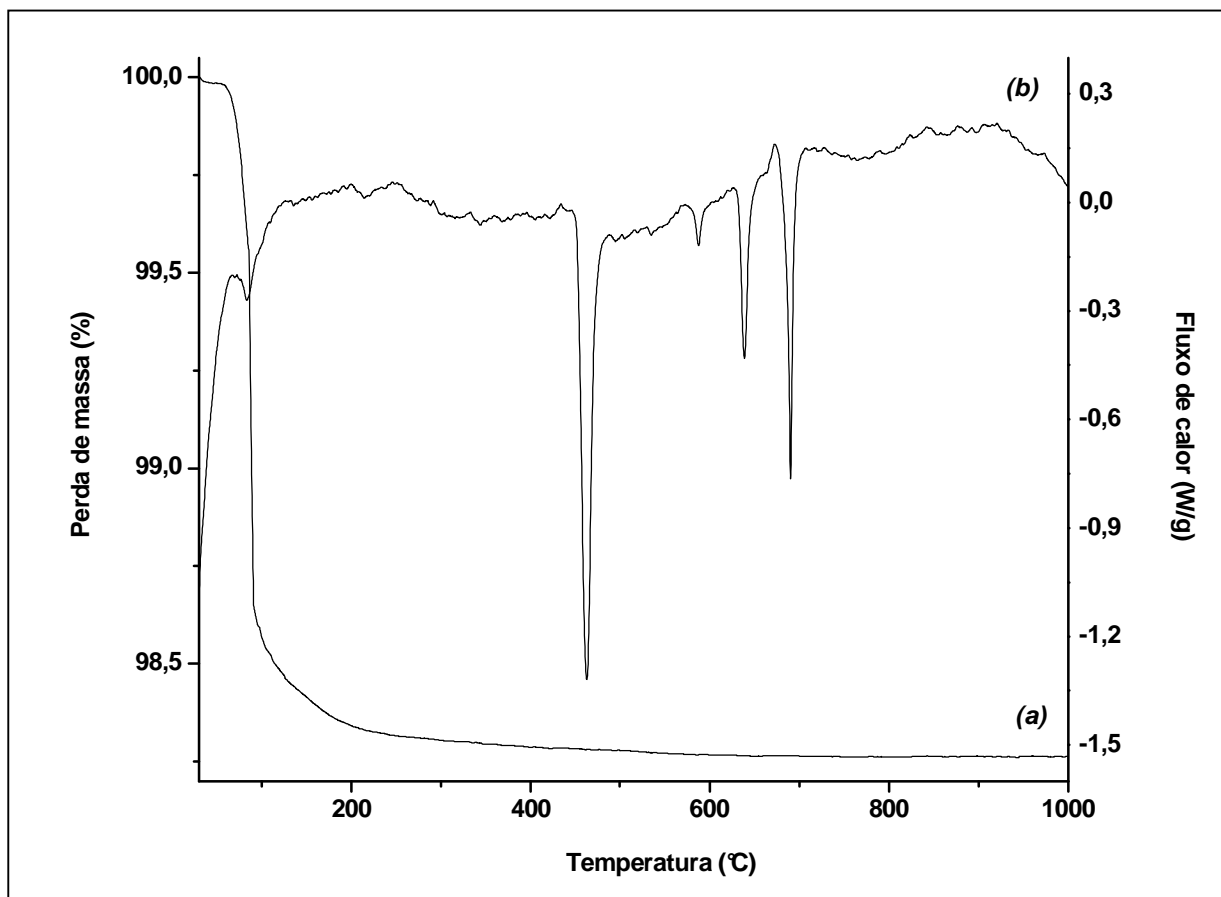


Figura 14: TGA (a) e DSC (b) do sólido molibdato de sódio anidro sintetizado (Na_2MoO_4).

O sólido $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial também foi caracterizado a partir da TGA e DSC e mostrou-se muito semelhante ao composto sintetizado. Na Figura 15b, pode ser observado um pico bastante pronunciado na região de 100°C , característico do fenômeno endotérmico, referente, principalmente, à perda da água de hidratação. Esta perda de massa equivalente a 14,7% (Figura 15a), ficou bastante próxima da esperada, considerando as duas moléculas de água de hidratação para cada molécula do $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os demais picos endotérmicos (465, 586, 646 e 692 °C, Figura 15b) foram atribuídos às três mudanças de fase e fusão do composto, respectivamente, já discutidas anteriormente.

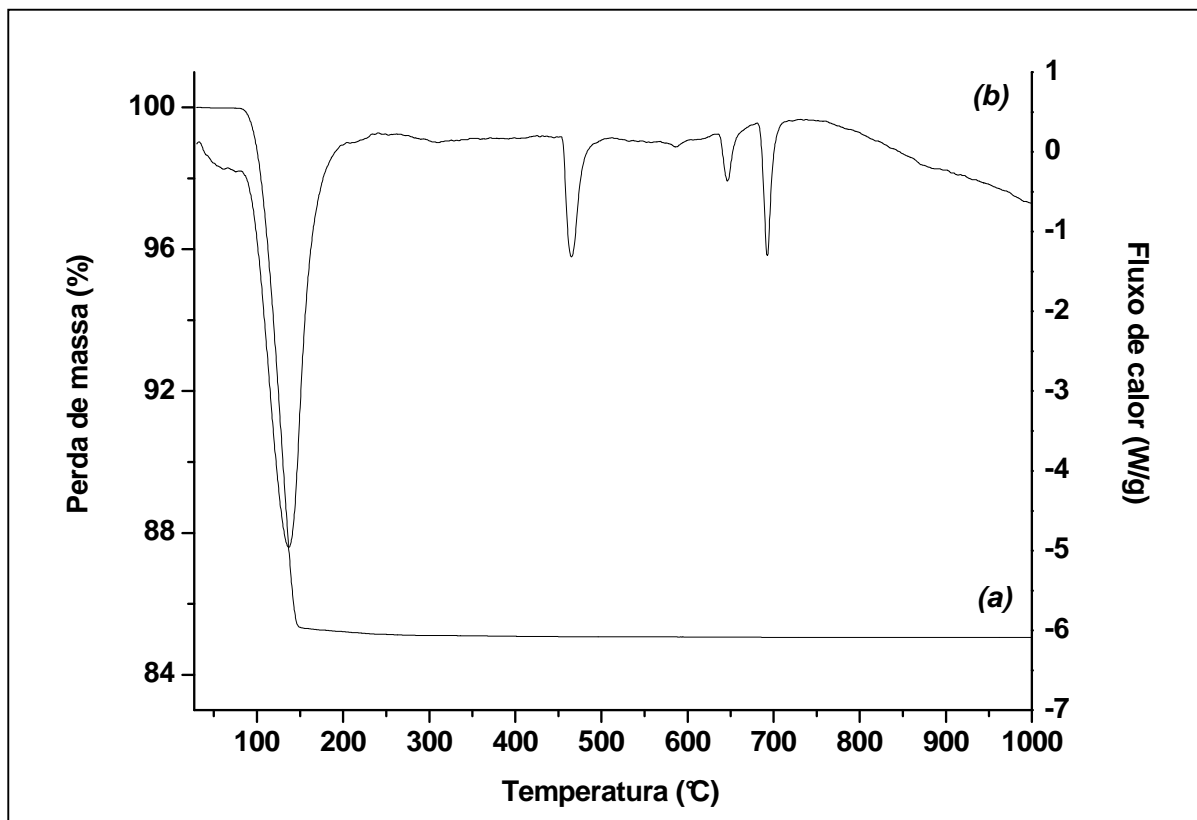


Figura 15: TGA (a) e DSC (b) do sólido molibdato de sódio dihidratado comercial ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Mais uma vez, foi possível atribuir os eventos endotérmicos ocorridos na faixa de 460 a 690 °C, às mudanças de fase e fusão do Na_2MoO_4 , devido à ausência de perda ou ganho de massa, evidenciada pelo patamar atingido pela linha de base nesta faixa.

4.3. Metanólise do óleo de soja

O composto sólido molibdato de sódio anidro, preparado em laboratório e adquirido comercialmente, foi investigado como catalisador na metanólise do óleo de soja em diferentes condições experimentais de reação.

Os resultados obtidos nesta investigação e apresentados nas Tabelas 3-7 foram coletados a partir da cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) com fase-reversa quimicamente ligada e, em dois casos específicos, a ressonância magnética nuclear ^1H RMN foi utilizada como estudo comparativo.

Os dados apresentados neste compêndio de Tabelas são: a massa de óleo de soja refinado (M.O.), a massa de ésteres metílicos obtida após evaporação do metanol (M.E.) e teor de ésteres obtido a partir da CLAE (T.E.).

É importante ressaltar que a massa denominada M.E. (massa de ésteres) utilizada no cálculo do rendimento (Equação 1) resulta da somatória das massas de ésteres metílicos, presentes em baixa, média ou em alta concentração, intermediários de reação (mono e diacilgliceróis) e óleo de soja não convertido (triacilgliceróis). Obviamente, nas reações de alta conversão, esta massa foi baseada majoritariamente nos ésteres metílicos, entretanto, nas reações de baixa e média conversão, todos os demais componentes citados acima são considerados integralmente no cálculo, pois não é possível separá-los a partir de métodos convencionais.

A dificuldade de recuperação das diferentes fases apresentou uma relação direta com o grau de conversão do óleo de soja, uma vez que a viscosidade da fase em que se encontram os ésteres metílicos é maior quando a concentração de óleo de soja não convertido é alta, e isso influenciou diretamente nas perdas mecânicas

desta fase, principalmente, nas paredes dos recipientes e, até mesmo, na fase sólida composta pelo catalisador.

Tabela 3: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação da razão molar metanol:óleo.

Reação	M:O	Dados Experimentais			$R_{\text{ÉSTER}}$ (%)
		M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%)	
1	21:1	9,3405	8,4065	6,64	5,95 ± 1,20
2	24:1	8,7952	8,0916	12,39	11,35 ± 1,63
3	30:1	9,0564	8,0602	24,55	21,75 ± 0,64
4	36:1	9,6489	8,9735	24,41	22,70 ± 0,71
5	39:1	9,0265	8,2141	26,05	23,60 ± 0,14
6	45:1	9,3654	8,6162	52,68	48,25 ± 2,75
7	48:1	9,2378	8,3140	81,03	72,60 ± 3,11
8	54:1	8,9587	8,6899	99,05	95,65 ± 0,21
9	60:1	8,9956	8,7257	99,57	96,15 ± 0,49

Condições de reação: quantidade do catalisador = 5,0 % em relação a massa de óleo de soja; tempo de reação = 3,0 h, temperatura = 65 °C. Onde: M:O = razão molar metanol:óleo; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; $R_{\text{ÉSTER}}$ = rendimento conforme Equação 1.

A Tabela 4 apresenta os rendimentos das reações onde que avaliou a influência da variação da quantidade de catalisador em relação a massa de óleo utilizada.

Tabela 4: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação da quantidade de catalisador em relação a massa de óleo.

Reação	Q_c (%)	Dados Experimentais			$R_{\text{ÉSTER}}$ (%)
		M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%) ^(c)	
1	0,5	9,2112	8,2901	6,90	6,18 ± 1,35
2	1,0	9,6656	8,7957	13,14	11,90 ± 1,36
3	2,0	9,2333	8,3179	89,74	80,40 ± 4,50
4	5,0	8,9587	8,6899	99,05	95,65 ± 0,21
5	10,0	9,0113	8,8311	99,10	96,70 ± 1,13

Condições de reação: razão molar metanol:óleo = 54:1; tempo de reação = 3,0 h, temperatura = 65 °C. On de: Q_c = quantidade do catalisador; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; $R_{\text{ÉSTER}}$ = rendimento conforme Equação 1.

E finalmente, a Tabela 5 apresenta os resultados e dados experimentais das reações quando se avaliou a influência da variação do tempo de reação.

Tabela 5: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Variação do tempo de reação.

Reação	T_r (h)	Dados Experimentais			$R_{\text{ÉSTER}}$ (%)
		M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%)	
1	0,5	8,5660	7,7094	7,53	6,75 ± 0,35
2	1,0	8,7956	8,1623	13,10	12,10 ± 1,56
3	1,5	9,0221	8,4627	19,60	18,30 ± 1,84
4	2,0	9,3369	8,8514	33,70	31,80 ± 1,75
5	2,5	9,0023	8,2641	55,15	54,40 ± 4,60
6	3,0	8,9587	8,6899	99,05	95,65 ± 0,21
7	3,5	9,0505	8,8695	99,22	96,80 ± 0,49

Condições de reação: razão molar metanol:óleo = 54:1; quantidade de catalisador = 5,0 % em relação a massa de óleo; temperatura = 65 °C. Onde: T_r = quantidade do catalisador; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; $R_{\text{ÉSTER}}$ = rendimento conforme Equação 1.

Conforme o balanço de massa da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (Figura 4), é esperado que a massa dos ésteres metílicos seja cerca de 0,45 % maior que a massa do óleo de soja adicionado à reação (fator de correção mássico 1,0045), devido à inserção dos grupos CH_3O^- do metanol. Desta forma, o rendimento obtido na reação 8 (Tabela 3), 95,65 %, não poderia ser muito mais elevado, uma vez que o teor de ésteres nesta amostra atingiu 99,05 %. O fato do rendimento desta reação não chegar mais próximo de 100 % está associado ao procedimento experimental (não otimizado) de separação e recuperação das distintas fases descrito no item 3.3.4.

Ao considerarmos a massa de óleo utilizada na reação 8 (M.O., 8,9587 g), a massa de ésteres metílicos esperada, caso 100 % do óleo de soja fosse transesterificado ($8,9587 \times 1,0045 = 8,9990$ g) e a massa de ésteres metílicos obtida experimentalmente (8,6899 g), é possível observar que a recuperação atingiu apenas 96,56 %, considerando a metodologia não otimizada. Quando o teor de ésteres desta amostra (T.E. = 99,05 %) foi inserido no cálculo (Equação 1), verificou-se que o rendimento final da reação atingiu 95,65 %. Desta forma, o rendimento final desta reação sofreria um acréscimo de, no máximo, 3,43 %, atingindo, cerca de 99,99 % (desconsiderando os erros inerentes à técnica analítica), se a recuperação desta fase fosse otimizada.

Neste sentido, a reação 9 (Tabela 3), em que se utilizou razão molar álcool:óleo 60:1, o rendimento recebeu um incremento de, aproximadamente, 0,5 %, em relação a reação 8 onde foi utilizada razão molar álcool:óleo 54:1. Entretanto, esse incremento foi atribuído apenas ao erro experimental associado ao processo (não otimizado) de separação e recuperação de cada fase.

Uma leitura mais representativa destas Tabelas pode ser feita quando se avalia os resultados obtidos separadamente para cada parâmetro importante a reação: razão molar álcool:óleo, concentração do catalisador e tempo de reação.

Obviamente, a conversão do óleo de soja em ésteres metílicos a partir da transesterificação também é influenciada pela temperatura da reação, entretanto, todas as reações, com exceção da reação 1 (Tabela 6), foram realizadas sob a temperatura de refluxo do metanol (65 °C). No caso específico desta reação, a temperatura do banho foi mantida 120 °C, permanecendo, a temperatura do meio de reação, obviamente estável a 65 °C. Desta forma, quando se compara o rendimento desta reação (condições: 30:1, 5,0 %, 3,0 h e 120 °C) com o rendimento da reação 3 (Tabela 3, condições: 30:1, 5,0 %, 3,0 h e 65 °C), nota-se um aumento significativo do rendimento da reação de cerca de 55 %.

Tabela 6: Resultados da metanólise do óleo de soja refinado utilizando o catalisador Na_2MoO_4 . Temperatura do banho térmico superior a temperatura de ebulição do metanol.

Reação	Parâmetro de reação			Dados Experimentais			$R_{\text{ÉSTER}} (\%)$
	M:O	$Q_c (\%)$	$T_r (\text{h})$	M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%)	
1	30:1	5,0	3,0	9,0152	8,1155	54,24	48,60 ± 2,21

Temperatura do banho térmico = 120 °C. Onde: M:O = razão molar metanol:óleo; Q_c = quantidade do catalisador; T_r = tempo de reação; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; R = rendimento conforme Equação 1.

Como a agitação do meio de reação é fundamental para as reações com catalisadores heterogêneos, foi atribuída a ebulição violenta do metanol, uma agitação extraordinária, a qual facilitou o contato entre as espécies reagentes. O simples alongamento do sistema de condensação permitiu evitar as perdas de metanol, consideradas inevitáveis com sistemas convencionais de condensação.

Foi observado que maiores razões molares álcool:óleo favorecem a reação no sentido da formação de mais alquil ésteres como produtos. Como foi evidenciado na Figura 16, quando a razão molar álcool:óleo alcançou 39:1, a taxa de conversão foi significativamente aumentada. Esta informação indica que a atividade do catalisador Na_2MoO_4 é dependente de razões molares álcool:óleo mais altas quando comparado a catalisadores homogêneos básicos, tais como, NaOH e KOH , que geralmente utilizam razões molares na faixa de 6:1 a 12:1 [32, 60], entretanto, quando comparado a catalisadores homogêneos ácidos convencionais, tais como, ácido sulfúrico, ácido sulfônico e ácido clorídrico, a faixa da razão molar álcool:óleo, a partir da qual se tem um aumento significativo da conversão do óleo de soja (39:1) e o alcance da máxima conversão (54:1), não se apresentou muito elevada, uma vez que estes catalisadores homogêneos ácidos, geralmente, atuam sob razões molares álcool:óleo na faixa de 30:1 a 150:1 [61, 62].

Em relação a catalisadores heterogêneos, a razão molar álcool:óleo 54:1, necessária para a obtenção de conversões máximas, também não se apresentou demasiadamente elevada, pois sistemas semelhantes, tal como, o fosfato de vanadila (VOPO_4), necessitaram de razões molares álcool:óleo na faixa de 12:1 a 30:1, atuando sob pressão de vapor do metanol numa faixa de 120 a 180 °C [63].

Todas as reações utilizando o Na_2MoO_4 foram realizadas em sistema aberto, evidenciando um melhor desempenho deste catalisador quando comparado ao sistema pressurizado do fosfato de vanadila (VOPO_4), por exemplo.

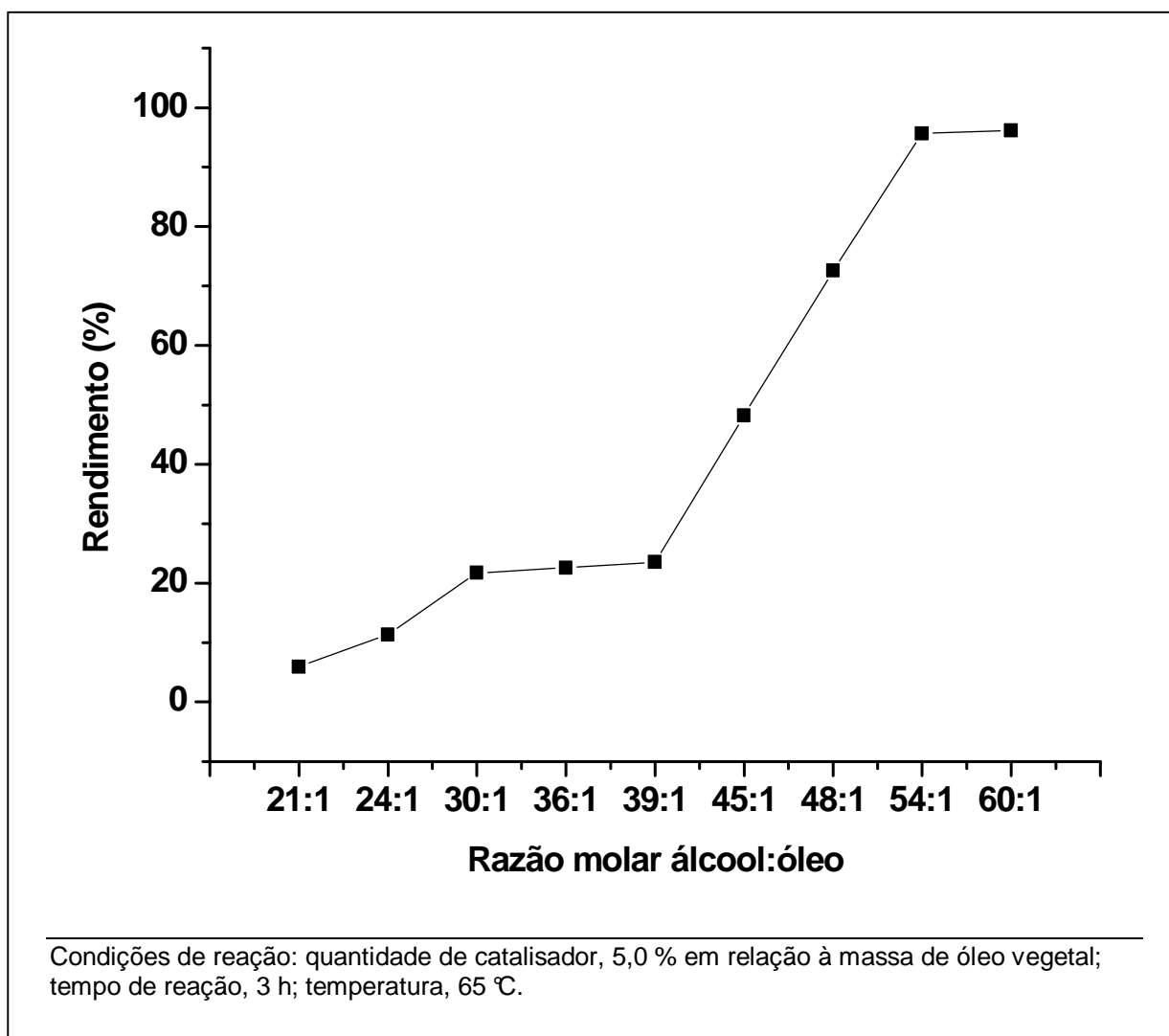


Figura 16: Comportamento da reação de transesterificação como função da razão molar metanol:óleo de soja.

Para alcançar rendimentos máximos, a dependência da conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, em função do tempo de reação foi estudada na presença de 5,0 % do catalisador em relação à massa de óleo de soja, razão molar

álcool:óleo 54:1 e temperatura de 65 °C. O tempo de reação foi variado na faixa de 0,5 a 3,5 h.

Como pode ser visto na Figura 17, cerca de 50 % da metanólise do óleo de soja ocorreu nos últimos 30 minutos de reação, atingindo um patamar máximo de conversão após, aproximadamente, 3 h de reação.

Novamente o pequeno ganho no rendimento obtido quando se manteve a reação durante 3,5 h foi atribuído ao procedimento não otimizado de recuperação das fases.

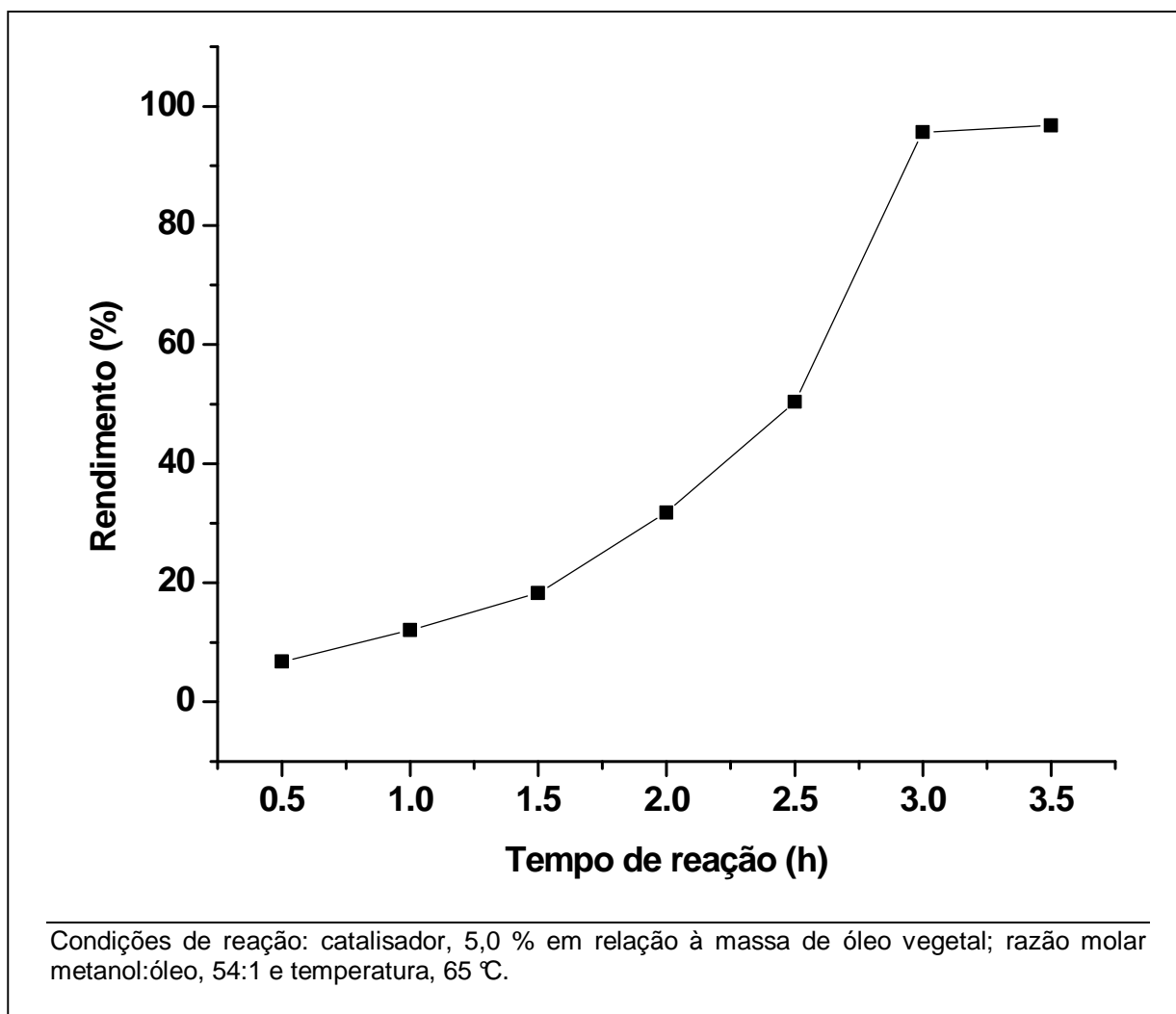


Figura 17: Avaliação da conversão do óleo de soja em ésteres metílicos como função do tempo de reação.

Comparativamente aos catalisadores homogêneos básicos e ácidos já citados, os quais, normalmente, permitem obter conversão total dos óleos vegetais refinados após 0,5 a 1,0 h e elevados tempos de reação [19], respectivamente, o catalisador Na_2MoO_4 apresentou atividade catalítica excelente, uma vez que no final de 3,0 h de reação foram obtidos ésteres metílicos com, aproximadamente, 99 % de pureza e rendimentos acima de 95 %.

Os catalisadores heterogêneos citados na literatura apresentam uma variação bastante extensa no que concerne ao tempo de reação necessário para se atingir conversões elevadas. De tal forma, existem exemplos de catalisadores de estrutura cristalina semelhante ao Na_2MoO_4 , tais como, CaZrO_3 e CaCeO_3 [45] que atuaram na conversão de óleos vegetais em tempos de reação igual a 10,0 h.

Catalisadores ácidos de Lewis, tais como, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{SnO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, atingiram cerca de 90 % de conversão do óleo vegetal sob 50 bar de pressão após 4,0 h de reação [37].

Por outro lado, o catalisador básico de Brønsted-Lowry (CaO) atuou na metanólise do óleo de pinhão manso e, após 2,5 h, converteu cerca de 93 % do óleo vegetal. A partir destas informações, foi verificado que o catalisador Na_2MoO_4 apresentou desempenho relativamente satisfatório.

Na Figura 18, pode-se notar que a transesterificação do óleo de soja foi fortemente dependente da concentração de catalisador utilizado. A baixas concentrações de catalisador (menos que 1,0 %), a conversão foi mínima.

Entretanto, quando se aumentou a concentração do catalisador 1,0 para 2,0 %, a conversão aumentou significativamente de 11,9 para 80,4 %, alcançando um máximo de 95,6 % quando a concentração do catalisador foi de 5,0 %.

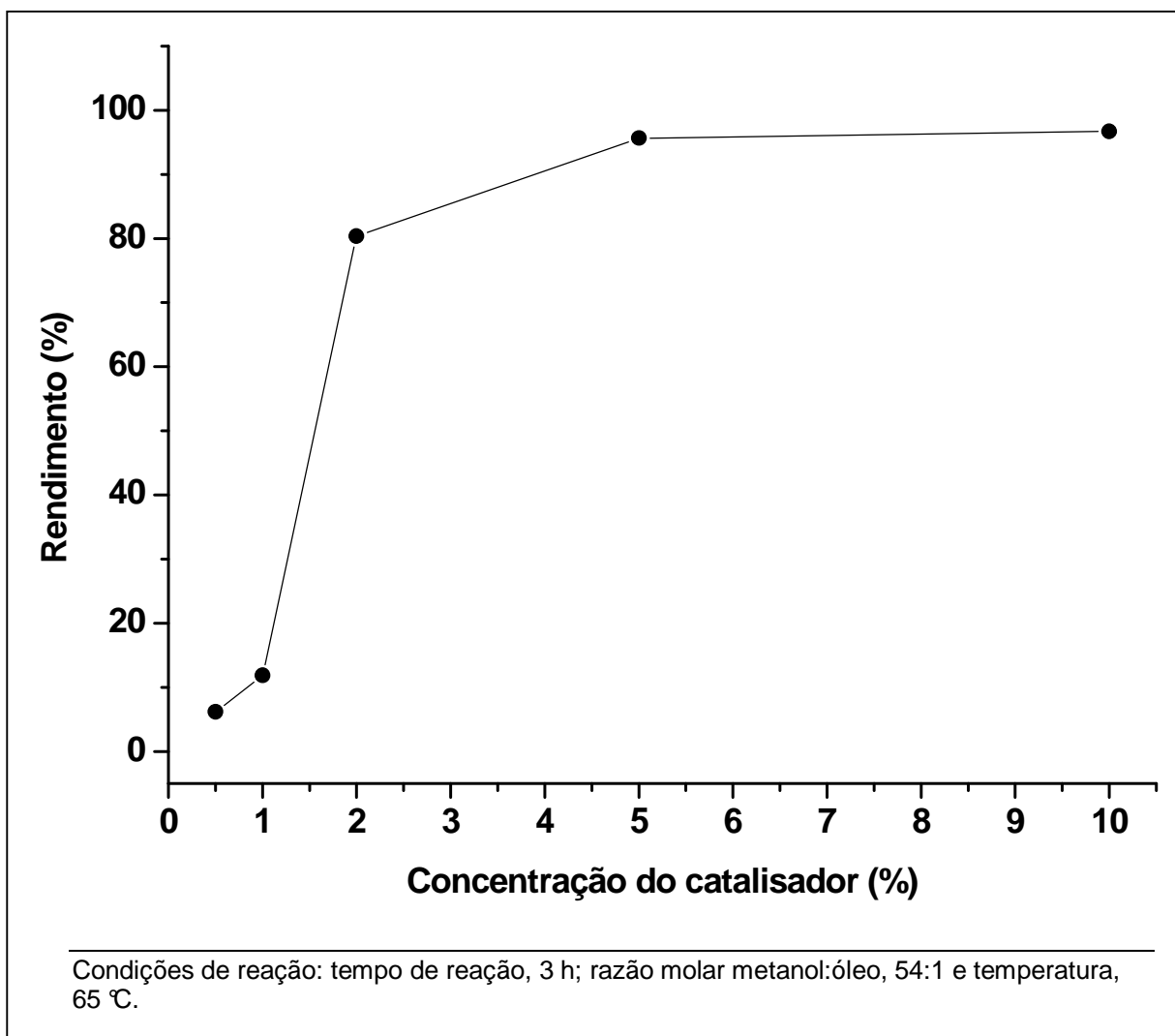


Figura 18: Avaliação da conversão do óleo de soja em ésteres metílicos como função da quantidade de catalisador.

Em geral, a concentração de catalisadores heterogêneos é muito maior que aquela requerida para catalisadores básicos em meio homogêneo. Entretanto, quando a concentração do catalisador foi expressa em mol/mol 5,0 % do Na_2MoO_4 anidro (205,92 g/mol) corresponde a 0,218 mol do catalisador por mol de triacilglicerol, que muito semelhante quando comparado a 0,231 mol de metóxido de sódio (NaOCH_3 , 38,99 g/mol) por mol de triacilglicerol, concentração usualmente

aplicada em reações típicas de transesterificação alcalina. Contudo, em razão molar, o desempenho catalítico do Na_2MoO_4 é equivalente a do metóxido de sódio.

Além das reações, cujos resultados foram apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 para a metanólise do óleo de soja com o catalisador Na_2MoO_4 sintetizado, foram realizadas reações com o composto Na_2MoO_4 comercial sob as mesmas condições experimentais consideradas nas reações de mais alta conversão, constatando-se que a reação de transesterificação do óleo de soja se processa de forma similar as reações em que se utilizou o composto sintetizado, permanecendo os rendimentos e teor de ésteres no mesmo patamar dos apresentados nas Tabela 1, 2 e 3.

As amostras de ésteres metílicos oriundas da reação 6 e 8 (Tabela 3), conversão parcial e total, respectivamente, foram quantificadas a partir da ^1H RMN. Em ambos os casos, foi mantida uma relação de coerência entre os dados coletados a partir da CLAE e ^1H RMN. Os rendimentos obtidos para a reação 6 e 8 foram $46,3 \pm 0,56$ e $94,0 \pm 0,85$ %, respectivamente, cerca de 4,0 e 2,0 % mais baixo, que os rendimentos obtidos a partir da CLAE (Tabela 3). Estes resultados mostraram o potencial da ^1H RMN como ferramenta analítica para a análise quantitativa de ésteres metílicos [64].

O catalisador Na_2MoO_4 foi também investigado na metanólise dos óleos de soja degomado e residual de fritura de alimentos (Tabela 7). Em ambos os casos, a metanólise foi realizada sob as melhores condições descritas no item (54:1, 5,0 % de Na_2MoO_4 e 65 °C). Após 3 h, o rendimento destas reações não excedeu 10 %, mas altos rendimentos, equivalentes a metanólise do óleo de soja refinado (> 90 %), foram obtidos quando o tempo de reação foi aumentado para 8 h.

Tabela 7: Transesterificação dos óleos de soja degomado e residual de fritura.

Reação	Parâmetro de reação			Dados Experimentais			R _{ÉSTER} (%)
	M:O	Q _c (%)	T _r (h)	M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%)	
1 (degomado)	54:1	5,0	8,0	9,1435	8,6863	97,86	92,60 ± 1,34
2 (residual)	54:1	5,0	8,0	8,1287	7,8036	98,98	94,60 ± 1,13

Condições de reação: temperatura = 65 °C; Onde: M:O = razão molar metanol:óleo; Q_c = quantidade do catalisador; T_r = tempo de reação; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; R = rendimento conforme Equação 1.

Este abaixamento na taxa de conversão do óleo de soja pode ser atribuído à presença de fosfatídeos e/ou ácidos graxos livres nos óleos degomado e residual de fritura, uma vez que foi verificada a dissolução parcial do catalisador nas reações com matérias-primas mais ácidas (por exemplo, ácido oléico) e a presença da fração fosfatídica do óleo degomado, que ainda não foi avaliada de forma mais criteriosa, pode dificultar a transesterificação.

Os ésteres metílicos produzidos foram também analisados por cromatografia de exclusão por tamanho.

4.4. Caracterização dos ésteres metílicos

Todos os produtos de reação foram analisados preliminarmente a partir da cromatografia em camada delgada (CCD) e foi possível observar, em termos qualitativos, o grau de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos. Além disso, este procedimento facilitou o desenvolvimento do estudo devido à rapidez e praticidade com a qual a análise foi realizada.

A análise quantitativa de todos os produtos das reações cujos resultados foram apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 foi realizada por CLAE com fase reversa quimicamente ligada (C-18). Em alguns casos a cromatografia de exclusão por

tamanho (CET) e ^1H RMN foram utilizadas para auxiliar na constatação da ausência de intermediários de reação e grau de conversão. A discussão no âmbito quantitativo foi realizada no item 4.3.

A Figura 19 mostra o perfil dos ésteres metílicos produzidos em diferentes tempos de reação. Os tri-, di- e monoacilgliceróis não são mostrados porque este método cromatográfico não é adequado para resolver estes intermediários. Todas as alíquotas mostraram perfil cromatográfico semelhante, significando que o triacilglicerol foi convertido nos ésteres metílicos a taxas que dependeram do tempo de reação empregado.

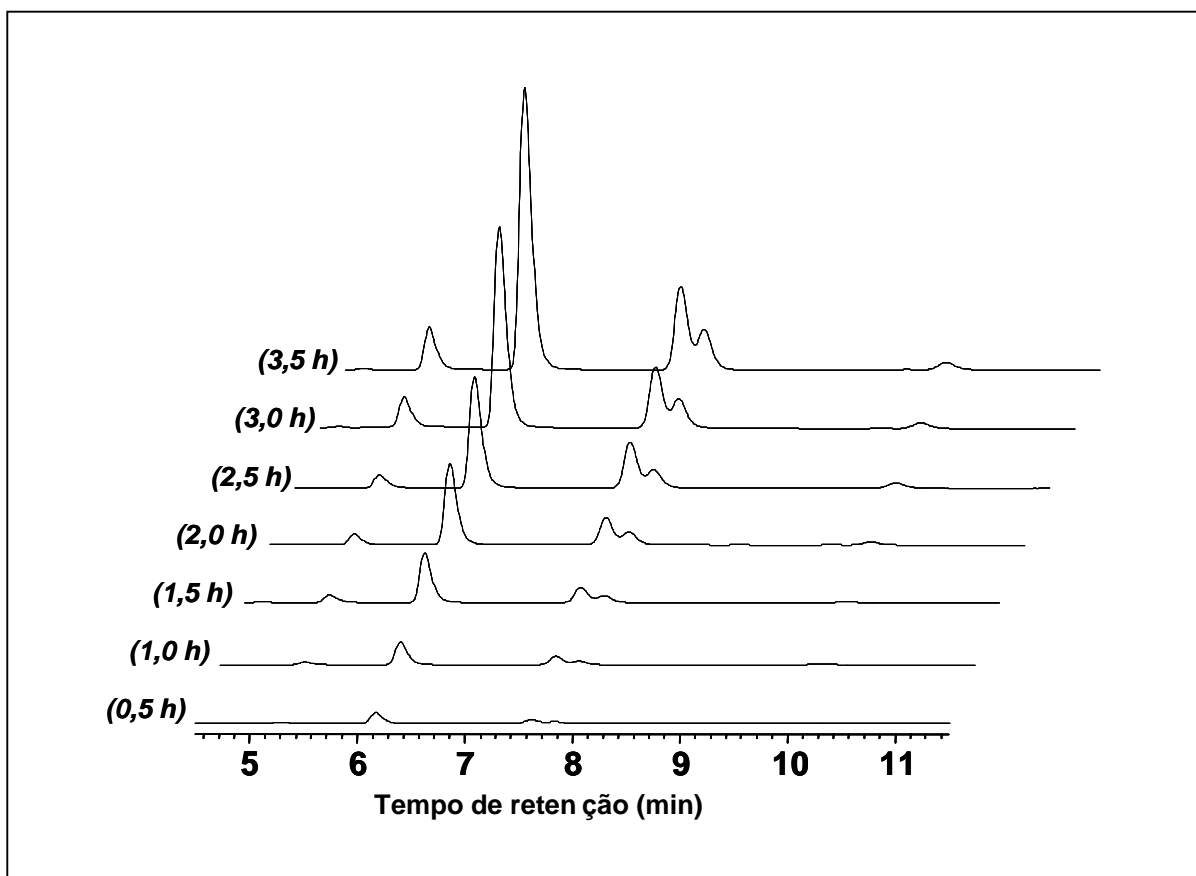


Figura 19: Cromatografia de fase-reversa (C-18). Ésteres metílicos obtidos na transesterificação do óleo de soja na faixa de 0,5 a 3,5 h de reação. (a) linolenato de metila, (b) linoleato de metila, (c) oleato de metila, (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila.

Na Figura 20 é possível observar o aspecto dos produtos das reações com os diferentes tipos de óleo de soja após o processo de evaporação rotativa do metanol e centrifugação.

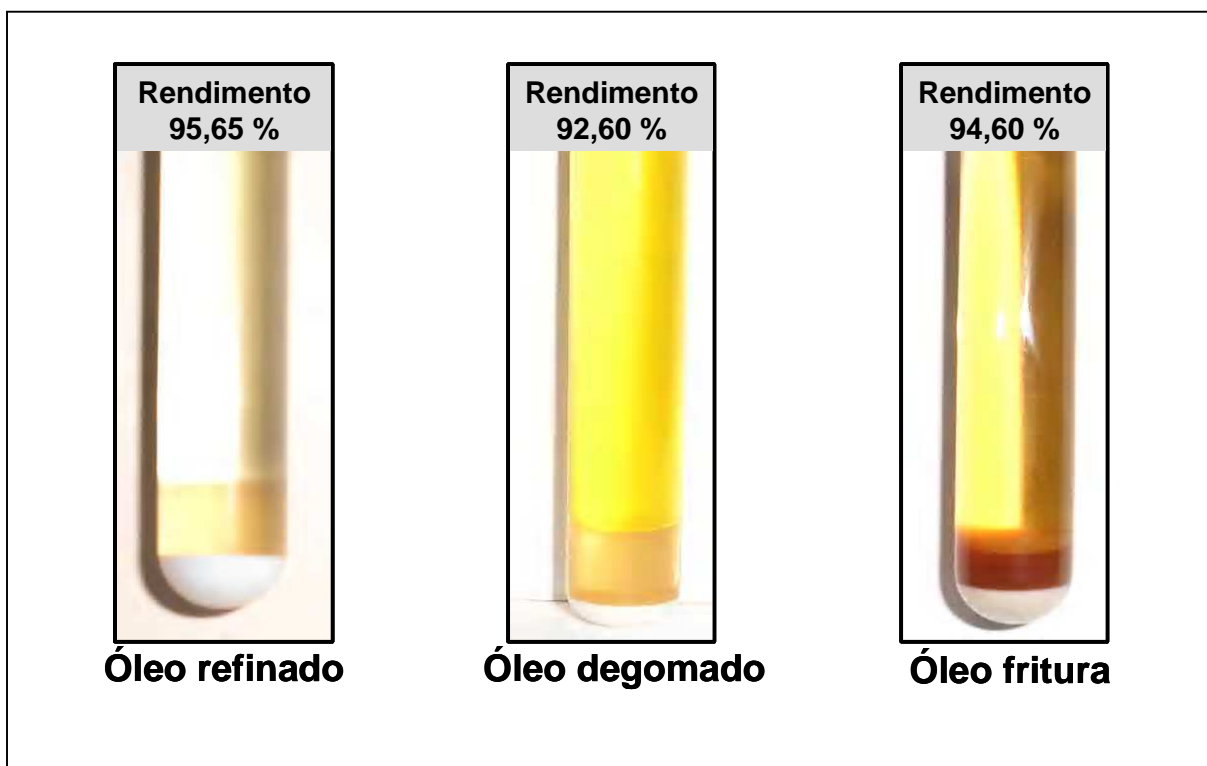


Figura 20: Aspecto dos produtos da reação de transesterificação do óleo de soja refinado (à esquerda), degomado (ao centro) e residual de fritura (à direita), após evaporação rotativa do metanol e centrifugação.

Embora a CLAE de fase reversa (C-18) tenha sido utilizada como principal técnica na quantificação dos ésteres metílicos produzidos a partir da transesterificação do óleo de soja, foi com o uso da cromatografia de exclusão por tamanho (CET) que pudemos avaliar o perfil geral dos produtos da reação e, analisando a presença de tri-, di-, monoacilgliceróis e glicerol, pudemos obter uma visão geral da qualidade dos ésteres metílicos produzidos neste estudo.

A Figura 21 ilustra alguns cromatogramas obtidos pela técnica da CET. Estes cromatogramas pertencem a amostras de ésteres metílicos obtidos nas melhores condições estabelecidas, condições de reação intermediárias e reações realizadas com outros tipos de óleo de soja (degomado e oriundo do processo de cocção de alimentos).

As reações realizadas nas melhores condições estabelecidas (1:54, 5,0 %, 3 h e refluxo de metanol a 65 °C) apresentaram pequena quantidade de intermediários de reação. Em alguns casos, nenhum pico referente a uma possível espécie intermediária resultante da conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos nestas reações foi observado.

Na Figura 21a quatro picos bem distintos em 14,2 min, 14,9 min, 16,2 min e 17,5 min, atribuídos a tri, di, monoacilgliceróis e ésteres totais, respectivamente. Fica evidente que, sob as condições desta reação (30:1, 3 h, 5 %, 120 °C, reação 1, Tabela 6), não é possível atingir uma conversão total dos ácidos graxos do óleo de soja, provavelmente devido a razão molar álcool:óleo insuficiente do meio de reação, mesmo aumentando a temperatura do banho térmico. Esta informação corrobora com os resultados apresentados nas Tabelas 3-5.

Por outro lado, os demais cromatogramas evidenciam a capacidade de altas conversões quando são utilizadas condições de reação adequadas, ou até mesmo, quando são utilizados outros tipos de matérias-primas, como é o caso do (b) óleo degomado e (c) óleo de fritura (Tabela 7, reações 1 e 2, respectivamente).

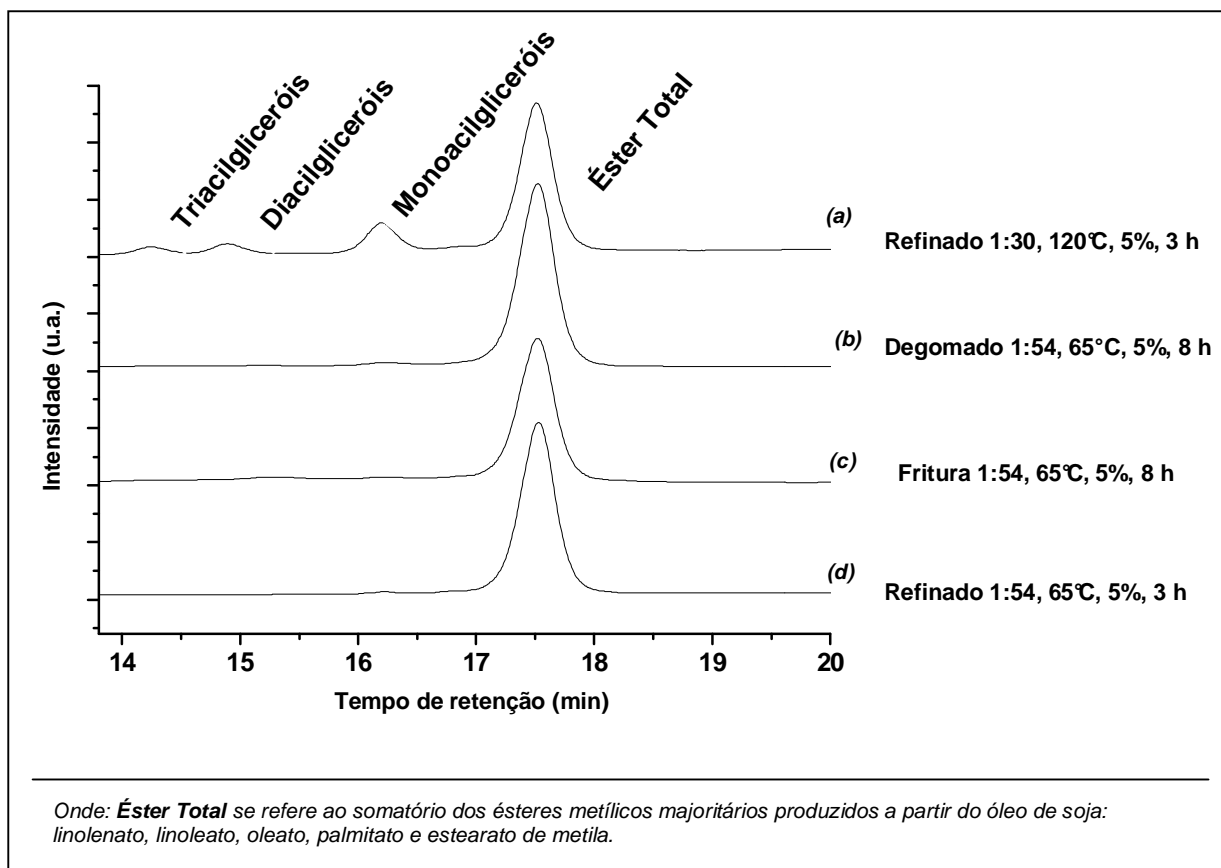


Figura 21: Cromatogramas obtidos a partir da análise de cromatografia de exclusão por tamanho. Monitoramento da presença de intermediários de reação.

No caso dos óleos vegetais oriundos de processo de cocção de alimentos, existe a preocupação com o teor de ácidos graxos livres. Como pôde ser visto na Figura 21c, quando se utilizou óleo de soja contendo o equivalente a 1,5 mg KOH/g da amostra de ácidos graxos livres, necessitou-se de 8 h de reação para que a conversão fosse mantida no mesmo patamar das reações em que se utilizou óleo de soja refinado.

Quando submetidos ao processo de cocção de alimentos, os óleos vegetais sofrem degradações oxidativas formando ácidos graxos livres [60] que também podem ser convertidos em ésteres metílicos, entretanto, através da sua esterificação na presença de um catalisador adequado e, obviamente, excesso de álcool [65].

O fato do produto de reação apresentado na Figura 21c mostrar um perfil de alta conversão pode ser considerado como indicativo da robustez do catalisador Na_2MoO_4 frente a baixas concentrações de ácidos graxos livres, pois, provavelmente esta pequena parcela de ácidos graxos livres presente não é suficiente para afetar a atividade do molibdato de sódio. Entretanto, o bom desempenho do molibdato de sódio frente a estes baixos teores de ácidos graxos livres, não é suficiente para garantir que este catalisador atue também nas reações de esterificação de ácidos graxos, pois testes preliminares com ácido palmítico e oléico não apresentaram bons resultados.

No mesmo sentido, no cromatograma da Figura 21b, que apresenta o perfil da amostra de éster metílico obtida após transesterificação do óleo de soja degomado, é possível notar que a presença de fosfatídeos (em concentração equivalente a aproximadamente 180 ppm de P) também não interfere drasticamente no potencial de conversão do catalisador Na_2MoO_4 . Obviamente, estudos mais aprofundados devem ser realizados para mensurar o grau de interferência da fração fosfatídica sobre a atividade catalítica do molibdato de sódio.

A ^1H RMN foi utilizada como técnica auxiliar no trabalho. Nesta etapa, os resultados gerados serviram como estudo comparativo do perfil e grau de pureza dos ésteres metílicos produzidos.

Com base na literatura [64], é possível verificar os principais deslocamentos químicos atribuídos a uma molécula hipotética de triacilglicerol em solvente CDCl_3 (Figura 22).

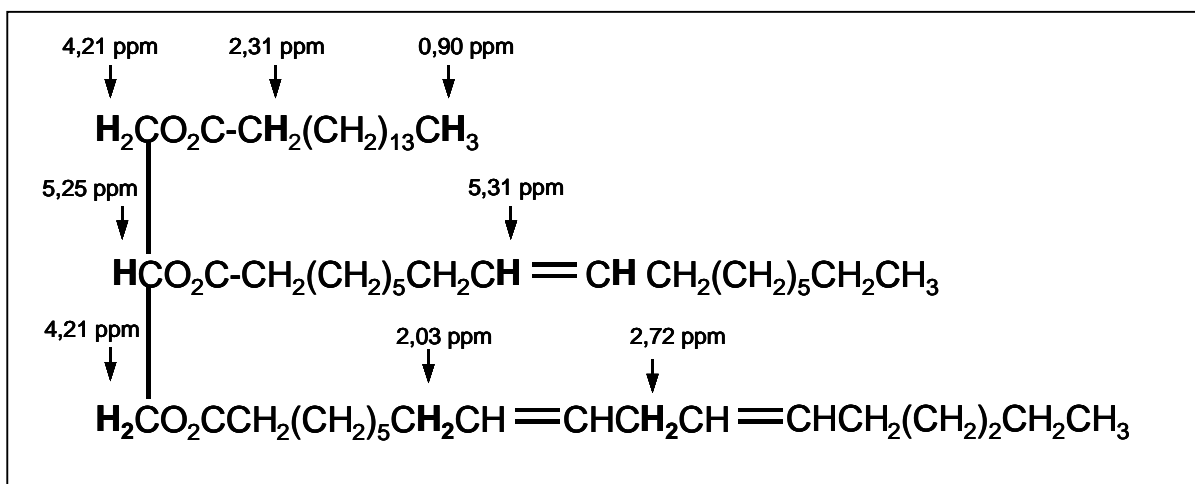


Figura 22: Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio de uma molécula de triacilglicerol hipotética.

A partir da Figura 22, que mostra os espectros dos (a) ésteres metílicos produzidos com alta conversão (reação 8, Tabela 3) e dos (b) ésteres metílicos produzidos em reação de conversão parcial (reação 6, Tabela 3), obtidos neste estudo, é possível perceber que a principal diferença, antes e após a transesterificação, é o desaparecimento dos hidrogênios do glicerol em 4,21 ppm (4H) e o aparecimento de hidrogênios metilênicos na região de 3,66 ppm (3H), referente a entrada de grupos metila após a transesterificação [53]. Um detalhe dos principais sinais é observado na Figura 24.

Na Figura 23a, pode ser observado o típico conjunto de sinais referentes a uma amostra que contém ésteres metílicos, oriundos da transesterificação do óleo de soja, com alta pureza. Entretanto, na Figura 23b, é possível notar a distorção causada ao tripleto localizado em 2,31 ppm devido à presença de intermediários de reação e material não-convertido.

Normalmente, quando se utilizam catalisadores homogêneos convencionais (NaOH, KOH, NaOCH₃, KOCH₃ e H₂SO₄), os ésteres produzidos ficam

contaminados com quantidades significativas de resíduo do catalisador. Desta forma, etapas posteriores a transesterificação do óleo vegetal são requisitadas. Geralmente, uma lavagem exaustiva dos ésteres produzidos é realizada com água aquecida para permitir que o produto da reação seja submetido à caracterização cromatográfica [52].

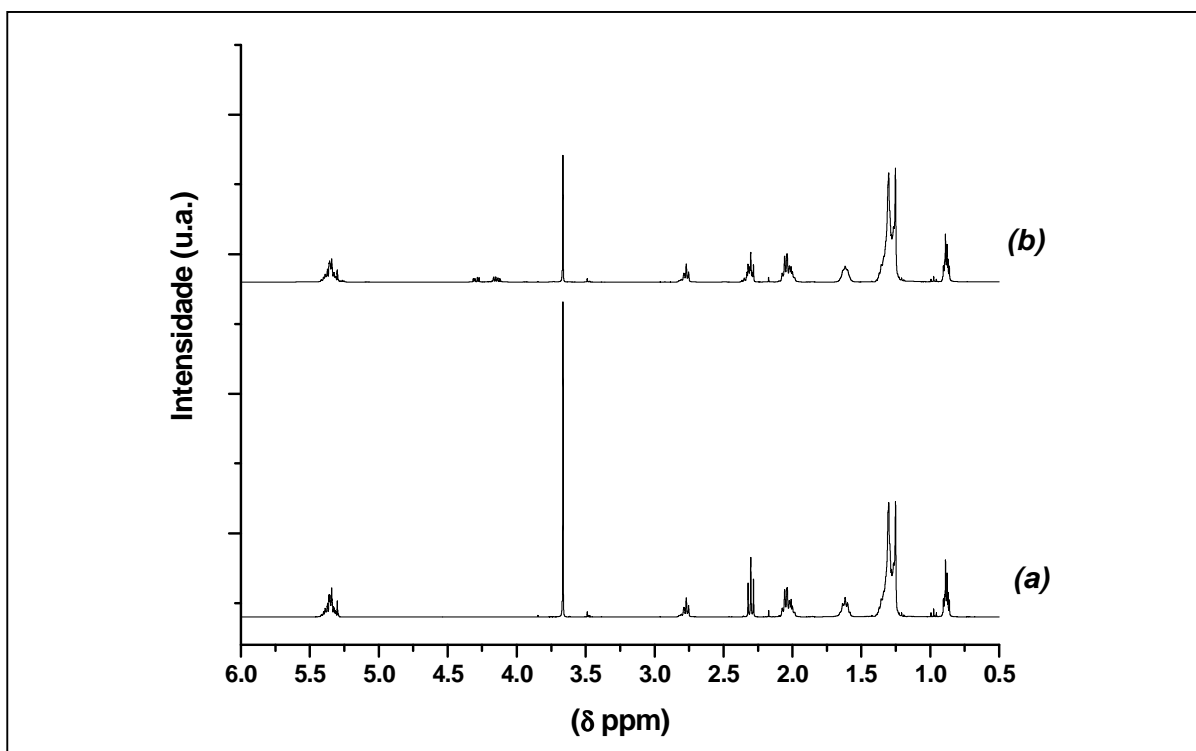


Figura 23: Espectro de ^1H RMN dos ésteres metílicos (a) conversão total e (b) conversão parcial.

Neste estudo, nenhum tratamento de purificação dos ésteres metílicos sintetizados foi necessário, uma vez que o catalisador Na_2MoO_4 não apresentou afinidade pela fase referente aos ésteres metílicos. Os ésteres metílicos produzidos foram apenas separados da glicerina e analisados por CLAE e ^1H RMN, conforme item 3.3.5. Este fato reitera a qualidade do produto obtido, facilita o procedimento de

análise e contribui para viabilizar o catalisador estudado, particularmente em relação à sua viabilidade econômica.

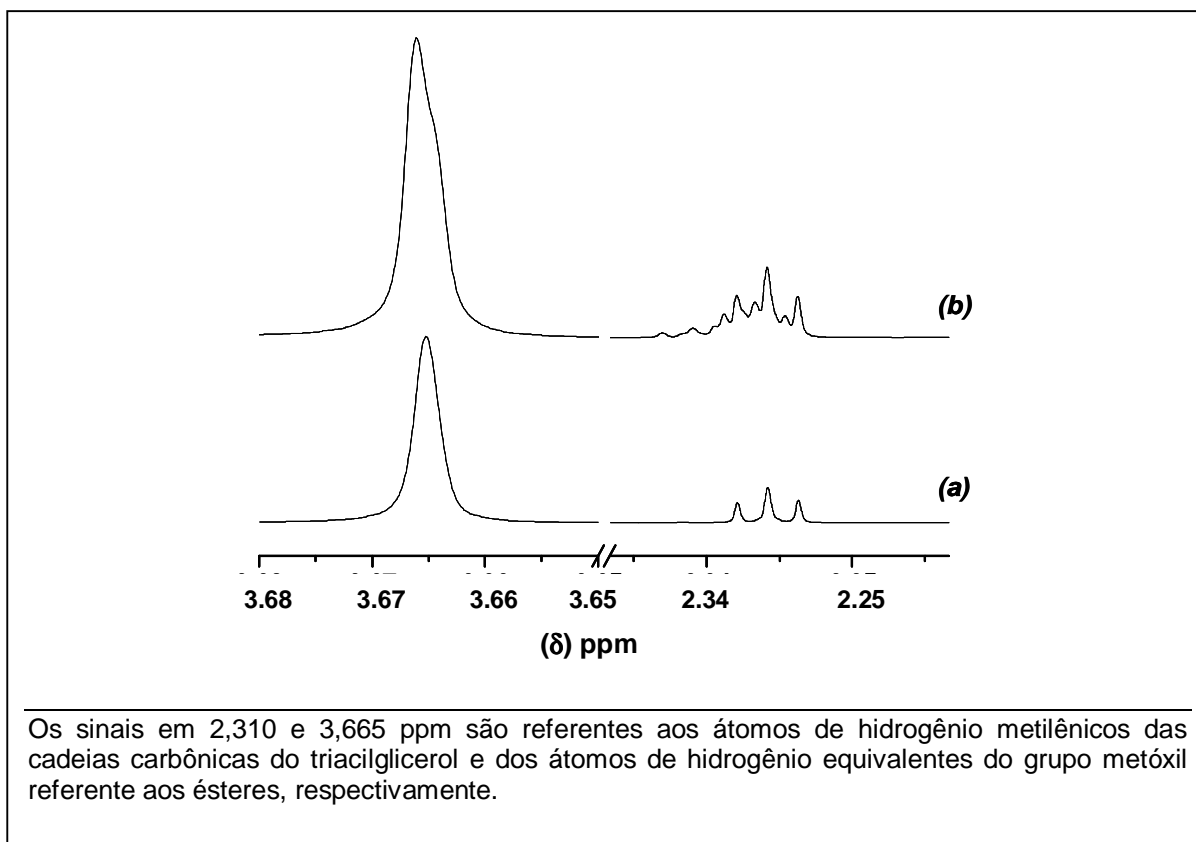


Figura 24: Detalhe do espectro de ^1H RMN dos ésteres metílicos apresentados na Figura 23.

Neste estudo comparativo, as amostras das reações 6 e 8 (Tabela 3), que apresentaram $46,3 \pm 0,56$ e $94,0 \pm 0,85$ % de conversão (teor de ésteres), respectivamente, permaneceram cerca de 5,0 % abaixo dos resultados obtidos a partir da CLAE de fase reversa. Este comportamento indica a possibilidade do uso da ^1H RMN como ferramenta para quantificação das reações de transesterificação de óleos vegetais.

4.5. Avaliação da atividade catalítica do molibdato de sódio em meio homogêneo

Foi determinado experimentalmente que é possível dissolver, aproximadamente, 31 mg de molibdato de sódio em 100 mL de metanol sob refluxo a 65 °C.

Desta forma, a solução saturada, preparada para avaliação da atividade catalítica do Na_2MoO_4 em meio homogêneo continha cerca de 1,5 % da massa de catalisador utilizada nas reações sob condições de 5,0 % de catalisador referente à massa de óleo. Neste estudo não foi observado qualquer grau de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos. Também não foi observada conversão quando se filtrou o catalisador do meio de reação e manteve-se, sob agitação e temperatura constante, metanol e óleo de soja durante mais 2 h. Este fato fortemente sugere que a fração solúvel do catalisador (cerca de 31 mg / 100 mL) não apresenta atividade catalítica apreciável para a reação de transesterificação do óleo de soja, sob as condições adotadas neste estudo.

Esta informação está de acordo com o observado na Figura 18, pois quando a concentração do catalisador esteve na faixa de 0,5 % em relação à massa do óleo de soja, o rendimento ficou em torno de apenas 6 %. Nas condições em que foi utilizada somente a fração solúvel do catalisador no metanol, a concentração do catalisador não ultrapassou 0,075 % em relação à massa de óleo de soja. Desta forma, entende-se que a transesterificação do óleo de soja catalisada por Na_2MoO_4 anidro é fortemente dependente da concentração do sólido no meio de reação, não bastando apenas a presença de baixas concentrações do catalisador solúvel no meio de reação.

Um estudo semelhante foi realizado com o catalisador fosfato de vanadila (VOPO_4), entretanto, neste caso, o metanol resultante do processo de monitoramento de lixiviação foi submetido à análise por UV-Vis e nenhuma banda de absorção referente ao vanádio foi observada. A *posteriori*, o metanol resultante deste monitoramento foi investigado em uma reação de transesterificação, apenas na ausência do catalisador sólido, e nenhuma conversão do óleo de soja foi observada [63].

Schuchardt *et al.* realizaram uma série de testes semelhantes para monitorar a lixiviação dos ânions sulfato do catalisador $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. No caso desta classe de catalisadores impregnados, foi verificado que os ânions SO_4^{2-} foram, gradativamente, lixiviados da superfície do óxido, entretanto, como era esperado, os ânions sulfato presentes no meio de reação não atuaram como catalisador homogêneo [66].

4.6. Monitoramento do catalisador Na_2MoO_4 nos processos de reciclagem

Após cada reação de catálise e recuperação do catalisador pelo processo de filtração e lavagem (conforme descrito no item, 3.3.6.), os sólidos já secos foram analisados pela técnicas de FTIR (Figura 25) e XRD (Figura 13) com o objetivo de avaliar se o processo de lavagem havia sido capaz de remover os resíduos orgânicos inerentes a metanólise do óleo de soja (resíduos da glicerina, ésteres metílicos, tri, di e monoacilgliceróis não convertidos).

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho do catalisador tratado a 120 °C durante 2 h, antes de qualquer reação (a) e do catalisador recuperado, lavado e seco após (b) uma, (c) duas e (d) três reações de reciclagem. São observadas bandas largas e intensas em, aproximadamente, 3480 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , atribuídas ao modo de estiramento vibracional νOH e ao modo de deformação angular δOH das moléculas de água oriundas da umidade absorvidas em todos os espectros apresentados [67]. Também são observadas bandas referentes aos modos vibracionais referentes às ligações Mo-O do grupo $[\text{Mo-O}_4^{2-}]$ com bandas em 837 e 897 cm^{-1} [68] em todos os espectros apresentados. Desta forma, a ausência de resíduos da reação de transesterificação (mono, di e triacilgliceróis, glicerina e ésteres metílicos) confirmou a eficácia do procedimento de lavagem e do uso da espectroscopia no infravermelho adotados para monitoramento da reciclagem do catalisador Na_2MoO_4 .

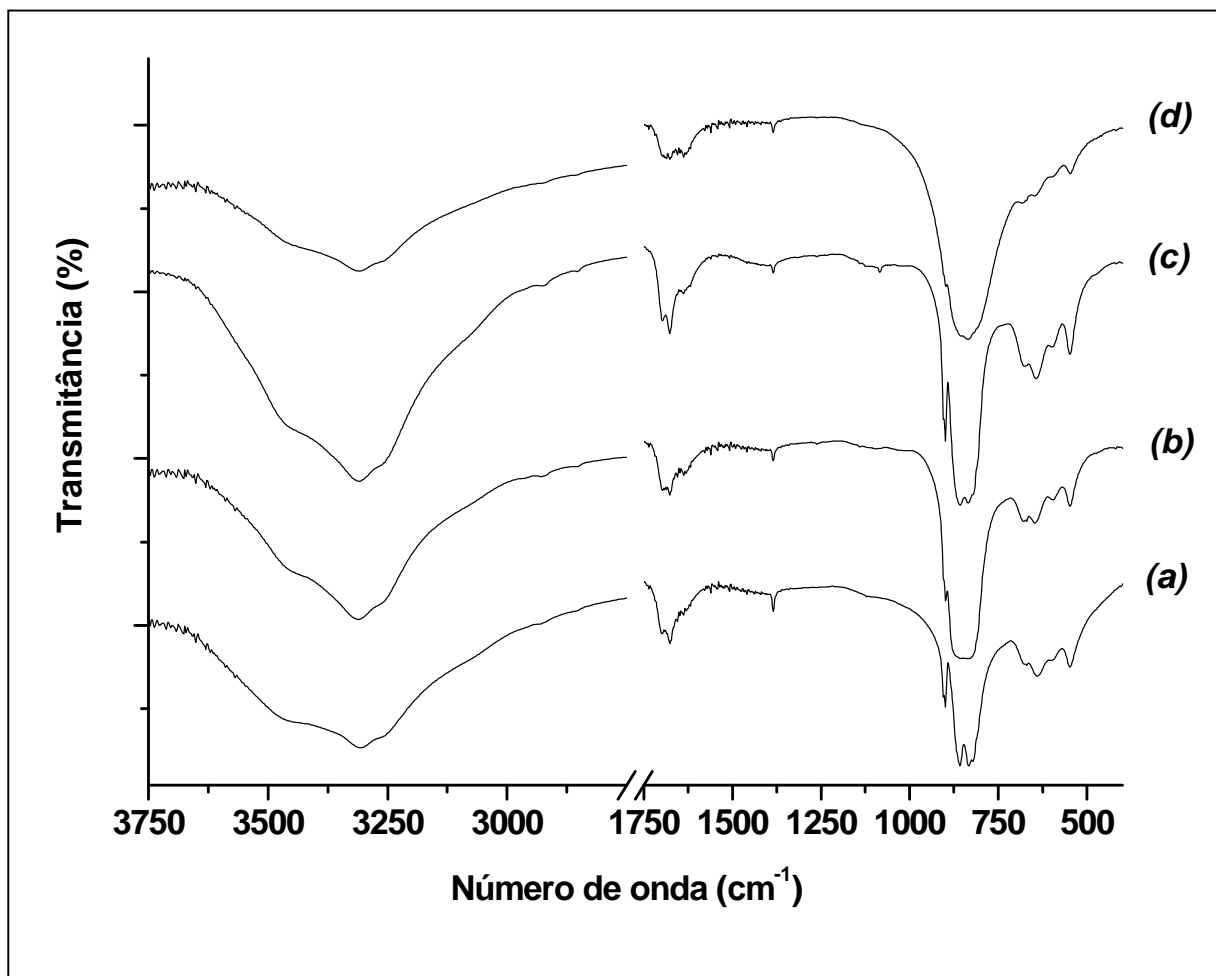


Figura 25: Espectro na região do infravermelho do catalisador (a) antes da reação, (b) após uma, (c) duas e (d) três reações seqüenciais de transesterificação do óleo de soja, nas quais o catalisador foi recuperado.

Corroborando com os resultados obtidos a partir da difratometria de raios-X, onde o catalisador recuperado, lavado e tratado termicamente (120 °C / 2 h), após a primeira reação de transesterificação (Figura 13e), apresentou um pequeno deslocamento do seu conjunto de picos, permanecendo muito semelhante ao sistema cúbico do molibdato de sódio anidro comercial, a FTIR forneceu informações importantes no que concerne a manutenção das características iniciais do catalisador após as reações de catálise e procedimento de reciclagem, pois o

catalisador apresentou apenas alterações sutis no conjunto de bandas referentes as ligações metal-oxigênio (M-O) na região de 500 a 750 cm^{-1} , o que implica em dizer que o processo de recuperação adotado para a avaliação da capacidade de reciclagem do Na_2MoO_4 anidro sintetizado foi eficaz.

Foram feitas reações onde se utilizou o catalisador recuperado, lavado e tratado termicamente. Nestas reações observou-se que o rendimento real da reação (determinado por CLAE conforme o procedimento descrito anteriormente - item 3.3.5.), para todas as reações efetuadas, foi de aproximadamente 85 % para as duas reações de reciclagem realizadas (Tabela 8). Tal resultado foi ligeiramente inferior ao resultado obtido com a primeira utilização do catalisador onde, em média se obteve 95 % de rendimento.

Tabela 8: Rendimento das reações de transesterificação empregando o catalisador Na_2MoO_4 reciclado.

Reação	Parâmetro de reação			Dados Experimentais			$R_{\text{ÉSTER}}$ (%)
	M:O	Q_c (%)	T_r (h)	M.O. (g)	M.E. (g)	T.E. (%)	
1 (1ª reciclagem)	54:1	5,0	3,0	7,5688	7,2660	87,79	$83,9 \pm 0,99$
2 (2ª reciclagem)	54:1	5,0	3,0	6,9854	6,7060	89,52	$85,6 \pm 1,06$

Condições de reação: temperatura = 65 °C; Onde: M:O = razão molar metanol:óleo; Q_c = quantidade de catalisador; T_r = tempo de reação; M.O. = massa de óleo de soja refinado; M.E. = massa dos ésteres; T.E. = teor dos ésteres; R = rendimento conforme Equação 1.

Existem várias possibilidades que podem justificar este abaixamento no rendimento das reações de reciclagem, como por exemplo, à inativação de alguns sítios catalíticos do sólido, através do envolvimento do catalisador em processos de oxirredução. Nestes processos, parte dos íons de molibdênio (VI) poderia ser reduzida a molibdênio (V), concomitantemente a oxidação do metanol ao aldeído

correspondente. É conhecido que catalisadores que apresentam metais de transição na sua composição, como é o caso do vanádio presente no catalisador fosfato de vanadila (VOPO_4), sofre redução do cátion durante a reação de transesterificação com a observação da oxidação de quantidade parcial de metanol utilizado na reação catalítica. Entretanto, não foi discutida qualquer correlação entre as sucessivas reduções $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ e a reação de transesterificação e um possível mecanismo de reação de transesterificação envolvendo oxirredução [63].

É conhecido que as espécies contendo Mo^{5+} podem ser evidenciadas pelo aparecimento da cor azul, o que poderia indicar sua presença no meio de reação, como, por exemplo, na fase composta de glicerina, se as espécies contendo este metal fossem solúveis neste meio [69]. No entanto, espera-se que, em sendo estes compostos resultantes de processos de oxirredução de baixa concentração no final da reação, sua visualização no meio de reação seja dificultada impedindo a confirmação da sua presença. Além disso, sua posterior interação com os componentes presentes na reação (por exemplo, complexação do metal) também poderia dificultar sua caracterização.

No final da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, sempre foi observado que a glicerina apresentava cor amarelo-claro e, em algumas reações, inclusive foi observado o aparecimento de cor azul no catalisador. Este aparecimento de cor, ainda que de fraca intensidade, poderia sugerir a presença de pequena fração de Mo (V), não descartando a hipótese de processos de oxirredução estarem consumindo alguma fração do catalisador.

Observou-se que após o processo de recuperação, lavagem e secagem do sólido catalítico, sua a massa correspondeu a cerca de 85 % da massa de partida, indicando que este processo consome cerca de 15 % em massa do catalisador após

cada recuperação. Tais perdas podem estar associadas a processos físicos (filtração e separação do catalisador dos produtos de reação) ou químicos (solubilização parcial do catalisador nos solventes de lavagem ou meio de reação). De fato foi observado o aparecimento de cor amarela na glicerina o que poderia indicar parcial solubilização do catalisador neste produto de reação.

Determinou-se experimentalmente que é possível dissolver, aproximadamente, 10 g de molibdato de sódio em 100 mL de glicerina a 65 °C.

Esta solubilidade do catalisador molibdato de sódio (10 % m/v) em glicerina pode explicar em parte as perdas mássicas, em torno de 10 %, observadas após o processo de recuperação do catalisador como descrito no item 4.6.

O composto 8-hidroxiquinolina forma complexos com vários íons metálicos em solução, pois possui dois pontos de coordenação. Isto confere aos complexos metálicos formados grande inércia e estabilidade devido ao forte efeito quelante. Frequentemente, este composto tem sido extensivamente estudado e largamente utilizado em química analítica como identificador da presença de íons metálicos em solução. A habilidade da 8-hidroxiquinolina em capturar íons presentes em quantidades traço, por quelação, parece explicar o fato deste composto ser utilizado, inclusive, para atuar como bactericida e fungicida [70].

A Figura 26 apresenta a estrutura da 8-hidroxiquinolina e a possível estrutura do complexo formado com o cátion molibdênio (VI), precipitado amarelo brilhante.

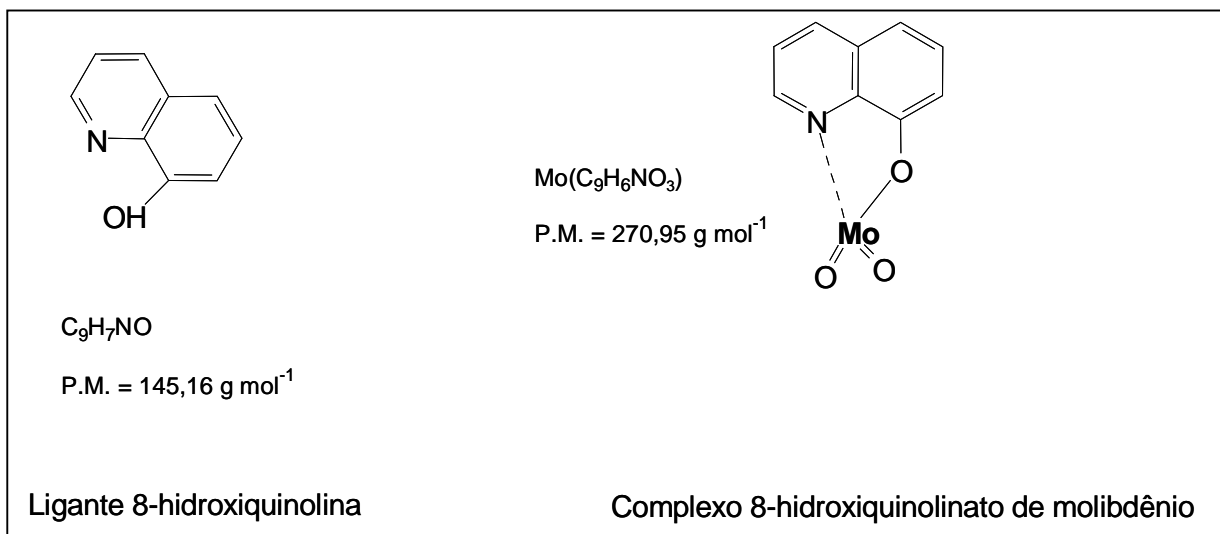


Figura 26: Representação das estruturas do ligante 8-hidroxiquinolina e do complexo com molibdênio (VI) [71].

Considerando o efeito quelante bastante pronunciado da 8-hidroxiquinolina, foi possível determinar a concentração (mol/g) dos ânions $[MoO_4^{2-}]$ presentes na glicerina recuperada da reação.

Com base nos pesos moleculares dos compostos, o resultado foi convertido para massa de molibdato de sódio anidro dissolvido em 100 g de glicerina.

A partir desta avaliação, determinou-se que $15,7 \pm 3,46$ % da massa inicial do catalisador adicionado manteve-se dissolvido na glicerina.

O desvio padrão das medidas permite concluir que, quando comparadas, o somatório das massas do catalisador recuperado (em torno de 85 %) e do catalisador perdido por dissolução na glicerina (em torno de 15 %), aproxima-se de 100 %, comprovando que a única perda de massa considerável na escala da reação é referente a solubilização parcial do catalisador na glicerina.

4.7. Proposta de mecanismo de catálise do Na_2MoO_4

Baseado no fato que compostos contendo íons de molibdênio podem atuar como ácidos de Lewis, foi proposto um possível mecanismo (ilustrado na Figura 27) para a ação do catalisador aqui discutido em reações de transesterificação. Tal mecanismo foi baseado nos resultados experimentais obtidos bem como no que se observa na literatura quando se utilizam catalisadores de caráter ácido, homogêneos [72, 42, 49] e heterogêneos [40, 73, 44].

A espécie A (Figura 27), representa o complexo de molibdênio (VI), que por possuir uma elevada acidez de Lewis pode polarizar a ligação O-H do álcool levando a uma possível espécie B que, através de uma etapa de desprotonação levaria a formação da uma espécie intermediária C que, espera-se, tenha um elevado caráter nucleofílico. Um comportamento similar é frequentemente proposto para catalisadores heterogêneos que apresentam sítios ácidos de Brønsted ou Lewis na sua superfície [67, 74].

Além disso, a forma metóxido da espécie C ataca o grupo carbonila numa reação nucleofílica, seguida pela eliminação do H^+ para a produção da espécie D e, finalmente, formação de um mol de éster em cada ciclo do processo $[(\text{OH})\text{GOR}_2\text{OR}_3, (\text{HO})_2\text{GOR}_3]$. O ciclo II deve continuar até ocorrer a conversão de um mol de triacilglicerol em 3 mol de mono-aquilesteres concomitante a formação de um mol de glicerol. $((\text{HO})_3\text{G})$.

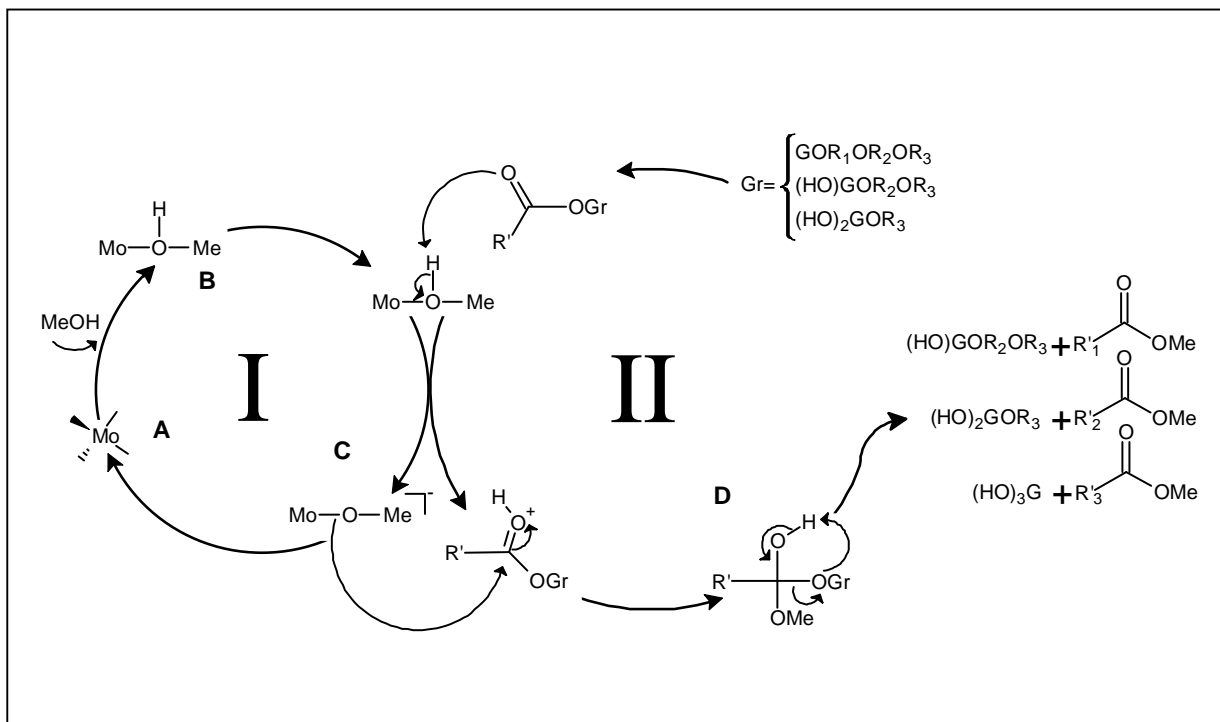


Figura 27: Proposta de mecanismo para a metanólise do óleo de soja catalisada por Na_2MoO_4 anidro.

Uma outra proposta alternativa pode ser também considerada. Nela o efeito indutivo do átomo de molibdênio poderia atuar sobre o triacilglicerol e realçar o caráter eletrofílico do carbono do grupo carbonila. A espécie resultante reagiria então com as espécies B ou C para produzir a espécie D e glicerol a cada passo do processo.

Para ambas propostas, observa-se que o mecanismo de ação do molibdênio é semelhante ao aceito para a catálise ácida homogênea, onde um ácido forte de Brønsted-Lowry (por exemplo, H_2SO_4) ativa o carbono da carbonila do triacilglicerol que, posteriormente, é atacado pelo nucleófilo metanol. A proposta aqui colocada é baseada no mecanismo ácido homogêneo devido às características ácidas de Lewis dos sítios ativos de molibdênio (VI), uma vez que no mecanismo básico homogêneo, ocorre a formação do alcóxido, e esta espécie (forte nucleófilo)

ataca o carbono da carbonila. No caso da catálise com o Na_2MoO_4 , não se espera a formação do alcóxido devido a ausência de um caráter básico por parte do catalisador que justificasse a desprotonação do álcool.

Em geral, os mecanismos envolvendo catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos são semelhantes aos mecanismos aceitos para meio homogêneo. Ou seja, ocorrem pela formação de fortes nucleófilos, tal como o íon metóxido, devido a capacidade de estabilização do próton do álcool ou, a partir da ativação do carbono da carbonila devido a capacidade dos catalisadores de atuarem como ácidos de Brønsted-Lowry ou Lewis.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O composto Na_2MoO_4 anidro foi utilizado neste trabalho como catalisador na reação da alcoólise do óleo de soja pelo metanol. Desconhecendo-se o uso do composto como catalisador em reações de transesterificação ou esterificação, diferentes condições de reação foram avaliadas. Variando-se a razão molar álcool:óleo, a concentração do catalisador, o tempo e temperatura da reação e o tipo de óleo de soja observou-se que a melhor condição para a catálise foi definida como: tempo de reação igual a 3 h, razão molar álcool:óleo 54:1, concentração do catalisador igual a 5,0 % em relação a massa de óleo, para óleo de soja refinado e 8 h de reação para óleos degomado e residual de processo de cocção de alimentos (temperatura da reação 65 °C).

O sólido catalisador Na_2MoO_4 anidro foi recuperado e reutilizado na metanólise do óleo de soja sob as melhores condições de reação pré-estabelecidas na primeira utilização. Observou-se pequena redução dos rendimentos obtidos nas re-utilizações quando comparado a primeira utilização, o que foi atribuído a possível perda parcial de espécies de molibdênio efetivamente catalíticas no sólido catalítico por processo, por exemplo, de oxirredução como verificado para outros catalisadores heterogêneos de metais de transição.

A perda mássica verificada no processo de recuperação do sólido catalítico foi avaliada e um dos fatores que possivelmente deve ter influenciado esta perda foi atribuído a solubilização parcial do sólido na fase composta por glicerina, formada gradativamente durante a reação.

Finalmente, uma proposta de mecanismo de reação para a atuação do molibdato de sódio anidro foi feita baseado no seu comportamento catalítico

observado neste trabalho, bem como nas características químicas que o sólido estudado apresenta, como por exemplo, na acidez de Lewis inerente a metais de transição em elevado estado de oxidação.

O catalisador sólido Na_2MoO_4 anidro, utilizado na metanólise do óleo de soja, apresentou-se como uma alternativa interessante para catalisadores heterogêneos desta classe de reação. O processo de síntese foi relativamente simples e envolveu poucas etapas. Além disso, existe a disponibilidade comercial do material. Diferentemente de alguns catalisadores citados na literatura (tais como, os óxidos impregnados em superfícies sólidas, que necessitam de tratamentos térmicos agressivos, ou os HDL os quais requerem condições refinadas de síntese, para que sejam evitados contaminantes capazes de serem adsorvidos e inativar os sítios ativos), o uso deste composto foi relativamente simples e sua atividade catalítica ocorre em condições brandas. A caracterização e o monitoramento do catalisador não exigiu o uso de técnicas sofisticadas, pois sua estrutura altamente cristalina permitiu uma rápida e satisfatória caracterização a partir da difratometria de raios-X, em contrapartida a catalisadores heterogêneos já estudados que, muitas vezes, demandam maior empenho, por apresentarem composição química mista (como por exemplo, óxidos impregnados, óxidos mistos e intercalações), difícil de ser caracterizada.

Os ésteres metílicos sintetizados não requereram qualquer tipo de tratamento de purificação após a separação de fases. As técnicas instrumentais utilizadas na caracterização dos produtos da reação permitiram concluir que os ésteres metílicos sintetizados apresentaram alta pureza. Este é um diferencial bastante interessante, uma vez que catalisadores homogêneos requerem processos de purificação.

Sendo as condições de reação semelhantes às utilizadas nos processos convencionais, até mesmo no processo homogêneo básico, é possível concluir que o catalisador Na_2MoO_4 se apresentou como uma interessante alternativa aos catalisadores já conhecidos para a metanólise do óleo de soja, sendo necessário uma melhor investigação a respeito das perdas por solubilização na fase composta por glicerina e, posteriormente, sobre a possibilidade de atuar em reações onde a matéria-prima contenha elevados teores de ácidos graxos livres.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- DEMIRBAS, A.; Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670, 2007.
- 2- BOZBAS, K.; Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 12, p. 542-552, 2008.
- 3- HAIDER, G. M.; World oil reserves: Problems in definition and estimation, Organization of the Petroleum Exporting Countries – review. **OPEC - Review**, v. 24, p. 305-327, 2000.
- 4- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados Estatísticos. Página eletrônica <http://www.anp.gov.br> - Acessado em 20/05/2007.
- 5- Balanço Energético Brasileiro 2006: Ministro de Minas e Energia (BEB/MME). Página eletrônica <http://www.mme.gov.br> - Acessado em 20/05/2007.
- 6- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable & Sustainable Energy Review**, v. 10, p. 248-268, 2006.

7- SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. S.; CIMA, F. M.; MACHADO, G.; Indicators for sustainable energy development: Brazil's case study. **Natural Resources Forum**, v. 29, p. 284-297, 2005.

8- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, p. 6, 2006.

9- RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M.; Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

10- SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B.; Preparation and properties of diesel fuels from vegetable Oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

11- MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H.; Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 19-24, 1996.

12- MORIN, P.; HAMAD, B.; SAPALY, G.; CARNEIRO ROCHA, M.G.; PRIES de OLIVEIRA, P.G.; GONZALEZ, W.A.; ANDRADE SALES, E.; ESSAYEM, E.; Transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 69-76, 2007.

13- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

14- LOIS, E.; Definition of Biodiesel. **Fuel**, v. 86, p. 1212-1213, 2007.

15- RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K.; An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3975-3981, 2008.

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

17- ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K.R.; SCHWAB, A.W.; PRYDE, E.H.; Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 61, p. 1620-1626, 1984.

18- BILLAUD, F.; DOMINGUEZ, V.; BROUTIN, P.; BUSSON, C.; Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 72, p. 1149-1154, 1995.

19- VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

20- KÖRBITZ, W.; Biodiesel production in Europe and North American, an encouraging prospect. **Renewable Energy**, v. 16, p. 1078-1083, 1999.

21- LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 198-223, 2008.

22- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO; N. M., TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B.; Biodiesel: An Overview. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

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

24- CAO, P.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, Y. A.; High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. **Biomass and Bioenergy**, *Article in Press*.

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

26- MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A.; Biodiesel fuel form animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industry Engineering Chemical Resources**, v. 37, p. 3768-3771, 1998.

27- HAAS, J.M.; Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.

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

29- XIE, W.; HUANG, X.; Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, p. 53-59, 2006.

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

31- ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑÓN, V.; Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111-114, 2002.

32- WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, R.N.; A report on ester interchange. **Oil Soap**, v. 21, p. 145-148, 1944.

33- KIM, H.; KANG, B.; KIM, M.; PARK, Y. M.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315-320, 2004.

- 34- ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; ZAFRA POVES, M.D.; GRANADOS, M.L.; Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2074-2080, 2007.
- 35- HERNÁNDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C.; Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym[®] 435 and Lipozyme[®] TL IM. **BioresourceTechnology**, v. 99, p. 277-286, 2008.
- 36- DE, B. K.; BHATTACHARYYA, D. K.; BANDHU, C.; Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 76, p. 451-453, 1999.
- 37- JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P.; Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 61-66, 2006.
- 38- ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUIÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L.M.; Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 123-130, 2007.

39- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L.; Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis**, v. 300, p. 67-74, 2006.

40- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z.; Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.

41- SCHUCHARDT, U.F.; GARCIA, C.M.; MARCINIUK, L.L.; MUTERLE, R.B.; Pedido de patente. **PI 10600105-0**, 2006.

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

43- GORDIJO, C.R.; CONSTANTINO, V.R.L.; DE OLIVEIRA SILVA, O.; Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in *N,N*-dimethylformamide–ethanol solvent mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 1967-1976, 2007.

44- CHOUDARY, B. M.; KANTAM, M. L.; REDDY, C. V.; ARANGANATHAN, S.; SANTHI, P. L.; FIGUERA, F.; Mg-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, p. 411-4116, 2000.

45- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.; Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.

46- HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M.; Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, p. 391-396, 2006.

47- LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C.; Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related catalysts. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 78, p. 1161-1165, 2001.

48- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.

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

50- WANG, Y.; HUANG, W. Y.; WU, Z.; CHUN, Y.; ZHU, J. H.; Superbase derived from zirconia-supported potassium nitrate. **Materials Letters**, v. 46, p. 198-204, 2000.

51- GERPEN, J. VAN; PRUSZKO, R.; SHANKS, B.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; Basics of biodiesel production, Biodiesel production technology. **National Renewable Energy Laboratory**. NREL Report No. SR-510-36244, 2004. Available electronically on <http://www.osti.gov/brifge> - Acessado em maio de 2006.

52- KUCEK, K.T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P.; Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

53- JIN, F.; KAWASAKI, K.; KISHIDA, K.; TOHJI, K.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H.; NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. **Fuel**, v. 86, p. 1201-1207, 2007.

54- VOGEL, A. I.; **Análise Química Quantitativa**. Editora Guanabara/Koogar S.A., 5ª Edição, p. 374.

55- MATSUMOTO, K.; KOBAYASHI, A.; SASAKI, Y.; The Crystal Structure of Sodium Molybdate Dihydrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 48, p. 1009-1013, 1975.

56- McCARRON III, E.; CALABRESE, J.; The growth and single crystal structure of a high pressure phase of molybdenum trioxide: MoO₃-II. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 91, p. 121-125, 1991.

57- National Bureau of Standards U.S. Monograph, v. 25, p. 1, 1962.

- 58- MUDHER, K. D. S.; KESKAR, M.; KRISHNAN, K.; VENUGOPAL, V.; Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 396, p. 275-279, 2005.
- 59- PISTORIUS, C. W. F. T.; Phase diagrams of sodium tungstate and sodium molybdate to 45 kbar. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, p. 4532-4537, 1966.
- 60- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal American Oil Chemical Society**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.
- 61- Xie, W.; Li, H.; Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, p. 1-9, 2006.
- 62- HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C.; Transesterification in situ of sunflower seed oil, **Industrial & Engineering Chemistry Product Design and Development**, v. 24, p. 310-314, 1985.
- 63- DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACESARIA, E.; Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, 1-7, 2007.

64- MORGENSTERN, M.; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S.; Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1350-1353, 2006.

65- CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C.; Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 563-568, 2007.

66- GARCIA, C. M.; MARCINIUK, L. L.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U.; Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, *Article in Press*, 2007.

67- NAKAMOTO, K.; **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley, New York, p. 98, 1970.

68- NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**, John Wiley & Sons, New York, p. 199, 1997.

69- EL-SHIEKH, R.; ZAHRAN, F.; EL-FETOUH GOUDA, A. A.; Spectrophotometric determination of some anti-tussive and anti-spasmodic drugs through ion-pair complex formation with thiocyanate and cobalt(II) or molybdenum(V). **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p. 1279-1287, 2007.

70- CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; Theoretical investigation of the intramolecular hydrogen bond formation, non-linear optic properties, and electronic absorption spectra of the 8-hydroxiquinoline. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 816, p. 145-151, 2007.

71- HAMADA, Y.; The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material, **Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Electron Devices (IEEL)**, v. 44, p. 1208-1217, 1997.

72- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN Jr, J. G.; Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industry and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

73- SASIDHARAN, M.; KUMAR, R.; Transesterification over various zeolites under liquid-phase conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 210, p. 93-98, 2004.

74- BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G. R.; KLEIN, S. I.; BARONI, A. C. M.; CUNHA, C.; Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solid phase catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 313, p. 146-150, 2006.

7. ANEXO 1

7.1. Método oficial da *American Oil Chemical Society* (A.O.C.S.) para determinação do teor de ácidos graxos livres.

Transcrição:

A.O.C.S. Official Method Ds 14-48

Acid Value of Fatty Acids

Definition: The acid value is the number of milligrams of potassium hydroxide necessary to neutralize fatty or rosin acids in 1 gram of sample.

Scope: Applicable to fatty or rosin acids after separation from the soap.

A. Apparatus:

1. Erlenmeyer flask, 250 mL.

B. Reagents:

1. Sodium hydroxide soln., 0,5 N accurately standardized.
2. Ethyl alcohol, 95% U.S.S.D. Formulas 30 and 3A are permitted. Add a little phenolphthalein indicator soln. Boil and neutralize with NaOH soln. To a faint pink color just before using.
3. Phenolphthalein indicator soln., 1.0% in 95% alcohol.

C. Procedure:

1. The fatty acids are prepared as directed in A.O.C.S. Official Method. Da 12-48, Section C.
2. Weigh accurately ca 2 g. of fatty acids into 250 mL. Erlenmeyer flask and add 20 to 30 mL. of hot neutral alcohol.
3. Add 0.5 mL . of indicator and titrate immediately while shaking with 0.5 N NaOH to the first pink color which persist for 30 seconds.

D. Calculation:

The acid value, mg. KOH per g. of fatty acids, =

$$\frac{\text{Titration} \times N \times 56.1}{\text{Weight of sample}}$$