

Fabiano Rosa da Silva

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS LAMELARES NA
SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do Título de Doutor em Química, Sub-Área de Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2013

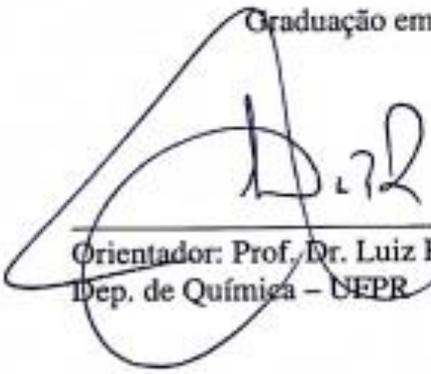
TERMO DE APROVAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS LAMELARES NA
SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

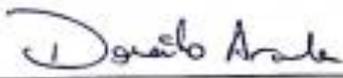
por

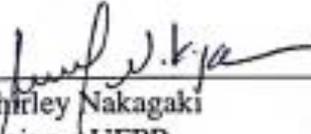
FABIANO ROSA DA SILVA

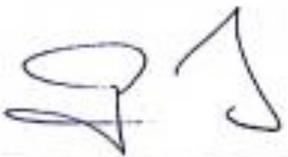
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Dep. de Química - UFPR


Prof. Dr. Dilson Cardoso
Dep. de Eng. Química - UFSCAR


Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
Dep. de Eng. Química - UFRJ


Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Dep. de Química - UFPR


Prof. Dr. Francisco de Assis Marques
Dep. de Química - UFPR

Curitiba, 24 de junho de 2013.

*Dedico,
Aos meus Pais, Messias e Élide,
À minha amada Francis.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, apoio e empenho para o bom desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela co-orientação e contribuições.

À Mestre Francis Josiane por todo apoio e afeto.

Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro, pela amizade e contribuições.

Ao Doutorando Fabio da Silva Lisboa, amigo e colaborador.

Ao Doutorando Thiago Alexandre da Silva pela amizade e colaboração.

Ao Engenheiro Químico Pablo Gustavo Levrاند pelo apoio e colaboração.

Ao Prof. Dr. Rafael Marangoni da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela colaboração na síntese e caracterização de alguns dos sólidos utilizados.

À Doutora Mônica Soares de Campos pelas análises de espectrofotometria de emissão ótica.

Ao Doutorando Alexis Miguel Escorsim pela colaboração nos ensaios com a célula de equilíbrio.

Ao Mestre Ricardo José Brugnago pela colaboração e amizade.

Ao Doutorando Guilherme Sippel Machado, pela colaboração na síntese e caracterização de alguns dos hidroxissais utilizados.

Ao Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza do Departamento de Engenharia Química pela colaboração.

Aos Mestres Wellington Vechiatto e Giuliano Zagonel do Centro de Energias Renováveis do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), pela caracterização dos ésteres em relação ao seu enquadramento nas especificações da ANP.

Aos Profs. Drs. Carlos Querini, Laura Pisarello e Bruno Dalla Costa da Universidad Nacional del Litoral, pela colaboração durante a realização do estágio sanduíche.

Aos amigos de laboratório Débora Kohepka, Laís Dill, Vinícius Kothe, Grece Senhorini, Reinaldo Morita, Carlos Lunelli pela amizade, companheirismo e colaboração.

À todos os demais colegas do Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) e do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA).

Aos membros da banca de qualificação: Prof. Dra. Shirley Nakagaki, Prof. Dr. Marcos Corazza e Prof. Dr. Andersson Barison.

Aos membros da banca de defesa: Prof. Dra. Shirley Nakagaki, Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCAR), Prof. Dr. Donato Aranda (UFRJ), Prof. Dr. Francisco de Assis Marques,

Prof. Dra. Sônia Zawadzki (UFPR), Prof. Dr. Helton Alves (UFPR) e Prof. Dr. Paulo Suarez (UNB).

Aos Secretários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, Marcelino Câmara e Emilene Alves da Cruz.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e taxa de bancada, à UFPR por todo apoio, assim como aos demais órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Fundação Araucária.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Química da UFPR.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A maioria dos trabalhos envolvendo catalisadores sólidos para a produção de ésteres graxos visando a produção de biodiesel, fundamentam-se na utilização de metanol como agente de (tran)esterificação. Possivelmente, a queda de conversão, a inativação de catalisadores que são ativos em processos metílicos ou alteração na estrutura química, podem justificar o menor número de estudos relacionadas à conversão etílica. Este trabalho confirmou parte destas tendências, por meio de estudos de estabilidade dos catalisadores, de reuso e de reatividade do etanol na presença de diferentes teores de umidade, sempre objetivando melhorar a produção de ésteres graxos, principalmente em relação ao seu enquadramento nos critérios estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Inicialmente, os testes de atividade catalítica foram realizados com hidroxinitrato de zinco, hidroxicloreto de zinco e hidroxinitrato de cobre em sistema sob refluxo. Porém, os sólidos não apresentaram atividade catalítica mensurável nas condições experimentais investigadas. Além disso, o hidroxinitrato de cobre apresentou interação com o óleo de soja, levando a sua oxidação por reações radicalares. Estes três hidroxissais também foram testados em reator pressurizado na alcoólise do óleo de palma. Após as reações, foi possível observar a formação da fase glicérica e a identificação dos ésteres por cromatografia em camada delgada e de permeação em gel, mas um fato que chamou a atenção foi o aspecto escuro dos ésteres formados, muito diferente do óleo de palma e do que seria esperado para os produtos. Os sólidos foram novamente analisados por difratometria de raios X para verificar a ocorrência de eventuais mudanças estruturais, quando se constatou a sua transformação em ZnO. Além disso, as medidas de análise térmica dos mesmos, antes das reações, indicaram que estes são sensíveis ao tratamento térmico a ponto de colapsar a sua estrutura lamelar e ainda formar ácido mineral no meio de reação. Assim, as conversões observadas em sistema pressurizado foram devidas ao ácido formado no meio de reação, caracterizando um processo em meio homogêneo e não heterogêneo como inicialmente proposto. Paralelamente a estes ensaios, uma mistura comercial de carboxilatos de zinco (CZCom) foi utilizada como catalisador na esterificação de ácidos graxos derivados do óleo de palma. As condições reacionais mais adequadas foram derivadas de um planejamento experimental 2^3 , sendo obtidas conversões em ésteres etílicos de até 95 %, sob razão molar etanol:ácidos graxos (RM_{AG}) de 6:1 a 160 °C por 3 h de reação, empregando 10 % de catalisador em relação à massa de ácidos graxos. Ensaios de reuso do catalisador também demonstraram a manutenção desta atividade catalítica por pelo menos 4 ciclos de reação. No entanto, a presença de umidade no meio de reação levou a uma queda na taxa de conversão em ésteres, sugerindo que a retirada do etanol hidratado e sua reposição por etanol anidro levaria a altas taxas de conversão em um menor tempo, já que a água é um dos produtos de reação e sua remoção proporcionaria um deslocamento do equilíbrio em favor da formação dos produtos, diminuiria efeitos como a hidrólise dos ésteres formados e a desativação do catalisador por interações ácido-base. As reações foram então realizadas com reposição de etanol até atingir uma RM_{AG} de 6:1 a 12:1. Desta forma, com o uso de 10 % de CZCom a 160 °C, a reação pode ser realizada por 1 h com etanol 96 %, que foi então retirado juntamente com a água formada no meio e, a partir deste ponto, o etanol foi repostado na forma de reagente anidro com o processo continuando por mais 1 h para totalizar um tempo de 2 h, com obtenção de conversões da ordem de 97 % para RM_{AG} de 12:1 ou de 94 % para RM_{AG} de 6:1 na segunda etapa de reação. Os ésteres assim obtidos foram analisados em relação a vários parâmetros de qualidade estabelecidos pela norma vigente da ANP, comprovando o potencial do processo catalítico proposto para eventualmente produzir ésteres etílicos que possam ser utilizados como biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel etílico; catálise heterogênea; materiais lamelares; carboxilatos de zinco; hidroxissais; esterificação; transesterificação; ácidos graxos de palma.

Abstract

Most studies involving solid catalysts for the production of fatty acid alkyl esters with biodiesel properties are based on the use of methanol as the (trans)esterification agent. Possibly, the relatively smaller number of studies related to the use of ethanol for the same purpose is justified by the apparent inactivation of catalysts that are active in methanolysis, causing a sudden drop in conversion in recycling and reuse or the change in chemical structure. This work confirmed part of these trends through studies of catalyst stability, reuse and reactivity of ethanol in the presence of different amounts of moisture, always aiming at the improvement of fatty esters synthesis, mainly in relation to its inclusion in the quality criteria already established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Initially, the catalytic activity tests were performed with zinc hydroxy nitrate, zinc hydroxy chloride and copper hydroxy nitrate under reflux. However, the solids showed no measurable catalytic activity under the applied experimental conditions. In addition, the copper hydroxy nitrate showed interaction with soybean oil, leading to its oxidation by radical reactions. These three hydroxysalts were also tested in a pressurized reactor for the alcoholysis of palm oil. After the reaction, a glycerin layer was formed and esters were characterized by thin layer and gel permeation chromatography, but the appearance of the ester layer was unusually dark, very different from palm oil and from what would be expected for the ester products. These solid catalysts were again analyzed by X-ray diffraction to determine the occurrence of any structural changes and this revealed its transformation into ZnO. In addition, these solids were shown to be thermally sensitive by thermal analysis, almost reaching the point of structure collapse before releasing mineral acids in the reaction environment, depending on the hydroxysalt anion found in their structure. Thus, the conversions observed in the pressurized system were due to the acid formed in the reaction medium, characterizing the process as homogeneous and not as heterogeneous as originally proposed. In addition to these tests, a commercial mixture of zinc carboxylates (CZCom) was used as a catalyst for the esterification of fatty acids derived from palm oil. The most suitable reaction conditions were derived from a 2³ experimental design with three replicates at the center point. As a result, conversions of 95% in ethyl esters were demonstrated under a molar ratio ethanol:fatty acids (RM_{AG}) of 6:1 at 160 °C in a 3h reaction employing 10% of catalyst in relation to the mass of fatty acids. The reuse of the CZCom catalyst also revealed the maintenance of its catalytic activity for at least 4 cycles of reaction. However, the presence of moisture in the reaction medium led to a decrease in the rate of conversion, suggesting that the removal of the partially hydrated ethanol and its replacement by anhydrous ethanol would lead to high conversion rates in a shorter time, since water is one of the reaction products and its removal would shift the equilibrium towards the products formation, reducing the extent of ester hydrolysis and the deactivation of the solid catalyst by acid-base interactions. Thus, reactions were performed with a stepwise replacement of ethanol to maintain relatively constant the RM_{AG} in 6:1 or 12:1. With the use of 10% CZCom at 160 °C, the reaction can be carried out for 1h with 96% ethanol, which was then removed along with the water formed in the medium and, from this point, anhydrous ethanol was added with the process continuing for another 1h for total time of 2h and a conversion of approximately 97% with RM_{AG} in 12:1 or 94% with RM_{AG} in 6:1 during the second reaction step. The esters obtained were analyzed in relation to various quality parameters established by the current national standard, demonstrating the potential of the proposed catalytic process to produce ethyl esters that can be regularly used as biodiesel.

Keywords: Ethylic biodiesel; heterogeneous catalysis; layered materials; carboxylates; hydroxysalts; esterification; transesterification; palm oil fatty acids.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE TRIACILGLICERÓIS, ONDE R REPRESENTA A CADEIA CARBÔNICA DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	19
FIGURA 2 - SUGESTÃO DE MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA ALCALINA DE TRIACILGLICEROIS.....	20
FIGURA 3 - SUGESTÃO DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROIS EM MEIO ÁCIDO	21
FIGURA 4 - SUGESTÃO DO ESQUEMA DA REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROIS	21
FIGURA 5 - SUGESTÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE	22
FIGURA 6 – SUGESTÃO DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA HIDRÓLISE DE UM TRIACILGLICEROL.....	23
FIGURA 7 - RELAÇÃO ESTRUTURAL DOS HIDRÓXIDOS SIMPLES DE CÁTION M^{+2} COM OS SEUS DERIVADOS	27
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ANIDRO.....	30
FIGURA 9 - SUGESTÃO DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NO ESQUEMA DE ESTERIFICAÇÃO COM CARBOXILATOS DE Zn. ONDE “L” É O SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS E “R”, A CADEIA CARBÔNICA DO ÁCIDO GRAXO.....	31
FIGURA 10 - REATOR DE VIDRO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO OS CZCom E OS AGP	41
FIGURA 11 - REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADO NAS REAÇÕES	41
FIGURA 12 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DOS CZCom NAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO.....	44
FIGURA 13 - VISÃO GERAL DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO E DO SISTEMA DE VISUALIZAÇÃO DO MEIO DE REAÇÃO.....	44
FIGURA 14 - APARÊNCIA DOS AGP APÓS SEREM RETIRADOS DA ESTUFA A 65 °C (ESQUERDA) E DEPOIS DE ALGUNS MINUTOS À TEMPERATURA AMBIENTE (DIREITA)	53
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZn	54

FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNZn.....	55
FIGURA 17 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DO HNZn	56
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNCu	57
FIGURA 19 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNCu.....	58
FIGURA 20 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO HNCu.....	58
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HClZn.....	59
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CZCom.....	60
FIGURA 23 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS CZCom	60
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO EZn E DO PZn.....	61
FIGURA 25 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE AMOSTRA COMERCIAL DOS CARBOXILATOS DE ZINCO (CZCom)	62
FIGURA 26 - IMAGENS DO (a) ÓLEO DE SOJA APÓS REAÇÃO COM O HNCu E DO (b) ÓLEO DE SOJA <i>IN NATURA</i>	64
FIGURA 27 - PROPOSTA DE MECANISMO DA OXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DE ÁCIDO LINOLEICO CATALISADA POR ÍONS COBRE +1 (CAREY e SUNDBERG, 2007, SOLOMONS e FRYHLE, 2009)	65
FIGURA 28 - ÓLEO REFINADO DE PALMA (ESQUERDA), ÉSTERES ETÍLICOS DE PALMA OBTIDOS COM ALCÓXIDO DE SÓDIO (MEIO) E PRODUTO TÍPICO DA REAÇÃO DA ALCOÓLISE COM OS HIDROXINITRATOS (DIREITA)	68
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a) ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL E DE (b) HNZn e (c) HClZn APÓS AS REAÇÕES.....	69
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a) HNZn; (b) HNZn APÓS A REAÇÃO e (c) DO ZnO P.A.	70
FIGURA 31 - EFEITOS E INTERAÇÕES DA TEMPERATURA, RAZÃO MOLAR ETANOL ANIDRO:ÁCIDOS GRAXOS E PERCENTUAL DE CZCom SOBRE A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM ÉSTERES ETÍLICOS.....	75
FIGURA 32 - CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS ESTIMADA (LINHA) COM BASE NAS TENDÊNCIAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS VERSUS A CONVERSÃO OBTIDA EXPERIMENTALMENTE (PONTOS)	76
FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVA À CONVERSÃO DE ETÍLICA DOS AGP	77

FIGURA 34 - VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DOS ÉSTERES NA PRESENÇA DE CZCom	79
FIGURA 35 - VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DOS ÉSTERES NA AUSÊNCIA DE CZCom	80
FIGURA 36 - VELOCIDADE RELATIVA À CONVERSÃO ATRIBUÍDA À CATÁLISE HETEROGÊNEA	80
FIGURA 37 - RESULTADOS DO REUSO DOS CZCom EM QUATRO CICLOS DE REAÇÃO SOB RM _{AG} DE 6:1 E 10 % CZCom A 160 °C POR 3 h	83
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE ZnO, PALMITATO DE ZINCO (PZn) E DO CATALISADOR APÓS O PRIMEIRO, SEGUNDO E TERCEIRO REUSO, ALÉM DOS CARBOXILATOS DE ZINCO QUE INICIARAM A REAÇÃO (CZCom) E DO ESTEARATO DE ZINCO (EZn) EMPREGADO COMO REFERÊNCIA	84
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ENSAIOS REALIZADOS NA TENTATIVA DE QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ZnO NO CATALISADOR, ANTES E APÓS USO	85
FIGURA 40 - PARTÍCULAS DE CZCom SUSPENSAS NO MEIO DE REAÇÃO SOB RM _{AG} DE 6:1 e 10 % CZCom a 160 °C	86
FIGURA 41 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA PROPOSTA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM CARBOXILATOS DE ZINCO	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO METANOL E DO ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	17
TABELA 2 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS DE SOJA E DE PALMA.....	33
TABELA 3 - ESPECIFICAÇÕES PARA O BIODIESEL NO BRASIL SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP N° 14/2012.....	48
TABELA 4 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS DE SOJA E PALMA REFINADOS.....	50
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DOS AGP DETERMINADA POR CG	52
TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS OBSERVADAS NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNZn SINTETIZADO	55
TABELA 7 - QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NA AMOSTRA DOS CZCom	63
TABELA 8 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE PALMA REFINADO COM HNZn, HNCu e o HClZn.....	67
TABELA 9 - ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CZCom NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO PALMÍTICO (AP) OU DOS ÁCIDOS GRAXOS DE PALMA (AGP) COM ETANOL ANIDRO SOB RM _{AG} 12:1, 6 % DE CZCom A 140 °C.....	72
TABELA 10 - RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL EMPREGADO PARA INVESTIGAR A CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS DOS AGP, BASEADA NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS CZCom	74
TABELA 11 – VALORES DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA APRESENTADOS NA TABELA 10.....	76
TABELA 12 – ACOMPANHAMENTO DO TEMPO DE REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom NA MELHOR CONDIÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (RM _{AG} 6:1, 10 % CAT, 160 °C) E SEM CATALISADOR NAS MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS*.....	78

TABELA 13 - COMPOSIÇÃO DOS AGP E DOS CZCom ANTES E DEPOIS DE REAÇÃO, CONSIDERANDO OS ÁCIDOS GRAXOS COM CONCENTRAÇÃO MAIOR QUE 0,1 %.....	82
TABELA 14 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom NA MELHOR CONDIÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (RM _{AG} 6:1, 10 % CAT a 160 °C) EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.....	88
TABELA 15 - REAÇÕES EM DUAS ETAPAS COM 10 % DE CZCom a 160 °C, SOB RM _{AG} DE 6:1 NA PRIMEIRA ETAPA E DE 12:1 NA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO, COM A ADIÇÃO DE ÁLCOOL SENDO CORRIGIDA EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS.....	89
Tabela 16 - NÚMERO DE <i>TURNOVER</i> E FREQUÊNCIA DE <i>TURNOVER</i> DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom	91
TABELA 17 - CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES PRODUZIDOS NA REAÇÃO EM 2 ETAPAS SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP n° 14/2012	92
TABELA 18 - LIMITE DO PONTO DE ENTUPIMENTO A FRIO DEPENDENDO DA REGIÃO E DA ÉPOCA DO ANO (ANP, 2013).....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGP - Ácidos graxos de palma
ANOVA - Análise de variância simples
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS - American Oil Chemists' Society
ASTM - American Society for Testing and Materials
BHA - butil-hidroxi-anisol
BHT - butil-hidroxi-tolueno
CCD - Cromatografia em camada delgada
CEN - European Committee for Standardization
CERBIO - Centro de Energias Renováveis
CG - Cromatografia em fase gasosa
CPG - Cromatografia a líquido de permeação em gel
c.p.s - contagem por segundo
CZCom - Carboxilatos de zinco comerciais
CZCom PR - Carboxilatos de zinco comerciais após ser utilizado em reação
DRX - Difractometria de raios X
DTA - Análise térmica diferencial, do inglês, "Differential Thermal Analysis"
EAA - Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
EN - Norma do European Committee for Standardization
EZn - Estearato de zinco
HClZn - hidroxiclreto de zinco
HDLs - hidróxidos duplos lamelares
HNCu - hidroxinitrato de cobre
HNZn - hidroxinitrato de zinco
HSLs - hidroxissais lamelares
IRAM - Instituto Argentino de Normalización y Certificación
ISO - International Organization for Standardization
IVTF - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
LZn - Laurato de zinco
M.M. - Massa molar

NBR - Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
OPR - Valores obtidos para o óleo de palma refinado
OSR - Valores obtidos para o óleo de soja refinado
P.A. - Para análise
PF - Planejamento fatorial
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PZn - Palmitato de zinco
RM_{AG} - Razão molar álcool:ácido graxo
RM_O - Razão molar álcool:óleo
rpm - rotações por minuto
TBHQ - *t*-butil-hidroxi-quinona
TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná
TGA - Termogravimetria
TOF - Frequência de *turnover*
TON - Número de *turnover*
u.a. - Unidades arbitrárias
VND - Valor não disponível
VRP - Valor de referência para o óleo de palma
VRS - Valor de referência para o óleo de soja
% CAT - Porcentagem de catalisador em relação a massa de material graxo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Matérias-primas	15
1.1.2 Materiais graxos	15
1.2 Álcool	16
1.3 Processo de produção	18
1.3.1 Catálise homogênea.....	18
1.3.1.1 Esterificação	21
1.3.2 Hidroesterificação.....	22
1.3.3 Catálise heterogênea.....	23
1.3.3.1 Materiais lamelares.....	26
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo geral	32
2.2 Objetivos específicos.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais	33
3.2 Métodos	33
3.2.1 Caracterização da matéria-prima	33
3.2.1.1 Caracterização dos óleos de soja e de palma.....	33
3.2.1.2 Caracterização dos ácidos graxos de palma (AGP).....	34
3.2.1.2.1 Esterificação dos AGP.....	34
3.2.1.2.2 Teor de fósforo	34
3.2.1.2.3 Ponto de fusão	35
3.2.2 Determinação de umidade com reagente de Karl Fischer	35
3.2.3 Síntese dos materiais lamelares	35
3.2.3.1 Hidroxinitrato de zinco (HNZn).....	36
3.2.3.2 Hidroxinitrato de cobre (HNCu)	36
3.2.3.3 Hidroxicloreto de zinco (HClZn)	37
3.2.3.4 Palmitato (PZn) e estearato de zinco (EZn).....	37
3.2.4 Hidrólise para geração dos ácidos graxos constituintes dos carboxilatos	37
3.2.5 Caracterização dos materiais	38
3.2.5.1 Difratomia de raios X (DRX).....	38
3.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	38

3.2.5.3	Análise térmica	38
3.2.5.4	Determinação da umidade dos carboxilatos de zinco comerciais (CZCom).....	39
3.2.5.5	Determinação do teor de metais nos carboxilatos de zinco comerciais (CZCom).....	39
3.2.6	Testes de atividade catalítica	40
3.2.6.1	Reações de transesterificação realizadas utilizando os hidroxissais	40
3.2.6.2	Reações de esterificação dos AGP em reator de vidro com os CZCom.....	40
3.2.6.3	Reações em reator de aço inox	41
3.2.6.4	Planejamento fatorial (PF).....	42
3.2.6.5	Reuso do catalisador.....	42
3.2.6.6	Avaliação da lixiviação de zinco para os ésteres obtidos nas reações de esterificação dos AGP com os CZCom	43
3.2.6.7	Avaliação do caráter heterogêneo da reação	43
3.2.7	Métodos cromatográficos	44
3.2.7.1	Cromatografia em camada delgada (CCD)	44
3.2.7.2	Cromatografia de permeação em gel (CPG).....	45
3.2.7.3	Cromatografia em fase gasosa (CG).....	45
3.2.8	Determinação do teor de acidez.....	46
3.2.8.1	Cálculos de conversão baseados na acidez.....	46
3.2.9	Avaliação do efeito da água na conversão dos AGP em ésteres etílicos.....	47
3.2.10	Reações de esterificação em 2 etapas	47
3.2.10.1	Cálculo da eficiência catalítica	47
3.2.10.2	Especificação dos ésteres.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Caracterizações dos óleos de soja e palma	50
4.2	Caracterização dos AGP	51
4.2.1	Composição em ácidos graxos	51
4.2.2	Acidez.....	52
4.2.3	Ponto de fusão	53
4.2.4	Teor de fósforo	53
4.3	Caracterizações dos compostos lamelares sintetizados	54
4.3.1	Hidroxinitrato de zinco (HNZn)	54
4.3.2	Hidroxinitrato de cobre (HNCu).....	56
4.3.3	Hidroxiclreto de zinco (HClZn)	59

4.3.4 Caracterização dos carboxilatos de zinco comerciais (CZcom), do estearato (EZn) e do palmitato de zinco (PZn) sintetizados	59
4.4 Testes de atividade catalítica	63
4.4.1 Ensaio de atividade dos hidroxissais em sistema sob refluxo.....	63
4.4.2 Testes de atividade catalítica em reator de vidro pressurizado	66
4.4.3 Testes de atividade catalítica em reator de aço inox	67
4.4.3.1 Ensaio com os hidroxissais	67
4.4.3.2 Ensaio preliminar com ácido palmítico e os AGP.....	71
4.4.3.3. Pré-otimização por planejamento fatorial (PF) com CZCom e os AGP	73
4.4.3.4. Obtenção da velocidade de reação por catálise heterogênea com os CZCom.....	78
4.4.3.5. Composição dos CZCom antes e depois da reação	81
4.4.3.6. Reuso do catalisador.....	83
4.4.3.7. Avaliação do caráter heterogêneo/homogêneo da reação.....	86
4.4.3.8. Efeito da água na esterificação dos AGP com os CZCom	87
4.4.3.9. Processo semi-contínuo com reação de esterificação em 2 etapas.....	88
4.4.3.10. Eficiência catalítica.....	90
4.4.3.11. Caracterização dos ésteres segundo a Norma ANP 14/2012.....	91
4.4.3.12. Proposta preliminar de uma unidade produtiva em sistema semi-contínuo	94
5. CONCLUSÃO.....	97
REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Dentre os recursos mais utilizados atualmente para fins energéticos encontram-se o carvão, o gás natural e o petróleo, sendo este último o mais empregado na forma de combustíveis líquidos como a gasolina e o óleo diesel. Diariamente, estima-se que mundialmente são consumidos 336 milhões de litros de petróleo, dos quais, para cada dois litros utilizados, apenas um é descoberto, principalmente nos fundos de mares, oceanos e sob densos mantos de gelo (RAMOS, 2007; PETROBRAS, 2013). Portanto, seja pela exaustão das reservas, pelos efeitos nocivos causados ao meio ambiente, pelos procedimentos de prospecção ou em virtude dos gases tóxicos gerados na combustão, a busca por fontes renováveis de energia se faz imprescindível.

Os biocombustíveis se oferecem como uma alternativa mais sustentável aos derivados de petróleo e, dentre eles, estão os combustíveis líquidos derivados de óleos vegetais, com destaque ao biodiesel. Atualmente, este biocombustível pode ser definido como um substituto do diesel de petróleo que pode ser produzido pela alcoólise de óleos e gorduras de origem vegetal/animal ou ainda pela esterificação de ácidos graxos livres, empregando álcoois monohidroxilados de cadeia curta (metanol ou etanol), idealmente na presença de um catalisador que pode ser de natureza homogênea ou heterogênea. Em ambos os casos, o produto deve atender a normas específicas de qualidade (ANP, 2013).

No Brasil, para que os ésteres alquílicos sejam considerados biodiesel, estes devem atender integralmente à especificação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atualmente em sua Resolução ANP nº 14/2012, enquanto que, na Europa, devem seguir a norma EN 14214 do “European Committee for Standardization” (CEN) e, nos Estados Unidos, a norma ASTM D6751 da “American Society for Testing and Materials” (ASTM) (KNOTHE *et al.*, 2006).

No território brasileiro, desde 2008, todo o óleo diesel comercializado para fins automotivos deve conter biodiesel em sua composição. Neste ano, a mistura compulsória foi de 2 % (B2), com aumentos gradativos para 3 % em março de 2008, 4 % em julho de 2009 e 5 % (B5) a partir de janeiro de 2010, percentual atualmente utilizado em todo território nacional (ANP, 2013).

O uso do biodiesel para fins combustíveis apresenta vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo, como reduções nas emissões de CO e material particulado, a não liberação de compostos de enxofre e a quase total reabsorção das emissões de CO₂ durante o

processo de fotossíntese das oleaginosas. Porém, existe um aumento significativo na emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) a partir da utilização de B20, problema que pode ser resolvido com a utilização de um aditivo denominado agente redutor líquido automotivo (ARLA 32). Este consiste de uma solução aquosa de ureia a 32,5 % que, ao ser injetada no sistema de escapamento, é hidrolisada a amônia e esta, em contato com os gases de combustão no sistema catalítico do motor, forma N_2 , CO_2 e H_2O que são então emitidos para a atmosfera (PETERSON e HUSTRULID, 1998; MCCORMICK *et al.*, 2003; AIR 1 2013, GONZAGA, 2013).

1.1 Matérias-primas

1.1.2 Materiais graxos

Em princípio, todo óleo vegetal pode ser utilizado para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos, mas nem todos devem ser utilizados como matéria-prima para a produção industrial de biodiesel. Ao se considerar um material graxo para tal fim, pelo menos três aspectos devem ser considerados: (i) a viabilidade técnica, econômica e ambiental para a produção agrícola das oleaginosas; (ii) a viabilidade técnica, econômica e ambiental para a extração do óleo e sua transformação em biodiesel; e (iii) as propriedades do biocombustível, que devem ser compatíveis com o seu uso em motores veiculares ou estacionários. Se pelo menos um desses três aspectos não for atendido satisfatoriamente, o material em questão não apresenta sustentabilidade suficiente e não deverá ser considerado para a produção de biodiesel em larga escala (RAMOS, 2004; SUAREZ, 2007).

Normalmente, os óleos vegetais não refinados contêm como contaminantes teores variados de ácidos graxos livres, água, esteróis e fosfolipídios. Destes, as quantidades de ácidos graxos livres e água possuem os efeitos mais negativos sobre o rendimento e a qualidade dos ésteres produzidos, particularmente quando a alcoólise é conduzida com um catalisador alcalino homogêneo convencional (alcóxidos metálicos) (ZHANG *et al.*, 2003). A presença de água no meio de reação desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do catalisador básico, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado como contra-íon do alcóxido. Além disso, pode provocar a hidrólise dos ésteres produzidos, aumentando a formação de emulsões e gerando uma conseqüente redução no rendimento do

processo e aumento dos custos de purificação dos produtos, já que os ácidos carboxílicos, produtos da hidrólise ou presentes no próprio óleo vegetal, reagem com o catalisador alcalino formando sabões e reduzindo a concentração da espécie catalítica no meio de reação (CANACKI e GERPEN, 1999).

Atualmente, o Brasil está entre os 5 maiores produtores mundiais de biodiesel, juntamente com os Estados Unidos, França, Alemanha e Argentina. Uma análise atual do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) revela que a soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada. Em 2012, a produção brasileira utilizou em média 78,68 % de óleo de soja, 14,71 % de gordura bovina, 3,96 % de óleo de algodão e 2,64 % de outros materiais graxos (óleos de palma, de fritura, de canola e gorduras de frango e porco) (ANP, 2013). No entanto, mesmo com a primazia da soja desde o início do PNPB, fontes alternativas que apresentem maior sustentabilidade econômica, social e ambiental vêm sendo investigadas. Dentre estas fontes está o óleo de palma e seus derivados, cuja contribuição na produção nacional ainda é muito incipiente (menos de 2,64 %), demandando estudos que possibilitem uma maior utilização.

A palma apresenta cultura perene de produção anual, cuja vida útil é de aproximadamente 25 anos, com produtividade que varia entre 25 a 28 t de cachos/ha/ano e rendimentos em óleo por área plantada correspondentes a 1,5 vezes a do babaçu e de até 10 vezes a da soja. A composição química do óleo de sua polpa é centrada nos ácidos palmítico (~44 %), oleico (~39 %), linoleico (~10 %) e esteárico (~4 %) (GUNSTONE, 2004; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2007).

O biodiesel também pode ser produzido por processos de esterificação de borras ácidas, as quais geralmente apresentam baixo valor agregado, reduzindo os custos de produção e aumentando a sustentabilidade ambiental por promover a utilização de resíduos de processo, que são usualmente descartados sob a evidência de um elevado impacto ambiental (CORDEIRO *et al.*, 2011).

1.2 Álcool

De um modo geral, a produção mundial de biodiesel se baseia na utilização de metanol como agente de trans(esterificação), pois quando comparado aos processos etílicos, este apresenta menor custo, maior reatividade e, conseqüentemente, possibilita a utilização de

condições mais brandas e tempos de reação mais curtos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; SILVA, 2009). Porém, vários estudos mencionam os benefícios da opção pela rota etílica em meios homogêneos, por envolver reagentes de natureza renovável e por produzir ésteres com melhores propriedades combustíveis (como o número de cetano e a lubricidade) e de fluxo a baixas temperaturas (ponto de névoa e de fluidez). Além disto, trata-se de ser um produto do qual o Brasil é um dos maiores produtores mundiais (ZAGONEL *et al.*, 2000; ENCINAR *et al.*, 2007; KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008). Em contraste, o Brasil não é auto-suficiente em metanol e necessita da importação de gás natural para sua síntese, o qual provém atualmente da Bolívia (ANP, 2013).

A Tabela 1 apresenta vários parâmetros de comparação entre o etanol e o metanol para aplicação em reações de produção de ésteres graxos. É possível perceber uma série de vantagens, principalmente ambientais, na utilização do etanol. No entanto, a maior reatividade do metanol, associada ao desenvolvimento de plantas industriais com tecnologias voltadas para utilização de metanol e a vários aspectos de ordem econômico-financeira, ainda prevalecem como fatores determinantes em um mercado que se encontra em franco desenvolvimento.

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO METANOL E DO ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Parâmetro	Metanol	Etanol
Origem	Petroquímica	Biomassa
Oferta no mercado	Importado	Produção nacional
Fonte	Não-renovável	Renovável
Volatilidade	Alta	Moderada
Chama	Invisível	Visível
Toxicidade	Elevada	Moderada
Valor de mercado	Menor	Geralmente maior
Disponibilidade	Limitada	Estável
<i>Desempenho em reações de alcoólise e propriedades combustíveis</i>		
Reatividade	Maior	Menor
Investimento de capital	Menor	Maior
Consumo na reação	Menor (~40 % inferior)	Maior
Densidade do biodiesel	Menor	Maior
Cossolvência éster/glicerina	Muito baixa	Muito alta
Azeotropia	Inferior	Superior
Teor de enxofre	Mensurável	Irrelevante
Vantagens sócio-ambientais	Inferiores	Superiores

Além disto, existem algumas limitações técnicas em relação à utilização do etanol. Uma das principais dificuldades é observada na separação de fases e, por conseguinte, na purificação dos produtos. De fato, o etanol age como cossolvente em misturas éster/glicerina quando utilizado em reações de transesterificação e, se comparado ao processo metílico, requer operações unitárias de maior complexidade para promover a separação dos produtos, que é usualmente induzida por adição de um solvente polar (água ou a própria glicerina). Além disso, a recuperação do excesso de etanol empregado nas reações é dificultada pela formação de misturas azeotrópicas com a água presente, que naturalmente resulta em maiores investimentos de capital para sua desidratação e reciclagem (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008).

Alguns trabalhos de produção de ésteres graxos por alcoólise etílica em meio alcalino homogêneo têm demonstrado que a evaporação do etanol logo após a reação simplifica a separação de fases entre os ésteres e a glicerina, permitindo inclusive a recuperação do etanol excedente em condições de reutilização por pelo menos uma nova etapa de reação sem qualquer necessidade de tratamentos adicionais (ZAGONEL *et al.*, 2003; KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008).

1.3 Processo de produção

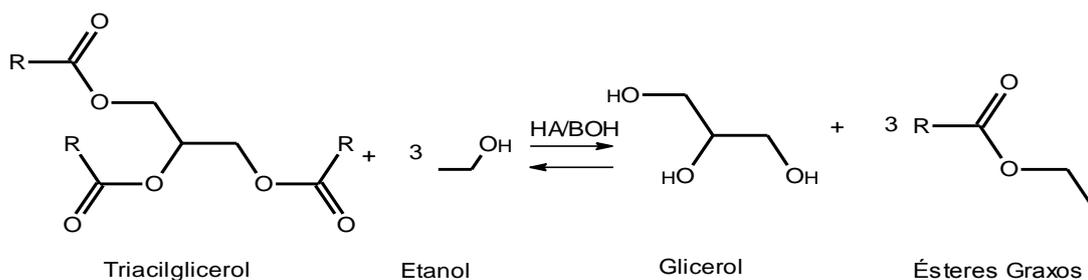
1.3.1 Catálise homogênea

A transesterificação pode ser descrita como uma reação reversível na qual um éster é transformado em outro pela mudança na sua porção alcóxi. Na alcoólise de óleos vegetais, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, preferencialmente na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo três mols de uma mistura de ésteres alquílicos e um mol de glicerina (Figura 1). O processo envolve uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que di- e monoacilglicerois são formados como intermediários de reação (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; ZAGONEL, 2000).

A reação ocorre essencialmente pela mistura do material graxo, do álcool e do catalisador, sob condições experimentais adequadas. A composição do sistema em equilíbrio pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a razão molar álcool/óleo (RM_o) e a temperatura de reação, os quais atuam isoladamente ou em conjunto. O tipo e quantidade de

catalisador também influem na velocidade e no ajuste do equilíbrio da reação (FANGRUI *et al.*, 1998; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

FIGURA 1 - ESQUEMA DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE TRIACILGLICERÓIS, ONDE R REPRESENTA A CADEIA CARBÔNICA DOS ÁCIDOS GRAXOS

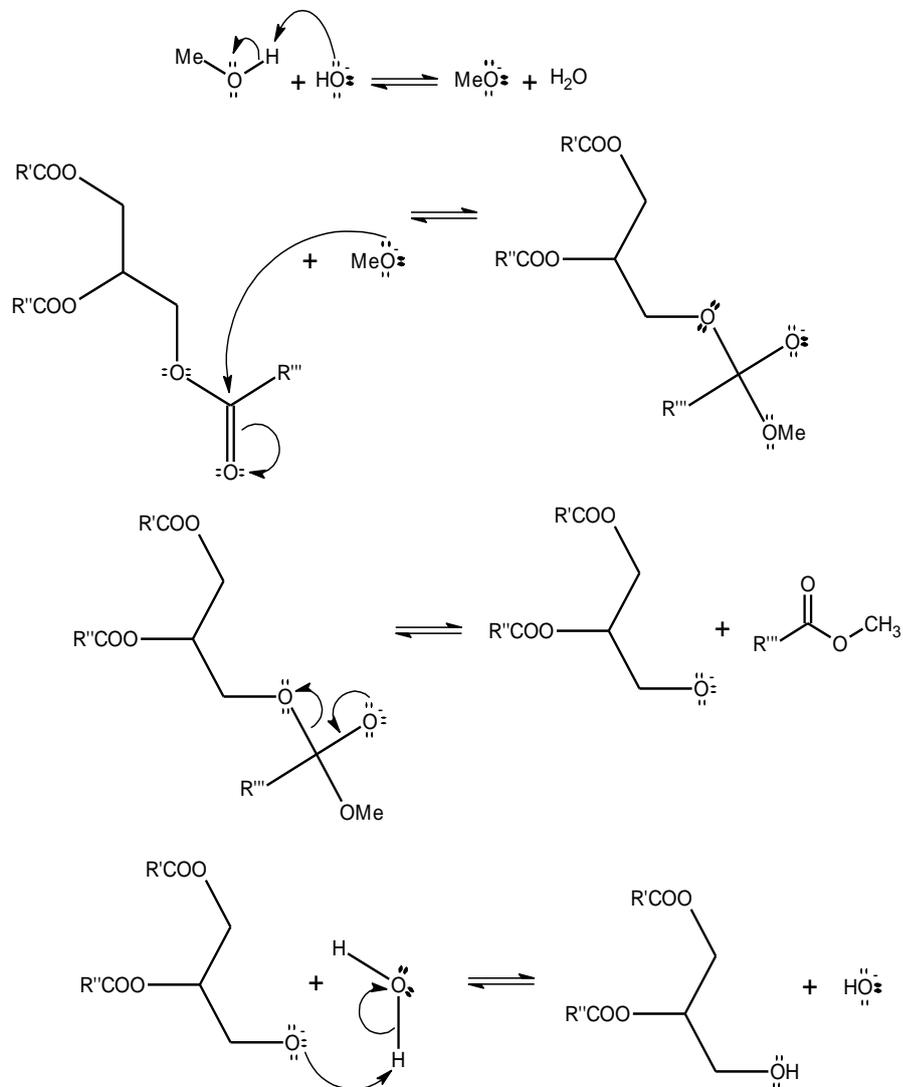


Industrialmente, o processo mais tradicional para a produção do biodiesel é baseado na transesterificação alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos comerciais ou hidróxidos (NaOH ou KOH) para geração “*in situ*” dos alcóxidos correspondentes (Figura 2), sendo que nesta última opção uma desidratação é necessária para evitar que a água formada durante a produção do alcóxido hidrolise os ésteres formados e consuma a espécie catalítica, comprometendo assim o rendimento e dificultando a separação dos produtos da reação. Este problema é acentuado quando se utiliza etanol, pelo maior grau de hidratação de amostras comerciais, que geralmente contêm 4 ou 8 % de água. Industrialmente, as quantidades normalmente empregadas de alcóxidos variam de 0,4 a 1,0 %, dependendo das condições de reação e da qualidade das matérias-primas (CORDEIRO e RAMOS, 2010).

Ácidos de Brönsted-Lowry também podem ser utilizados como precursores catalíticos de reações de alcoólise (Figura 3), tais como os ácidos sulfúrico e clorídrico. Estes catalisadores fornecem elevadas conversões em ésteres, mas a reação é mais lenta e quimicamente desfavorecida se comparada aos processos alcalinos, requerendo temperaturas de pelo menos 100 °C e mais de 3 h de reação, enquanto os processos alcalinos com alcóxidos metálicos utilizam condições mais brandas (~60 °C) e tempos inferiores a 1 h. No entanto, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuam acidez superior a 5 % (VAN GERPEN, 2005). Estes óleos ácidos não são transformados em ésteres graxos via catálise alcalina por conter ácidos graxos livres que reagem rapidamente com o catalisador, diminuindo a sua

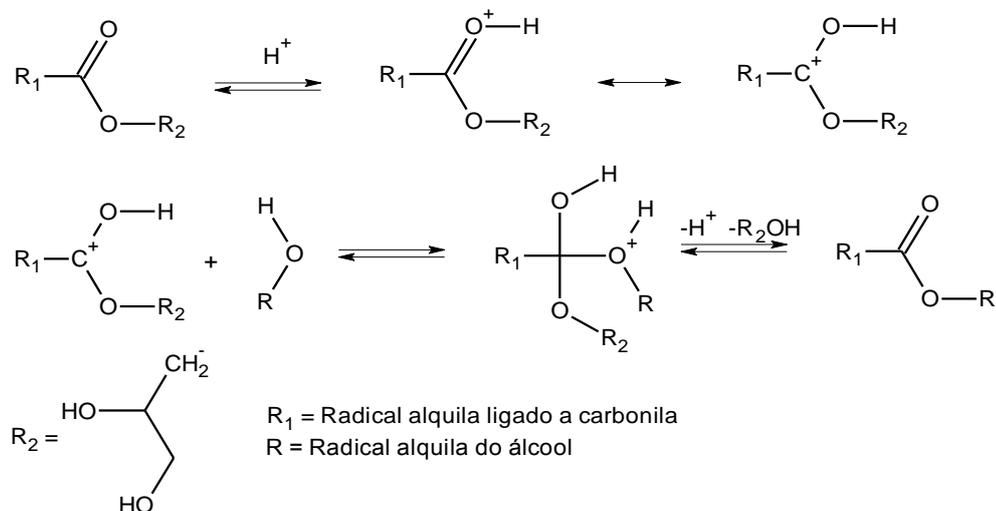
disponibilidade e produzindo sabões que inibem a separação entre os ésteres e a glicerina nas etapas de lavagem com água. Por outro lado, catalisadores ácidos demandam equipamentos resistentes à corrosão e um maior cuidado com os resíduos e produtos finais. Combustíveis contaminados com ácidos podem trazer problemas para o motor, atacando as partes metálicas e acelerando o desgaste por corrosão, chegando ao ponto de inviabilizar a sua comercialização pelo aumento dos custos de produção (VAN GERPEN, 2005).

FIGURA 2 - SUGESTÃO DE MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO METÉLICA ALCALINA DE TRIACILGLICEROIS



FONTE: SCHUCHARDT *et al.*, 1998; SILVA, 2009

FIGURA 3 - SUGESTÃO DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROIS EM MEIO ÁCIDO

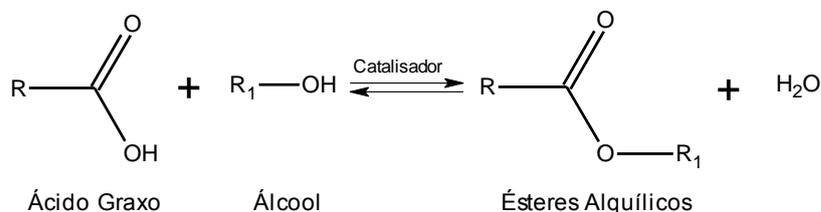


FONTE: SCHUCHARDT *et al.*, 1998; BRUGNAGO, 2011

1.3.1.1 Esterificação

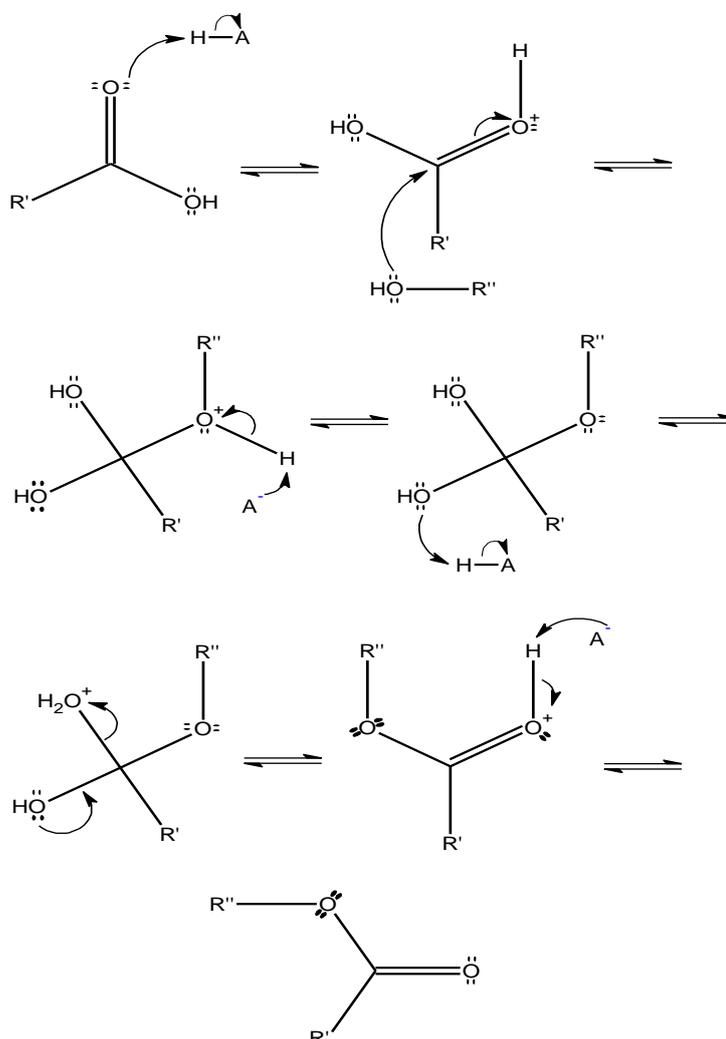
A produção de biodiesel também pode ser realizada pela esterificação de ácidos graxos livres (Figuras 4 e 5), mas este processo não é economicamente interessante quando são utilizados ácidos graxos puros, os quais apresentam elevado valor de mercado. Porém, este processo pode se tornar viável quando são empregadas matérias-primas residuais de baixo valor agregado, como as borras do refino de óleos vegetais (SILVA, 2009).

FIGURA 4 - SUGESTÃO DO ESQUEMA DA REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROIS



FONTE: SCHUCHARDT *et al.*, 1998; SILVA, 2009

FIGURA 5 - SUGESTÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE



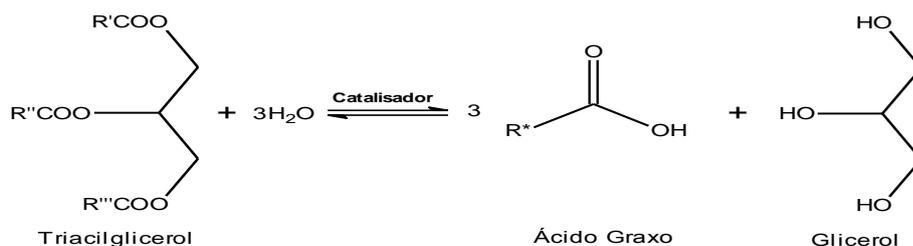
FONTE: SMITH; MARCH, 2007 SILVA, 2009; SOLOMONS E FRYHLE, 2009

1.3.2 Hidroesterificação

Outro processo que pode ser utilizado para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de elevada acidez é a hidroesterificação. Neste, os triacilgliceróis são hidrolisados (Figura 6) e os ácidos graxos obtidos submetidos à esterificação via catálise ácida por processos homogêneos ou heterogêneos. A vantagem desta rota reside na possibilidade da utilização de qualquer tipo de matéria-prima graxa, independentemente de sua acidez, como gorduras animais, óleos de fritura usados, óleos e gorduras brutas, entre outros (LIMA *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2007; ARANDA *et al.*, 2009a). A principal limitação reside na

dificuldade da recuperação da glicerina durante a etapa de hidrólise, pois este coproduto, de significativo valor agregado, geralmente sai muito diluído, sendo necessária sua desidratação por destilação, o que pode resultar em um elevado gasto energético.

FIGURA 6 – SUGESTÃO DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA HIDRÓLISE DE UM TRIACILGLICEROL



1.3.3 Catálise heterogênea

Idealmente, processos heterogêneos devem apresentar vantagens técnicas, econômicas e ambientais em relação aos processos homogêneos convencionais, principalmente por haver a possibilidade da redução do número de etapas de purificação do biodiesel, facilidades na recuperação e purificação da glicerina, reutilização do catalisador e menor geração de efluentes, diminuindo assim o custo financeiro e ambiental da produção (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; FARIA *et al.*, 2003; REIS, 2003; DI SERIO *et al.*, 2008, CORDEIRO *et al.*, 2011).

As espécies químicas que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis são preferidas, pois sua acidez e/ou basicidade estão comumente associadas a sistemas não próticos que resultam da interação com metais, particularmente os de transição. Já no caso dos sítios ácidos ou básicos de Brønsted-Lowry, o ato de ceder ou receber prótons geralmente é acompanhado por fenômenos de lixiviação da espécie catalítica, o que torna relativamente difícil a sua recuperação e reuso (DI SERIO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2011).

Diversos trabalhos relatam a utilização de catalisadores sólidos em reações de transesterificação ou esterificação metálica (DI SERIO *et al.*, 2008, CORDEIRO *et al.*, 2011; BORGES e DÍAZ, 2012; BRUNSCHWIG *et al.*, 2012). Dentre estes se encontram carboxilatos metálicos (CORDEIRO *et al.*, 2008; JACOBSON *et al.*, 2008; LISBOA *et al.*, 2012, SILVA *et al.*, 2013), resinas de troca iônica (SOLDI *et al.*, 2009), óxidos (ARANDA *et al.*, 2009b; BAIL *et al.*, 2013), argilominerais (SILVA *et al.*, 2010; ZATTA *et al.*, 2011) e sais

de metais de transição (NAKAGAKI *et al.* 2008; SANTOS *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2012), dentre outros, todos com grande potencial para a produção de ésteres metílicos (biodiesel). Por outro lado, poucas publicações encontram-se disponíveis sobre a utilização de catalisadores sólidos para a produção de ésteres etílicos.

Uma zircônia sulfatada (SO_4/ZrO_2) foi utilizada como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja refinado (GARCIA *et al.*, 2008). Sob RM de 20:1 e 5 % de catalisador (m/m) a 120 °C por 1 h, conversões em ésteres etílicos de 92 % foram obtidas. A eventual lixiviação de íon sulfatos para o meio de reação também foi avaliada, com o sólido sendo agitado em água por 24 h, com posterior filtração e tratamento do filtrado com solução de cloreto de bário. Este procedimento demonstrou a formação de um precipitado branco de BaSO_4 devido à perda de SO_4^{2-} para o meio de reação. Desta forma, prevaleceu a suspeita de que os resultados obtidos foram majoritariamente devidos à catálise ácida em meio homogêneo.

Diversos heteropoliácidos ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$) foram utilizados como catalisadores da alcoólise etílica do óleo de canola refinado (HAMAD *et al.*, 2008). Os sólidos foram testados sob RM_0 de 6:1, 500 rpm, a 80 °C por 3 h de reação, sendo obtidas conversões de 27 % ao se utilizar 1,7 % (m/m) de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 14,5 % com 0,6 % de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ e apenas 5,2 % em ésteres etílicos ao se empregar 0,5 % de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Um complexo bimetálico de cianeto, contendo os íons divalentes Fe^{2+} e Zn^{2+} $\{\text{K}_4\text{Zn}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].6\text{H}_2\text{O}.2(t\text{-butanol})\}$, foi utilizado como catalisador da alcoólise etílica do óleo de semente de seringueira (SREEPRASANTH *et al.*, 2006). Sob condições envolvendo RM_0 de 15:1, 50 rpm e 3 % de catalisador (m/m) a 170 °C por 8 h, sendo obtidas conversões em ésteres etílicos de 99 %. Além disto, o material se mostrou pouco sensível à umidade em testes com proporções de água entre 1 a 20% em relação à massa de óleo. Os autores atribuíram a atividade catalítica observada a uma elevada concentração de sítios ácidos de Lewis no complexo bimetálico.

Óxidos mistos de MgAlLi, derivados da calcinação a 600 °C por 10 h da hidrotalcita Li/MgAl, foram utilizados como catalisadores para a transesterificação etílica de acetato de metila (CASTRO *et al.*, 2011). A conversão máxima obtida em ésteres foi de 94 % sob RM de 6:1 e 4 % de catalisador (m/m) a 50 °C por 30 min. Ensaio de reuso foram realizados, sendo que a conversão observada no primeiro ciclo foi de 50 % e, no segundo, de 20 %, fato que os autores atribuíram à possível lixiviação de lítio para o meio de reação, indicando que a contribuição relativa à catálise homogênea deveria ser mais bem avaliada.

Um catalisador mesoporoso composto de óxidos mistos de molibdênio e sílica ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$) foi avaliado na esterificação etílica dos ácidos láurico e oleico (BAIL *et al.*, 2013). Sob RM_{AG} de 12:1 e 10 % de catalisador (m/m) a 120 °C e 1250 rpm, conversões de 95,6 % em laurato de etila foram obtidas após 15 h de reação, enquanto que conversões de 95,1 % em oleato de etila foram atingidas em 6 h de reação nestas mesmas condições experimentais. O desempenho catalítico deste sistema está atrelado à concentração de molibdênio na estrutura do sólido, mediante a formação de ligações Si-O-Mo-O-Si que irão conferir acidez ao sistema e impactar em seu desempenho catalítico. Ensaio de reuso foram realizados com ácido láurico, sendo que a conversão decresceu para 90,2 e 86,4 % após o primeiro e o segundo ciclo de reuso, respectivamente. Os autores atribuíram estes valores a uma lixiviação parcial de molibdênio ou, ainda, à inativação dos sítios catalíticos possivelmente pela adsorção de ácidos graxos em sua estrutura.

Os desempenhos do catalisador mesoporoso (CTA)Si-MCM-41, onde CTA são cátions de cetiltrimetilamônio, assim como de um óxido misto de zircônio e cério (ZrOCs), foram avaliados na etanólise de amostras de óleo de canola refinado (FABIANO *et al.*, 2010). As melhores taxas de conversão foram observadas a 79 °C com RM_O de 18:1 e 2,5 de catalisador (m/m) por 5 h, com o óxido misto resultando em uma conversão de 65 % e o catalisador mesoporoso, de 96 %. Os autores relataram que a presença dos íons siloxano e CTA^+ atribui a este sólido uma elevada basicidade que resulta em elevadas taxas de conversão em ésteres.

Catalisadores poliméricos obtidos a partir da sulfonação do poliestireno linear foram utilizados na etanólise dos óleos de soja, milho e sebo bovino (SOLDI *et al.*, 2009). Ao se empregar o óleo de soja (acidez de 0,1 mg KOH.g^{-1} de amostra), sob RM_O álcool:óleo de 100:1 e 20 mol % de catalisador, conversões em ésteres de 85 % foram obtidas. Já com óleo de milho bruto (acidez de 1,3 mg KOH.g^{-1} de amostra), foram obtidas conversões de 75 % e, ao se empregar sebo bovino (acidez de 53 mg de KOH.g^{-1} de amostra), a conversão obtida foi de 70 %.

A esterificação etílica de ácido láurico foi investigada utilizando haloisita *in natura* como catalisador heterogêneo (ZATTA *et al.*, 2011). A melhor taxa de conversão em ésteres etílicos foi de 87,11 %, empregando RM_{AG} etanol anidro:ácido de 12:1 e 12 % de catalisador (m/m) a 160 °C por 2 h.

O óxido de nióbio calcinado a 300 °C por 2 h foi utilizado em reações de esterificação metílica e etílica de ácidos graxos de palma nas condições de RM_{AG} 3:1 por 1 h a 130 °C,

utilizando 2 % de catalisador em relação à massa de ácidos graxos (ARANDA *et al.*, 2009b). Nestas condições experimentais, conversões de 80 % em ésteres metílicos foram obtidas, enquanto que, no processo etílico, o catalisador não apresentou atividade catalítica. Este processo foi patenteado e licenciado para uso em uma unidade industrial de produção de biodiesel metílico do Estado do Pará.

O desempenho de um catalisador pode ser avaliado pelo número de *turnover* (TON), que corresponde ao número de mols de produto formado por mol de sítio ativo adicionado, ou, ainda, pela frequência de *turnover*, que expressa a velocidade em que este produto é formado por unidade de tempo em relação ao número de mols de sítios ativos presentes (BOUDART, 1995; MICHROWSKA E GRELA, 2008).

Vale ressaltar que o desempenho de uma catalisador pode ser diretamente proporcional aos valores de TON e TOF, porém, estes não devem ser utilizados como únicos critérios para conclusão de sua eficiência, devendo ser levadas em consideração questões adicionais como: número de ciclos de reação até que o sistema catalítico perca sua atividade a níveis considerados inadequados, os custos ambientais e econômicos para obtenção do catalisador e seu posterior descarte ou reciclagem, facilidade de manuseio e utilização, assim como a pureza dos produtos obtidos, principalmente em relação ao teor de sítios ativos lixiviados, já que pequenas concentrações de um metal podem inviabilizar a utilização dos produtos, mesmo que a reação tenha apresentado uma elevada taxa de conversão com altos valores de TON e TOF.

1.3.3.1 Materiais lamelares

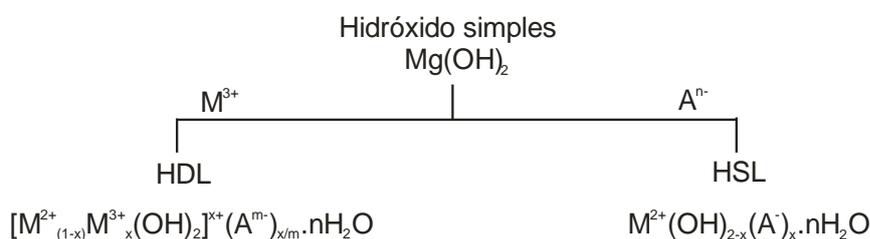
Processos de intercalação e funcionalização envolvendo matrizes lamelares e ácidos carboxílicos têm sido motivo de muito interesse da comunidade científica nos últimos anos (MARANGONI *et al.*, 2001; WYPYCH *et al.*, 2005a,b; NAKAGAKI *et al.*, 2006). Os compostos lamelares, também conhecidos como materiais com estruturas bidimensionais (2D), caracterizam-se pela presença de ligações covalentes nas direções cristalográficas “*a*” e “*b*”, formando unidades de empilhamento que ocorrem na direção basal (*c*) e são mantidas por interações fracas. Quando as lamelas são eletricamente neutras, as forças de coesão são predominantemente de van der Waals e, quando possuem cargas, as interações eletrostáticas

são geralmente as principais responsáveis pelo seu empilhamento (BRUCE e O'HARE, 1992; FUJITA *et al.*, 1996).

A brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) tem sua estrutura composta por lamelas formadas de octaedros cujo centro é ocupado por cátions magnésio (Mg^{+2}), coordenados por seis ânions hidroxila situados nos vértices; com isto, cada cátion aporta $+2/6 = +1/3$ de carga a cada hidroxila. Cada hidroxila é coordenada por três cátions Mg^{+2} , aportando $-1/3$ da carga a cada cátion e resultando em lamelas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eletricamente neutras que se repetem a cada $4,8 \text{ \AA}$ ao longo da direção basal (KLEIN *et al.*, 1993).

Da estrutura do tipo da brucita podem ser derivados os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os hidroxissais lamelares (HSLs) (Figura 7). Quando um cátion M^{+3} ocupa as posições de uma fração dos cátions M^{+2} , surge um excesso de carga nas lamelas que faz necessária a intercalação de ânions interlamelares para sua neutralização, gerando os HDL de formulação $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{+2} representa um cátion divalente, M^{+3} representa um cátion trivalente e A^{m-} o ânion intercalado com carga m^- (CARLINO, 1997; CREPALDI e VALIM, 1998; CARDOSO, 2002). Além do fato de que os cátions Mg^{+2} da estrutura da brucita ou de qualquer outro hidróxido isoestrutural possam ser substituídos, existe a possibilidade de que outros ânions ocupem as posições de uma fração das hidroxilas, com o resultado desse processo sendo um hidroxissal lamelar (HSL) (NEWMAN e JONES, 1999).

FIGURA 7 - RELAÇÃO ESTRUTURAL DOS HIDRÓXIDOS SIMPLES DE CÁTION M^{+2} COM OS SEUS DERIVADOS



Os HDLs do sistema Mg-Al são conhecidos por apresentarem uma propriedade denominada efeito memória, que consiste na regeneração da estrutura lamelar após a calcinação do HDL a uma temperatura controlada e o contato deste material calcinado com solução aquosa contendo um ânion que se pretende intercalar. Como os óxidos estruturados

tendem a regenerar a estrutura do HDL de origem e os ânions presentes na estrutura do HDLs original são eliminados pelo processo de calcinação (especialmente o íons carbonato), essa é uma metodologia adotada para intercalar ânions que não podem ser intercalados por precipitação direta. Caso a reestruturação seja feita ao ar e nenhum íon tenha sido adicionado à solução, ocorre a intercalação de íons carbonato, provenientes do CO₂ atmosférico. De modo geral, os HDLs podem ser empregados na possível substituição de catalisadores básicos em processos homogêneos como a amônia, sais de amônio, aminas, ou ainda no desenvolvimento de outros catalisadores para processos heterogêneos. A atividade dos HDLs como catalisadores é favorecida pela sua grande área superficial (CREPALDI e VALIM, 1998). HDLs do sistema Zn-Al intercalados com os ânions nitrato, sulfato ou ortofosfato são ativos em reações de esterificação, enquanto que o HDL MgAl-t-butóxido é ativo em alcoólise (CHRIS *et al.*, 2003; WYPYCH *et al.*, 2004).

Além das possibilidades descritas acima, diversos oxoânions podem substituir as hidroxilas de um hidróxido simples para formar um hidroxissal lamelar, como NO₃⁻, SO₄⁻² e CO₃⁻², os quais conferem diferentes graus de estabilidade aos compostos formados. Por exemplo, o íon nitrato possui uma relação carga/raio maior que os íons carbonato ou sulfato; portanto, interage menos efetivamente com as lamelas nas estruturas de hidroxissais (denominados hidroxinitratos) do que o íon sulfato (hidroxissulfato). Por tal motivo, o íon nitrato será mais facilmente trocado, favorecendo reações de troca iônica (STÄHLIN e OSWALD, 1970; MEYN *et al.*, 1990; PADESTE *et al.*, 1992; AUER e PÖLLMANN, 1994; CREPALDI e VALIM, 1998).

Os hidroxinitratos podem adotar a estrutura do (i) hidroxinitrato de cobre, onde os íons nitrato coordenam-se diretamente ao cobre e o espaçamento basal é próximo de 6,9 Å, ou do (ii) hidroxinitrato de zinco, cuja estrutura pode ser considerada uma variação da estrutura hipotética do hidróxido de zinco, com estrutura do tipo CdI₂. Nesta, uma lamela de octaedros de zinco contém um quarto dos sítios vazios e, ao lado superior e posterior dos octaedros vazios, estão alocados átomos de zinco tetraedricamente coordenados. Três vértices do tetraedro são ocupados por íons hidroxila pertencentes à folha de octaedros e o quarto abriga uma molécula de água. Os íons nitrato estão localizados entre as lamelas e não são coordenados diretamente aos átomos de zinco, fazendo com que os espaçamentos basais sejam maiores (cerca de 9,9 Å) (STÄHLIN e OSWALD, 1970).

Poucas aplicações práticas de matrizes lamelares são descritas na literatura, restringindo-se à imobilização de enzimas ou de catalisadores e como agentes de cargas em

polímeros com propriedades anti-chama (HALMA *et al.*, 2002; WYPYCH *et al.*, 2005b; KANDARE *et al.*, 2006; MOUSTY *et al.*, 2007). Além disso, compostos lamelares que apresentam acidez de Lewis apropriada já foram relatados como catalisadores para a produção de ésteres metílicos ou etílicos.

O hidroxinitrato de zinco (HNZn , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado em um reator pressurizado de aço inox para reações de esterificação metílica e etílica do ácido láurico com elevadas conversões. Após o uso, o sólido foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), sendo constatada a transformação do hidroxissal em laurato de zinco (LZn, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Zn}$), ao qual foi atribuída a real atividade catalítica observada. Após esta constatação, o LZn foi sintetizado pela reação do laurato de sódio com um sal de zinco (II). O LZn apresentou conversões de até 97,4 % em ésteres metílicos sob razão molar álcool:ácido graxo (RM_{AG}) de 4:1 e 4 % de catalisador (% CAT) a 140 °C por 2 h, e de 77,2 % em ésteres etílicos com RM_{AG} de 6:1 e 2 % CAT a 140 °C por 2 h, sendo que a estrutura lamelar e a atividade catalítica foram mantidas por pelo menos 11 ciclos de reação em ensaios de reuso (CORDEIRO *et al.*, 2008).

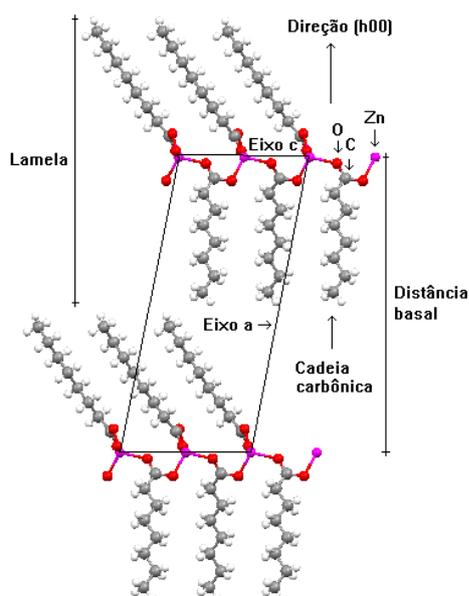
Lisboa *et al.* (2011) relatam a utilização de diversos lauratos metálicos lamelares na esterificação (m)etílica de ácido láurico, utilizando os lauratos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, estanho e lantânio. Com todos os catalisadores foram obtidas conversões entre 80 e 90 %, enquanto que na esterificação etílica somente o laurato de manganês se mostrou ativo, com conversões próximas de 75 %. Em relação ao reuso, ensaios de esterificação metílica foram realizados com os lauratos de cobre e de lantânio, que se mostraram ativos e sem perda significativa de atividade por até três ciclos de reação.

Outro carboxilato de zinco com atividade catalítica avaliada é o estearato de zinco imobilizado em sílica, utilizado na conversão do óleo de fritura com 15 % de acidez em ésteres graxos (JACOBSON *et al.*, 2008). Conversões de até 98 % em ésteres metílicos foram obtidas a 200 °C sob RM_{AG} de 18:1 em relação aos ácidos graxos ou de 54:1 em relação aos triacilgliceróis, sob uma pressão de N_2 de 40 bar, 10 h de reação e 3 % de catalisador em relação à massa de material graxo. Segundo estes autores, o catalisador pôde ser reutilizado por diversas vezes sem perda significativa de atividade ou alteração de sua estrutura. Porém, apesar das reações de esterificação e álcoólise terem sido avaliadas simultaneamente, a atividade do estearato de zinco puro não foi avaliada, principalmente frente a reações de esterificação etílica de ácidos graxos.

Recentemente, carboxilatos de zinco de diferentes comprimentos de cadeia [$\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$, com $n = 1, 11, 15, 17$ e $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$], foram utilizados na alcoólise de óleo de soja e na esterificação de ácido oleico. Conversões entre 88 e 94 %, com rendimentos entre 71 e 74 %, foram obtidos após a metanólise do óleo de soja a 100°C durante 2 h com RM_O de 30:1 e 3 % de catalisador. Por outro lado, conversões entre 60 e 80 % foram obtidas na esterificação metílica do ácido oleico, empregando 140°C , RM_AG de 1:30 e 6 % de catalisador (m/m) (REINOSO *et al.*, 2012).

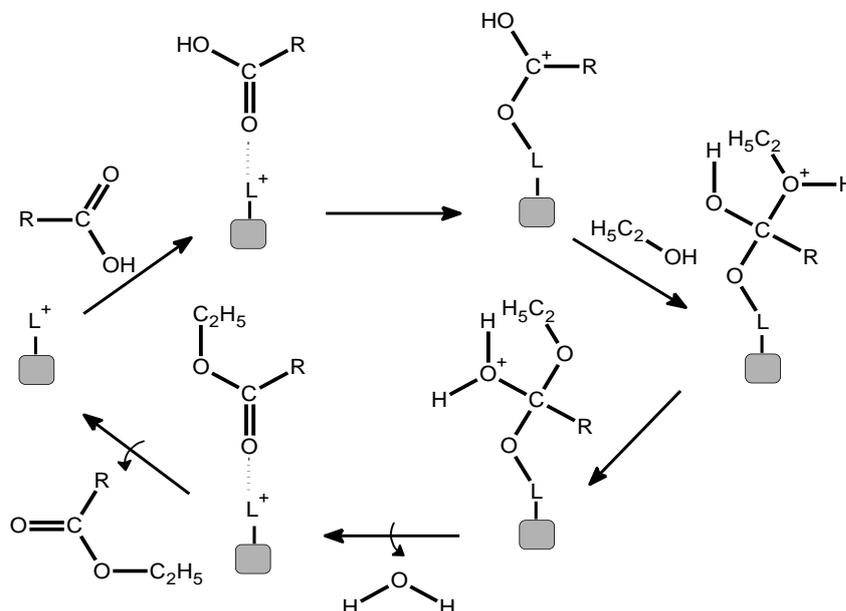
Os carboxilatos de zinco, como o laurato, o estearato, o palmitato e o octanoato, possuem a fórmula geral $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$. Nestes, os átomos metálicos ocupam o centro de um tetraedro regular e estão coordenados na forma de ponte a íons carboxilato distintos, existindo apenas interações fracas de van der Waals entre as cadeias dos carboxilatos. Salvo algum engano, o octanoato de zinco (Figura 8) é o único carboxilato com estrutura cristalográfica resolvida, com o modelo desenvolvido para este, podendo ser aplicado aos demais tipos de carboxilatos de zinco (II) devido a sua provável isoestruturalidade (NIELSEN *et al.*, 2008). Uma sugestão para o mecanismo de atuação dos carboxilatos de Zn^{+2} em reações de esterificação de ácidos graxos encontra-se exemplificada na Figura 9.

FIGURA 8 - ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ANIDRO



FONTE: ARIZAGA *et al.*, 2007

FIGURA 9 - SUGESTÃO DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NO ESQUEMA DE ESTERIFICAÇÃO COM CARBOXILATOS DE Zn. ONDE “L” É O SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS E “R”, A CADEIA CARBÔNICA DO ÁCIDO GRAXO



FONTE: YAN *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2011

Na proposta de mecanismo descrita acima, o ciclo de reação se inicia pela interação do par de elétrons do oxigênio carbonílico dos ácidos graxos com o metal presente no carboxilato, levando a adsorção da molécula graxa. Assim, o metal que atua como um ácido de Lewis leva a um aumento na densidade de carga positiva do carbono carbonílico e esta favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este elimina uma molécula de água, enquanto o éster formado permanece na superfície do catalisador até ser desorvido e substituído por uma molécula de ácido graxo, a qual apresenta o par de elétrons do oxigênio carbonílico mais disponível pelo aporte de carga do oxigênio adjacente que está ligado a um próton ácido mais facilmente ionizável. O oxigênio adjacente à carbonila do éster tem sua carga compartilhada com um carbono metilênico, diminuindo o aporte de carga negativa ao oxigênio carbonílico, o que favorece a saída do éster formado e a entrada de uma nova molécula de ácido graxo para o início de um novo ciclo de reação. Desta forma, os carboxilatos lamelares podem ser utilizados na esterificação de amostras graxas complexas e disponíveis comercialmente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e investigar a atividade catalítica de diferentes hidroxissais e avaliar a utilização de carboxilatos de zinco comercial para a produção de ésteres etílicos (biodiesel).

2.2 Objetivos específicos

- I. Caracterizar os óleos refinados de soja e de palma e os ácidos graxos de palma (AGP) utilizados nos testes catalíticos em relação a suas propriedades físico-químicas;
- II. Sintetizar e caracterizar os catalisadores lamelares por difratometria de raios X, espectrometria vibracional na região do infravermelho, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e análise térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial);
- III. Com os catalisadores sintetizados investigar a sua atividade catalítica em reações de alcoólise e com os carboxilatos comerciais realizar testes de esterificação;
- IV. Com os sólidos de atividade catalítica mais expressiva, otimizar as principais variáveis de processo: razão molar etanol:material graxo, porcentagem de catalisador, temperatura e tempo de reação;
- V. Verificar a influência da umidade do etanol sobre a taxa de conversão de obtenção dos ésteres etílicos;
- VI. Propor um processo semi-contínuo baseado na condução da reação de esterificação em duas etapas sequenciais, envolvendo a retirada da água formada no meio de reação de modo a otimizar a conversão em ésteres etílicos;
- VII. Caracterizar os melhores produtos de acordo com as principais especificações da Resolução ANP nº 14/2012.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

No presente trabalho, foram utilizados óleo de soja refinado (Imcopa[®], Araucária), óleo de palma refinado (Agropalma[®] S/A, Pará), ácido palmítico (99,9 % da Sigma-Aldrich[®]), amostra comercial de ácidos graxos de óleo de palma (Agropalma), etanol absoluto P.A. (99,5 % da Biotec[®]) e amostra comercial de carboxilatos de zinco (CZCom da Sim Estearina Indústria Comércio[®]), além de estearato e palmitato de zinco sintéticos. Os demais reagentes foram utilizados em grau analítico ou cromatográfico.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da matéria-prima

3.2.1.1 Caracterização dos óleos de soja e de palma

As propriedades físicas e químicas dos óleos de soja (OSR) e de palma (OPR) foram determinadas de acordo com os procedimentos citados na Tabela 2.

TABELA 2 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS DE SOJA E DE PALMA

Parâmetro	Método AOCS	Unidade
Índice de Saponificação	Cd-3-25	mg.KOH g ⁻¹
Índice de Iodo	Cd-Id-92	g.100 g ⁻¹
Densidade (25 °C)	-	g.mL ⁻¹
Teor de acidez	Ca-5a-40	mg.KOH g ⁻¹
Acidez	Ca-5a-40	% ácido oleico
Massa molar média	-	g.mol ⁻¹

Vale ressaltar que alguns dos parâmetros descritos foram interpretados de acordo com as normas da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005) para análise de óleos alimentícios, porém, com os resultados sendo avaliados em relação à possível utilização destes óleos vegetais como matéria-prima para produção de ésteres graxos.

3.2.1.2 Caracterização dos ácidos graxos de palma (AGP)

3.2.1.2.1 Esterificação dos AGP

A reação foi conduzida em duplicata pela adaptação da norma 5652:1997 do Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) para análise da composição de óleos e gorduras animais e vegetais, sendo utilizada RM_{AG} metanol:ácidos graxos de aproximadamente 100:1 (já que se tinha apenas uma estimativa da composição da matéria-prima) e 10 % de H₂SO₄ em relação à massa de ácidos graxos a 60 °C por 90 min (CANAKCI e GERPEN, 2001; PISARELLO, 2010). Terminada a reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, quando se adicionou água destilada (37,5 mL.g⁻¹ de amostra). A suspensão foi transferida para um funil de decantação, onde foi adicionado *n*-heptano (11,3 mL.g⁻¹ de amostra). O sistema foi agitado vigorosamente e depois mantido estático para separação de fases. Coletou-se a fase heptânica e a fase aquosa foi extraída novamente com 11,3 mL de *n*-heptano. Os extratos heptânicos foram reunidos e lavados com porções de 7,5 mL de água destilada até pH próximo à neutralidade. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro (20 % em relação a massa de ácidos graxos), sob agitação na temperatura ambiente, depois filtrada e analisada em duplicata por cromatografia em fase gasosa (CG) (vide item 3.2.7.3).

3.2.1.2.2 Teor de fósforo

A análise foi realizada segundo a norma AOCS Ca-12-55, onde 3 g de AGP e 0,5 g de ZnO utilizado como referência, foram pesados em cadinho de porcelana e inicialmente aquecidos em bico de Bunsen até carbonização da amostra. Posteriormente, o material foi calcinado em mufla a 500 °C por 2 h, sendo então resfriado à temperatura ambiente e

dissolvido em uma solução de HCl 10 mol.L⁻¹. Uma alíquota foi tratada com molibdato de sódio e reduzida com solução de sulfato de hidrazina a azul de molibdênio. As amostras foram então analisadas em espectrofotômetro Hitachi® U-2910 em 825 nm, com a concentração de fósforo determinada por meio de uma curva analítica, construída a partir de soluções padrão de tricloreto de fósforo com concentrações entre 0,1 a 1 ppm.

3.2.1.2.3 Ponto de fusão

A um capilar com 2 mm de diâmetro e 8 cm de comprimento foi adicionada uma amostra dos AGP de 1 cm de altura. O tubo com a amostra foi colocado junto a um termômetro com marcação de 0 a 200 °C, com a ponta inferior atingindo a metade do bulbo de mercúrio. O conjunto foi imerso em um tubo de Thiele preenchido com glicerina, cuja extensão lateral foi aquecida com uma chama moderada em bico de Bunsen, de modo que o aquecimento ocorresse homogêneo. As temperaturas de início e fim do processo de fusão foram registradas, sendo que a temperatura de fusão correspondeu à média entre estes valores.

3.2.2 Determinação de umidade com reagente de Karl Fischer

A determinação do teor de umidade nos AGP e no etanol utilizado nos ensaios foi baseada na redução de iodo por dióxido de enxofre na presença de água. As análises foram realizadas em duplicata via titulação coulométrica, segundo a Norma NBR 15888 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), empregando um titulador de Karl Fischer automático KEM® MKA-610 acoplado a uma balança analítica Bioprecisa® FA-2104N. A calibração foi realizada com duas soluções Hydranal-Coulomat AG e CG (Sigma-Aldrich®).

3.2.3 Síntese dos materiais lamelares

Diversos hidroxissais lamelares foram sintetizados para verificar a influência do metal e dos contra-íons sobre sua possível atividade catalítica na formação de ésteres graxos.

Também foram sintetizados os palmitato e o estearato de zinco, que não foram utilizados nas reações, mas sim como padrões de referência nas caracterizações dos carboxilatos de zinco utilizados nas reações.

3.2.3.1 Hidroxinitrato de zinco (HNZn)

Dissolveu-se 6,85 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 70 mL de água destilada, obtendo-se uma solução de concentração $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução foi então agitada e aquecida a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, com adição lenta de NH_4OH a 28 % (v/v). Ao se adicionar a solução de base, foi observada a turvação da solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, indicando a formação do HNZn sólido ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ARÍZAGA *et al.*, 2007). No total, foram adicionados 5 mL da solução de NH_4OH por 1 h. Em intervalos de 5 min, o pH da solução foi verificado, de modo a não ultrapassar o valor de 7, evitando assim a contaminação com outros compostos insolúveis (ARÍZAGA *et al.*, 2007). Depois de concluída a reação, a suspensão contendo o HNZn foi centrifugada e o sobrenadante retirado. O sólido foi lavado com 5 porções de água destilada e seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h.

3.2.3.2 Hidroxinitrato de cobre (HNCu)

Foram dissolvidos 5,00 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água destilada, sendo obtida uma solução azul de concentração $0,41 \text{ mol.L}^{-1}$, a qual foi agitada e aquecida a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, com adição lenta de NH_4OH 28 % (v/v). Ao adicionar a solução de base, observou-se a formação de um sólido azulado, indicando a formação do hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) (HENRIST *et al.*, 2003; ARÍZAGA *et al.*, 2007). No total, foram adicionados 2 mL da solução de NH_4OH por 1 h. A cada 5 min, o pH foi verificado e mantido na neutralidade, evitando assim a contaminação com outros compostos insolúveis (ARÍZAGA *et al.*, 2007). Após o término da reação, a suspensão contendo o HNCu foi centrifugada e o sobrenadante retirado. O sólido foi lavado com 5 porções de água destilada e seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h.

3.2.3.3 Hidroxicloreto de zinco (HClZn)

Foram dissolvidos 3,07 g de ZnCl_2 em 15 mL de água destilada, sendo obtida uma solução de concentração $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A esta foram então adicionados 0,65 g de ZnO (8 mmol), com o sistema deixado em repouso por 48 h a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ em vaso fechado. Após este período, observou-se a precipitação de um composto branco de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TANAKA *et al.*, 2007). A suspensão contendo o HClZn foi então centrifugada e o sobrenadante retirado. O sólido foi lavado com 5 porções de água destilada e seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h.

3.2.3.4 Palmitato (PZn) e estearato de zinco (EZn)

O PZn e o EZn foram sintetizados conforme Barman e Vasudevan (2006) pela neutralização de ácido palmítico ou esteárico com solução etanólica de NaOH em proporção estequiométrica. Após este processo, foi adicionada lentamente ao sistema uma solução aquosa de ZnCl_2 de modo a favorecer a nucleação dos cristais dos respectivos carboxilatos. Os sólidos obtidos foram lavados repetidamente com etanol e água, com secagem em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante. Após a síntese, ambos os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).

3.2.4 Hidrólise para geração dos ácidos graxos constituintes dos carboxilatos

Considerando-se que os ânions dos CZCom podem ter sido trocados pelos constituintes da mistura de AGP, os CZCom foram analisados antes e após de serem utilizados como catalisador no melhor ponto do planejamento fatorial ($\text{RM}_{\text{AG}} 6:1$, 10 % de CZCom em relação à massa de AGP, a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h e 500 rpm). Nesse procedimento, os CZCom foram hidrolisados para obtenção de seus ácidos graxos constituintes e avaliação de sua composição química.

O procedimento de hidrólise ácida foi realizado com 1 g de CZCom, antes e após um ciclo reação, pela adição de 150 mL de solução HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. O meio foi resfriado por 20 min. até a temperatura ambiente, quando se iniciou a precipitação de material sólido, o qual foi filtrado e lavado com porções de água destilada até que o pH das águas

de lavagem estivesse próximo da neutralidade, com posterior secagem em estufa a 45 °C por 12 h. Após este período, os ácidos graxos obtidos foram esterificados via catálise ácida metálica convencional (RM_{AG} de 1:100, 10 % de H_2SO_4 em relação a massa de ácidos graxos a 64,7 °C por 1 h e 30 min), com os ésteres obtidos sendo analisados por CG, conforme o método descrito acima para análise dos ácidos graxos de óleo de palma (vide item 3.2.7.3.) (CANAKCI e GERPEN, 2001).

3.2.5 Caracterização dos materiais

3.2.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises foram realizadas em difratômetro Shimadzu® XRD-6000 sob modo de reflexão, com radiação $CuK\alpha$ de 0,15418 nm (λ) a 40 kV e 30 mA, no intervalo de 3 a 40° em valores de 2θ , com passo de 0,04 ° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

3.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

As medidas foram realizadas em um equipamento Varian® 660-IR pela análise do próprio material sem a necessidade de preparação de pastilhas de KBr. Os espectros foram coletados no modo de transmissão com refletância total atenuada, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 64 varreduras.

3.2.5.3 Análise térmica

As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas de forma simultânea utilizando-se um equipamento Mettler-Toledo® TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de 50 $mL.min^{-1}$, em cadinhos de platina e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} de 30 a 1000 °C.

3.2.5.4 Determinação da umidade dos carboxilatos de zinco comerciais (CZCom)

O ensaio foi realizado em analisador de umidade por Infravermelho IV2000 (Gehaka[®]), em que a amostra é seca a uma temperatura fixa até que a variação de massa, determinada a cada intervalo de 30 s permaneça inalterada.

3.2.5.5 Determinação do teor de metais nos carboxilatos de zinco comerciais (CZCom)

O procedimento de abertura da amostra foi realizado pelo método descrito por Dugo *et al.* (2003a,b), a partir de uma mistura contendo 4,83 mg de CZCom, 2 mL de H₂O₂ 30 % e 10 mL de HCl ultrapuro (36 %, v/v). Esta mistura foi aquecida a 90 °C em um béquer de vidro Pyrex[®] tampado com vidro de relógio, previamente limpos em solução de HNO₃ 2 % por 24 h e exaustivamente lavado com H₂O ultrapura para evitar a contaminação da amostra com metais externos. O meio foi então agitado por 30 min., com posterior resfriamento até a temperatura ambiente e centrifugação a 3500 rpm por 10 min. A fase ácida foi coletada e a camada orgânica submetida a uma nova extração com 8 mL de água a 90 °C e agitação por 10 min. As amostras foram levadas a um balão de 1000 mL, que foi aferido com água ultrapura. Um branco foi realizado seguindo o mesmo procedimento e utilizando os mesmos reagentes, porém, na ausência dos carboxilatos de zinco. Este branco foi analisado e os resultados, em relação à concentração de metais, foram descontados daqueles obtidos a partir da amostra contendo os CZCom.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (EAA), modelo iCAP 6500 Thermo Fisher Scientific[®]. O equipamento possui um detector de estado sólido, que permite a escolha contínua de comprimentos de onda na faixa de 166 a 847 nm e uma rede policromadora Echelle. A introdução das amostras foi realizada utilizando-se um nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara ciclônica. As curvas analíticas para quantificação dos metais foram construídas com intervalos lineares de 1,000 µg.L⁻¹ a 1,000 mg.L⁻¹ e padronização interna com ítrio (Y) na concentração de 0,100 mg.L⁻¹.

3.2.6 Testes de atividade catalítica

3.2.6.1 Reações de transesterificação realizadas utilizando os hidroxissais

Os testes foram realizados em um balão de vidro de fundo redondo, onde se pesou o óleo vegetal, adicionando-se em seguida o volume de etanol anidro na proporção molar desejada em relação ao óleo. Considerou-se a massa molar média do óleo de soja como sendo equivalente à da trioleína, ou seja, $884,70 \text{ g.mol}^{-1}$, e a do óleo de palma como sendo de $857,67 \text{ g.mol}^{-1}$, a qual foi determinada com base no índice de saponificação (BYRDWELL e NEFF, 1999). O catalisador foi adicionado em porcentagem mássica em relação ao óleo, mantendo-se o sistema sob agitação e $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Após a reação, o sólido foi separado por centrifugação a 3500 rpm por 5 min. e o excesso de álcool evaporado a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ em evaporador rotativo sob pressão reduzida. Após evaporação do excesso de álcool e centrifugação, os produtos de reação foram separados e analisados por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia a líquido de permeação em gel (CPG) (vide itens 3.2.7.1 e 3.2.7.2.).

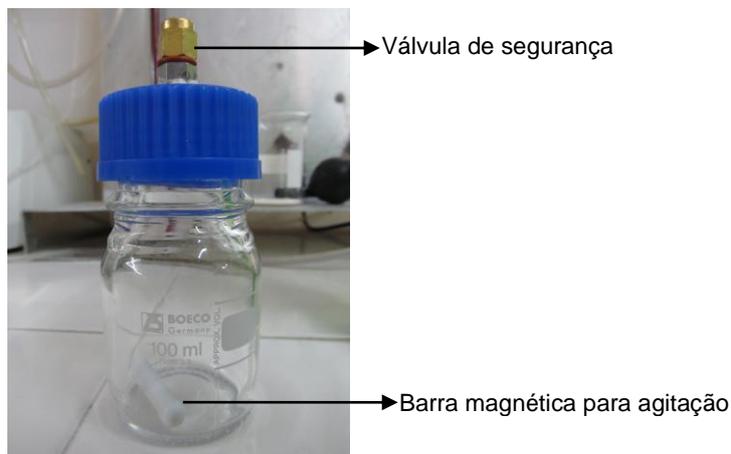
3.2.6.2 Reações de esterificação dos AGP em reator de vidro com os CZCom

Os ensaios foram realizados a $97,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 bar) (Figura 10). Para o cálculo da temperatura máxima em que poderia ser realizada a reação, devido ao limite de pressão suportado pelo equipamento (2,2 bar), foi utilizada a equação de Antoine:

$$\log_{10}p = A - \frac{B}{C + T}$$

onde P é a pressão em mmHg, T é a temperatura em $^\circ\text{C}$ e A, B e C são constantes com valores de 8,04494; 1554,3 e 222,63, respectivamente (WASHBURN, 1928). A aplicação desta equação ao sistema forneceu um valor de $97,5 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual os experimentos foram realizados.

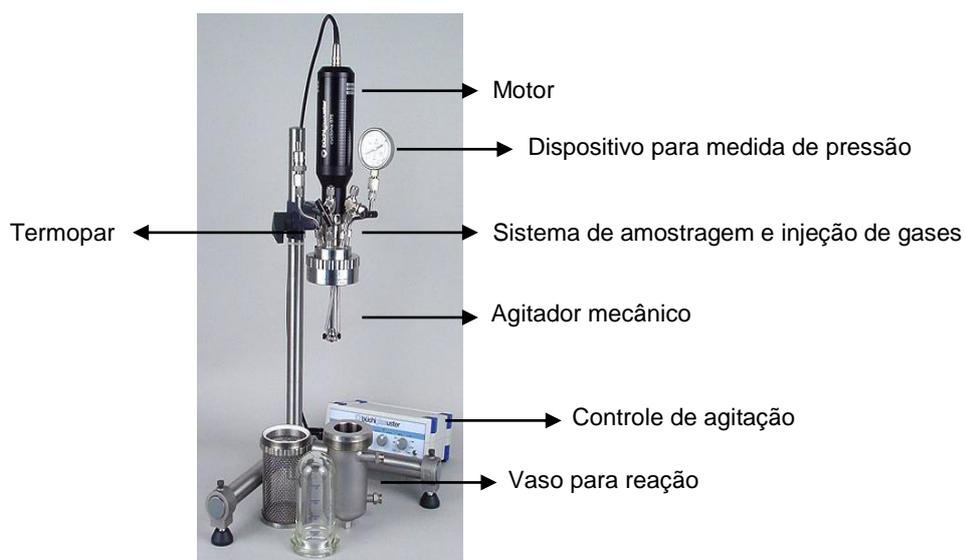
FIGURA 10 - REATOR DE VIDRO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO OS CZCom E OS AGP



3.2.6.3 Reações em reator de aço inox

As reações também foram realizadas em reator de aço inox Buchi Glass Uster® do tipo “*miniclave drive*” (Figura 11), dotado de agitação mecânica, cuja pressão de operação correspondeu à pressão de vapor do etanol na temperatura de reação.

FIGURA 11 - REATOR DE AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADO NAS REAÇÕES



Nestes experimentos, pesou-se o material graxo, ao qual foi adicionado o volume de etanol anidro na proporção molar desejada, seguido da adição do catalisador sólido em porcentagem mássica expressa em relação ao material graxo. O volume mínimo de reação foi mantido sempre em 60 % do reator (60 mL) e a agitação em 500 rpm para evitar limitações de transferência de massa (EL-AMIN, 2011). A taxa de aquecimento em todos os experimentos foi mantida em $3,9 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com o tempo necessário para o sistema chegar da temperatura ambiente até a de reação sendo de $35 \pm 3 \text{ min}$.

Após o período de reação, os sistemas de agitação e aquecimento foram interrompidos e o meio resfriado até $50 \text{ }^\circ\text{C}$ em aproximadamente 20 min. O catalisador foi recuperado por centrifugação e o álcool utilizado em excesso estequiométrico foi retirado por destilação sob pressão reduzida. Vale ressaltar que, em todos os experimentos, as conversões obtidas durante o aquecimento e o resfriamento do sistema foram descontadas das taxas finais de conversão.

3.2.6.4 Planejamento fatorial (PF)

Os experimentos de pré-otimização das reações de esterificação dos AGP com os CZCom foram realizados por meio de um planejamento fatorial (PF) 2^3 com três variáveis (razão molar etanol anidro:ácidos graxos, porcentagem de catalisador em relação à massa de AGP e temperatura de reação) em dois níveis (inferior e superior) com uma triplicata no ponto central. A avaliação dos efeitos foi realizada pelo programa Statistica 8.0, com base nos procedimentos descritos por Barros Neto e colaboradores (2007).

3.2.6.5 Reuso do catalisador

Os ensaios de reuso foram realizados com os CZCom na melhor condição experimental identificada pelo planejamento fatorial (Item 4.4.3.3.) e após o estudo nesta mesma condição para avaliação do melhor tempo de reação. Tais experimentos envolveram RM_{AG} de 6:1, 10 % de CZCom, taxa de agitação de 500 rpm e $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Após as reações, o sólido foi separado do meio de reação por centrifugação a 3500 rpm por 5 min, lavado por 4 vezes com uma solução de etanol anidro:hexano 1:1 (v/v) sob agitação por 1 min, seco em estufa a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e analisado por DRX e IVTF. Posteriormente, o sólido

recuperado foi utilizado em um novo ciclo de reação, com os parâmetros de reação sendo ajustados com base no teor de zinco dos carboxilatos recuperados, conforme determinado por EAA (vide item 3.2.5.5.). O procedimento foi repetido por vários ciclos de reação, sendo que após cada uso 10 a 20 % da massa inicial foi perdida fisicamente nos procedimentos de limpeza e caracterização por DRX, IVTF e EAA.

3.2.6.6 Avaliação da lixiviação de zinco para os ésteres obtidos nas reações de esterificação dos AGP com os CZCom

Foram misturados 3 g de ésteres, 2 mL de H₂O₂ 35 % e 10 mL de HCl puro (36 %, v/v). A mistura foi aquecida a 90 °C sob agitação magnética por 30 min, com posterior resfriamento até a temperatura ambiente e centrifugação a 3500 rpm por 5 min. A fase ácida residual foi coletada e a camada orgânica contendo os ésteres foi submetida a uma nova extração com 8 mL de água aquecida (90 °C) por 10 min. Após este procedimento, a camada orgânica foi transferida para um balão de 20 mL, o qual foi aferido com água ultrapura e o teor de zinco quantificado por EAA.

3.2.6.7 Avaliação do caráter heterogêneo da reação

Com o objetivo de se observar eventuais mudanças físicas do catalisador após o aquecimento do sistema nas condições de reação, experimentos utilizando uma célula de equilíbrio foram realizados nas condições experimentais dos ensaios de reuso (RM_{AG} de 6:1, 10 % de CZCom, 500 rpm e 150 °C, que foi a temperatura máxima alcançada pelo equipamento). A célula consiste de um cilindro de aço inox com capacidade máxima de 27 mL, com uma janela frontal de safira (d = 25,4 mm e espessura = 9,52 mm) e outra lateral para iluminação do meio (Figura 12). O aquecimento do sistema foi realizado com um bloco resistente no qual a célula está alocada e agitação do meio realizada com barra magnética, com o acompanhamento da reação realizado com uma câmera de infravermelho de alta resolução (Figura 13).

FIGURA 12 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DOS CZCom NAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

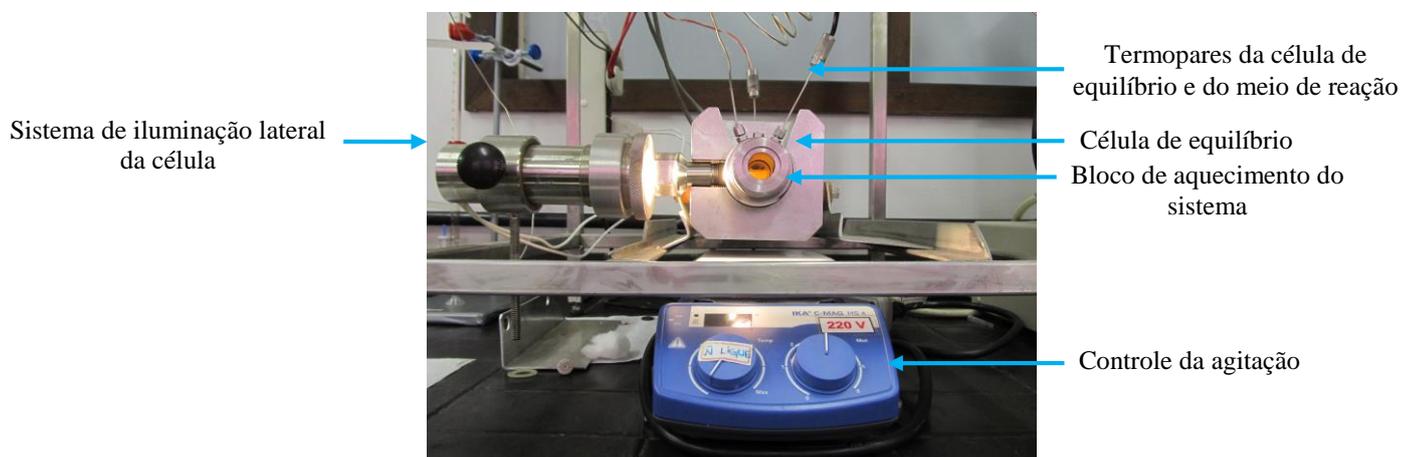
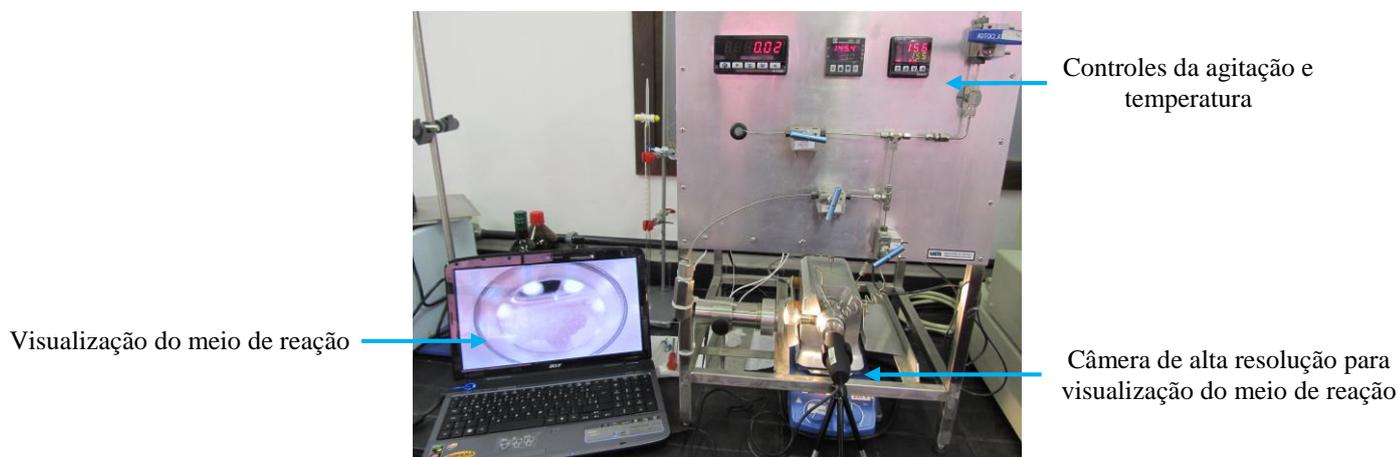


FIGURA 13 - VISÃO GERAL DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO E DO SISTEMA DE VISUALIZAÇÃO DO MEIO DE REAÇÃO



3.2.7 Métodos cromatográficos

3.2.7.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A determinação qualitativa dos produtos foi realizada por CCD, utilizando como eluente uma mistura de éter de petróleo:éter etílico 9:1 e cromatoplas AL TLC de sílica gel 60 (Merck®) reveladas com iodo sublimado. Para comparação entre as amostras foram

utilizados padrões de ésteres etílicos de óleo de soja ou palma preparados via catálise alcalina homogênea em condições otimizadas e óleo de soja ou palma refinados (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008).

3.2.7.2 Cromatografia de permeação em gel (CPG)

As determinações qualitativas e quantitativas dos acilgliceróis e dos ésteres obtidos nas reações foram realizadas por CPG. As análises foram realizadas em um aparelho Waters® modelo 1515, com duas colunas Progel TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm), mantidas a 45 °C e eluídas com tetrahidrofurano a uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹, com tempo total de corrida de 36 min. A análise quantitativa foi realizada por padronização externa com base em soluções de triacilglicerol (1,2,3-tri-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol ou trioleína), diacilglicerol (1,3-di-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol ou dioleína), monoacilglicerol (1-mono-[(cis)-9-octadecenoil]-rac-glicerol ou monooleína) e de ésteres etílicos (todos da Sigma-Aldrich®), com as curvas analíticas sendo construídas nas concentrações de 1 a 12 mg.mL⁻¹.

3.2.7.3 Cromatografia em fase gasosa (CG)

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu® GC-7AG com detector de ionização de chama, utilizando para separação dos componentes uma coluna capilar Zebron® ZB-WAX (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi H₂ em um fluxo de 1 mL.min⁻¹, enquanto que o volume de injeção foi de 1 µL em razão de divisão de amostra de 1:20. As temperaturas do detector e do injetor foram ajustadas em 250 °C, com uma programação de aquecimento de 150 °C até 250 °C a uma taxa de 16 °C.min⁻¹, permanecendo assim até a eluição total dos componentes. A identificação de cada composto foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos na faixa de C₈ a C₂₄.

A quantificação de cada um dos componentes foi realizada pela adição de um padrão interno de heptadecanoato de metila. O cálculo do teor de ésteres foi realizado empregando a seguinte fórmula,

$$\text{Teor de Ésteres} = \frac{At - Aei}{Aei} \times \frac{Cei \times Vei}{m} \times 100 \%$$

onde Aei é a área do pico de heptadecanoato de metila, Cei é a concentração da solução padrão (mg.mL⁻¹), Vei é o volume de dissolução do padrão (mL) e m é a massa da amostra (mg).

3.2.8 Determinação do teor de acidez

O teor de acidez das amostras foi determinado pelo método AOCS Ca-5a-40. Aproximadamente 0,6 g de amostra dissolvida em etanol:tolueno 1:1 foi titulada com solução aquosa de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio P.A, em uma bureta digital Brand[®] modelo Bottle-top Titrette[®] de 50 mL, com resolução de ±0,024mL e utilizando fenolftaleína como indicador. Os valores foram calculados pela seguinte expressão:

$$\% \text{Acidez} = \frac{MAxVxN}{M}$$

onde MA corresponde à massa molar média dos AGP dividida por 10 (26,923 g), V ao volume em mL da solução padronizada de NaOH gasto na titulação, N a concentração em mol.L⁻¹ desta solução e M a massa de amostra em g.

3.2.8.1 Cálculos de conversão baseados na acidez

A conversão dos ácidos graxos em ésteres foi baseada na acidez inicial e final das amostras, com cálculos realizados de acordo com a seguinte expressão:

$$\% \text{Conversão} = \frac{A^o - A}{A^o} \cdot 100\%$$

onde A° representa a acidez dos ácidos graxos puros antes da reação e A é a acidez do produto final, ambas expressas em g de ácidos graxos por 100 g de amostra.

3.2.9 Avaliação do efeito da água na conversão dos AGP em ésteres etílicos

Com os CZCom e na melhor condição experimental identificada por meio do planejamento fatorial (RM_{AG} de 6:1, 10 % de CZCom, 500 rpm e 160 °C por 3 h), foi avaliada a influência do teor de umidade sobre a taxa de conversão, com a adição de 4 ou 8 % de água destilada em relação ao volume de etanol anidro.

3.2.10 Reações de esterificação em 2 etapas

As reações em 2 etapas foram realizadas no reator de aço inox descrito na Figura 11, com a abertura da válvula superior situada na fase gasosa do sistema para eliminação do excesso de etanol e água do meio de reação, estando estes na forma gasosa em virtude da temperatura empregada na reação (160 °C). Posteriormente, pela parte superior, o reator foi realimentado com etanol menos hidratado, ou seja, com o mesmo teor de umidade que iniciou a reação ou menor, visando assim à manutenção de uma boa eficiência ou a melhora na segunda etapa do processo. As condições utilizadas neste segundo passo foram as mesmas descritas para a primeira etapa em relação à taxa de aquecimento, agitação e tempo de reação, porém, o volume de etanol adicionado foi controlado conforme a concentração dos ácidos graxos remanescentes da primeira etapa do processo.

3.2.10.1 Cálculo da eficiência catalítica

Os cálculos de TON e TOF foram realizados nos experimentos resultantes das reações em 2 etapas, por apresentarem melhor taxa de conversão em menores tempos, quando comparadas com as reações de etapa única. Baseado nos dados obtidos por EAA, o TON foi calculado pela razão do número de mols de ésteres formados na reação pelo número de mols da espécie catalítica (Zn^{+2}) adicionados ao meio de reação na forma de CZCom e

quantificados por EAA. Posteriormente, os valores de TOF foram obtidos pela razão entre os resultados de TON e o tempo de reação.

3.2.10.2 Especificação dos ésteres

Os ésteres obtidos na melhor condição de reação em 2 etapas (RM_{AG} 6:1, 10 % CAT a 160 °C por 2 h (1 h com etanol 92 % e + 1 h com etanol anidro a 500 rpm), após serem apenas rotaevaporados para eliminação do excesso de etanol e centrifugados para separação do sólido catalítico, foram separados e analisados no Centro de Energias Renováveis (CERBIO) do Instituto de Tecnologias do Paraná (TECPAR) em relação ao seu enquadramento nos principais parâmetros estabelecidos pela ANP em sua Resolução nº 14/2012, que atualmente regulamenta a qualidade do biodiesel comercializado no Brasil (Tabela 3).

TABELA 3 - ESPECIFICAÇÕES PARA O BIODIESEL NO BRASIL SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP N° 14/2012

Propriedade	Método ABNT/NBR	EN/ISO
Teor de éster, mín.	15764	-
Índice de acidez, máx.	14448	-
Teor de água, máx.	12937	-
Zinco, máx.	15553	-
Sódio + Potássio, máx.	15554	-
Cálcio + Magnésio, máx.	15553	-
Fósforo, máx.	15553	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	14747	-
Metanol e/ou Etanol, máx.	15343	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	10441	-
Estabilidade a oxidação a 110 °C, mín.	-	14112

FONTE: ANP, 2013

Vale ressaltar que a Resolução ANP n° 14/2012 não está descrita integralmente na Tabela 3, estando ausentes as análises do número de cetano, massa específica a 20 °C, corrosividade ao cobre por 3 h a 50 °C, enxofre total, cinzas sulfatadas, resíduo de carbono e ponto de fulgor. Estas análises não foram realizadas devido ao volume de produto necessário, que seria de aproximadamente 2,8 L dependendo dos equipamentos utilizados, que se somariam ao 1 L já utilizado para realização de todas as análises descritas na Tabela 3. Porém, a ausência destas não inviabiliza a avaliação do potencial dos ésteres etílicos de ácidos graxos de palma em serem eventualmente utilizados como biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos óleos de soja e palma

Os valores dos parâmetros físico-químicos determinados para ambos os óleos utilizados, encontram-se listados na Tabela 4.

TABELA 4 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS DE SOJA E PALMA REFINADOS

Parâmetro	Método	Unidade	VRS ¹	OSR ²	VRP ³	OPR ⁴
Índice de Saponificação	Cd-3-25	mg KOH.g ⁻¹	189-195	204,24	190-209	196,23
Índice de Iodo	Cd-Id-92	g 100.g ⁻¹	-	130	-	55
Densidade (25°C)	-	g.mL ⁻¹	0,916-0,925	0,921	0,891-0,899	-
Teor de acidez	Ca-5a-40	mg KOH.g ⁻¹	máx. 0,60	0,05	máx. 0,60	0,32
Acidez	Ca-5a-40	% ác. oleico	máx. 0,30	0,02	máx. 0,30	0,16
Massa molar média	-	g.moL ⁻¹	⁵ VND	-	VND	857,67

¹ VRS e ² VRP: valores de referência para os óleos refinados de soja e palma, respectivamente, de acordo com a RDC nº 270 de 22/09/2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

³ OSR: valores obtidos para o óleo de soja refinado;

⁴ OPR: valores obtidos para o óleo de palma refinado;

⁵ VND: Valor não disponível.

O índice de saponificação expressa em mg a massa de KOH necessária para saponificar 1 g de amostra. Os valores obtidos para ambos os óleos estão ligeiramente acima

dos determinados em norma. Já o índice de iodo representa o número de miligramas de iodo molecular necessários para reagir com os elétrons das ligações π presentes nas cadeias hidrofóbicas dos componentes insaturados do material graxo (KNOTHE *et al.*, 2006). O óleo de soja tem a sua composição centrada em ácidos graxos insaturados, com predominância dos ácidos linoleico (53 %), oleico (23 %) e linolênico (8 %), e apenas 15 % de ácidos graxos saturados, sendo 11 % de palmítico e 4 % de esteárico. Desta forma, o valor de 130 encontrado para o óleo de soja é justificável devido a grande quantidade de componentes insaturados presentes em sua composição (GUNSTONE, 2004). A presença de ligações π pode tornar o biodiesel mais susceptível a processos oxidativos, problema que geralmente é contornado pela adição de antioxidantes como o butil-hidroxi-tolueno (BHT), o butil-hidroxi-anisol (BHA) ou ainda o *t*-butil-hidroxi-quinona (TBHQ) (DOMINGOS *et al.*, 2007). Já o óleo de palma apresentou um índice de iodo de 55, o que é justificável porque este apresenta como componente majoritário o ácido palmítico (~44 %), cujas propriedades químicas conferem uma maior estabilidade oxidativa ao óleo e aos ésteres dele obtidos (GUNSTONE, 2004).

Para óleos vegetais refinados, o valor máximo estabelecido em relação ao índice de acidez é de 0,3 mg de KOH.g⁻¹, ou de 0,6 g de ácido oleico por grama de óleo. A princípio, este parâmetro também garantiria a adequação da matéria-prima para reações de transesterificação em meio alcalino homogêneo empregando alcóxidos metálicos, ou para avaliação dos hidroxissais como catalisadores da alcoólise dos óleos de soja e de palma. Como dito anteriormente, a presença de ácidos graxos livres em catálise alcalina homogênea leva à formação de sabões, enquanto que, em processos de catálise heterogênea, a acidez pode levar à desativação parcial ou total do catalisador. Neste sentido, vários autores têm investido no desenvolvimento de sólidos catalíticos capazes de facilitar a ocorrência de reações simultâneas de esterificação e transesterificação.

4.2 Caracterização dos AGP

4.2.1 Composição em ácidos graxos

A análise por cromatografia de fase gasosa revelou que a mistura de ácidos graxos de palma é constituída majoritariamente pelos ácidos palmítico e oleico, os quais perfazem 83,19 %

da composição (Tabela 5). Estes dados se apresentaram de acordo com os dados descritos na literatura para o óleo de palma, dos quais a amostra AGP foi derivada (GUSNTONE, 2004).

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DOS AGP DETERMINADA POR CG

Ácido Graxo	Nome	% (m/m)
C 8:0	Caprílico	0,12 ± 0,02
C 12:0	Láurico	0,64 ± 0,01
C 14:0	Mirístico	1,06 ± 0,02
C 16:0	Palmítico	44,38 ± 0,82
C 16:1	Palmitoleico	0,24 ± 0,01
C 18:0	Esteárico	4,91 ± 0,44
C 18:1	Oleico	38,79 ± 0,54
C 18:2	Linoleico	8,29 ± 0,24
C 18:3	Linolênico	0,27 ± 0,02
C 20:0	Araquídico	0,39 ± 0,05
C 20:1	Eicoseinóico	0,25 ± 0,04
Outros*	-	0,64 ± 0,07

*Considerados os ácidos graxos com concentração inferior a 0,1 %.

4.2.2 Acidez

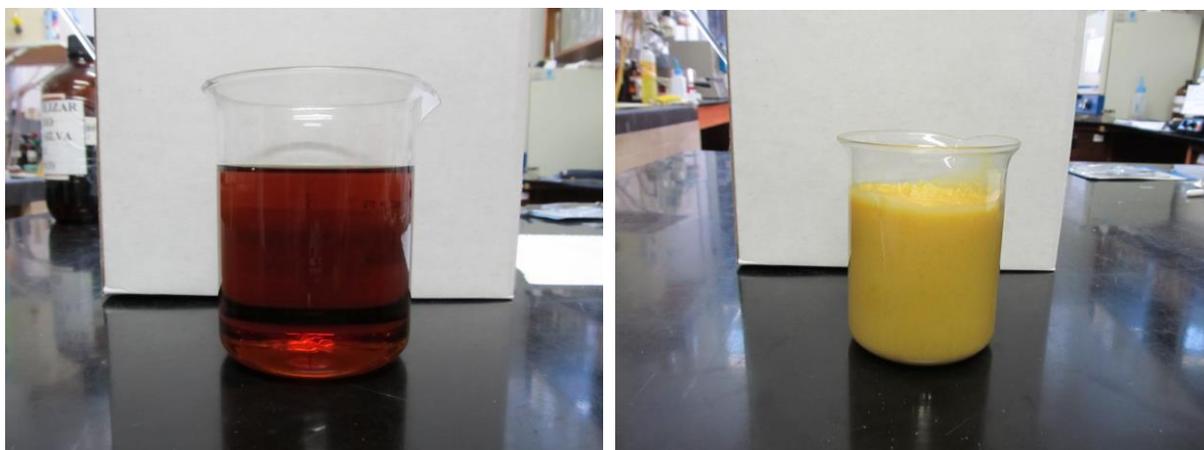
Para determinação da acidez da mistura AGP, foi utilizada a média ponderada da massa molar dos ácidos graxos identificados por CG, o que resultou em um valor de 269,23 g.mol⁻¹, com o valor de acidez obtido sendo de 95,81 ± 1,6 g de ácidos graxos de palma por 100 g de amostra. Os 4,19 ± 1,4 % restantes foram atribuídos a materiais insaponificáveis como hidrocarbonetos, álcoois superiores e esteróis (GUNSTONE, 2004). Assim, o valor médio de 96,5 % de acidez foi considerado como referência para a determinação da conversão em ésteres.

4.2.3 Ponto de fusão

A fusão dos ácidos graxos de óleo de palma se iniciou em 60 °C e terminou em 62 °C, estando de acordo com os pontos de fusão de ácidos graxos majoritários da AGP, como os ácidos palmítico (63,5 °C) e esteárico (69,6 °C). Estes compostos representam mais de 49 % da composição da mistura, com os 51 % restantes sendo constituídos por ácidos graxos de menor ponto de fusão.

Após esta determinação, os AGP passaram a ser previamente aquecidos a 65 °C para garantir que todo material estivesse fundido antes da retirada de amostras a serem adicionadas ao meio de reação (Figura 14), evitando assim uma maior disponibilidade de ácidos graxos insaturados de menor ponto de fusão, o que poderia comprometer a avaliação dos resultados, bem como a repetibilidade e reprodutibilidade das avaliações, particularmente ao serem adicionados mais ácidos graxos saturados ao meio de reação.

FIGURA 14 - APARÊNCIA DOS AGP APÓS SEREM RETIRADOS DA ESTUFA A 65 °C (ESQUERDA) E DEPOIS DE ALGUNS MINUTOS À TEMPERATURA AMBIENTE (DIREITA)



4.2.4 Teor de fósforo

As amostras analisadas não apresentaram fósforo em sua composição, conforme verificado por análise espectrofotométrica. Esta análise foi realizada pelo fato deste composto ser forte desativante de catalisadores, seja pela deposição de P_2O_5 ou de produtos de

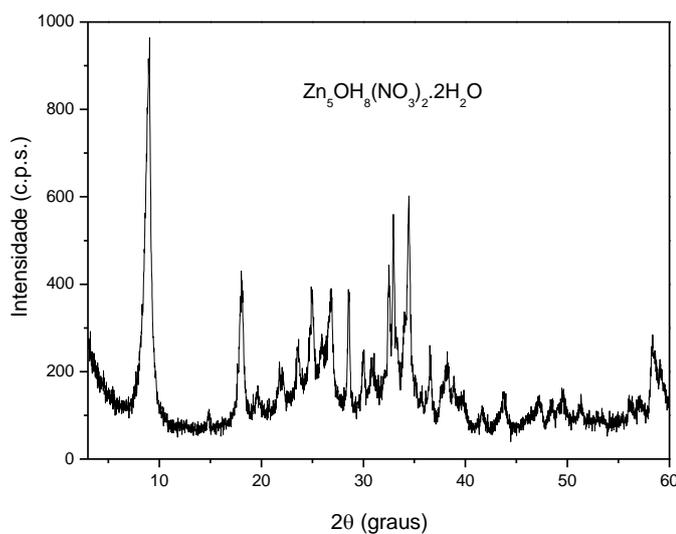
polimerização, bloqueando sítios ativos e inviabilizando a utilização de catalisadores sólidos (RANGEL e CARVALHO, 2003).

4.3 Caracterizações dos compostos lamelares sintetizados

4.3.1 Hidroxinitrato de zinco (HNZn)

O susposto HNZn sintetizado pelo método da co-precipitação em solução de NH_4OH foi caracterizado por DRX (Figura 15).

FIGURA 15 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZn



No difratograma da Figura 15, observa-se um pico de difração próximo a 10° em 2θ , que se refere a uma distância basal de $9,8 \text{ \AA}$, característica da fase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ esperada para o composto sintetizado (STÄHLIN e OSWALD, 1970). A Figura 16 apresenta o espectro na região do IV com transformada de Fourier (IVTF) do HNZn, com as atribuições das bandas descritas na Tabela 6 (ARÍZAGA *et al.*, 2007; MUSIC *et al.*, 2007).

FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNZn

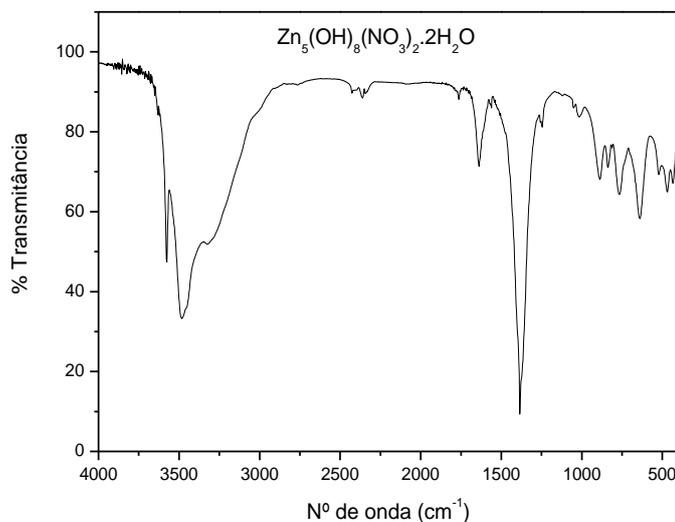


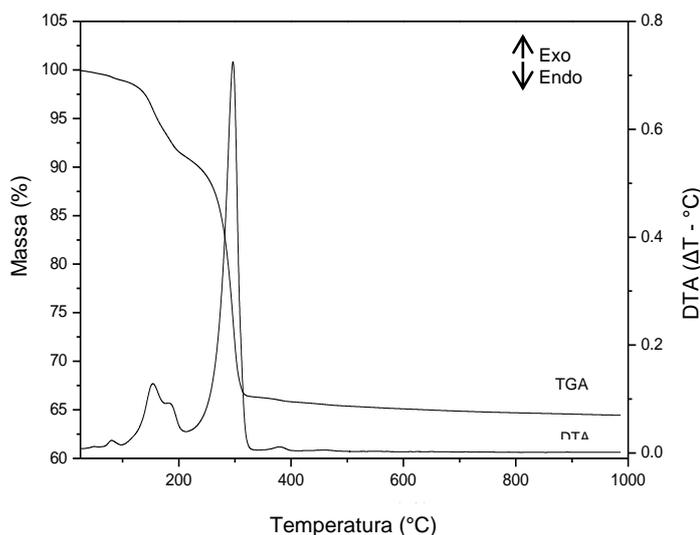
TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS OBSERVADAS NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNZn SINTETIZADO

Banda/cm ⁻¹	Atribuição
3576	Estiramento do grupamento OH ligado à lamela
3481	Estiramento do grupamento OH da água
3313	Estiramento do grupamento OH ligado ao nitrato
1639	Vibração angular de moléculas de água fisissorvidas/intercaladas
1384	Estiramento assimétrico do íon nitrato (ν_3) – vibração característica da simetria D_{3h} do íon nitrato – nitrato livre interlamelar
1016	Estiramento simétrico do íon nitrato (ν_1)
835	Deformação assimétrica do íon nitrato (ν_2)
767	Deformação simétrica do íon nitrato (ν_4)
640, 522, 470	Conjunto de bandas da vibração Zn-O

Na Figura 17 são apresentadas as curvas de análise térmica (TGA/DTA simultâneos) do HNZn, na qual são visíveis três eventos endotérmicos principais da amostra, com máximos em 150, 187 e 297 °C. Até 200 °C, ocorre a perda de moléculas de água fisissorvidas e intercaladas, acarretando uma perda de massa de aproximadamente 11,6 %, além de outra

perda de massa totalizando 35,6 %, próxima do valor teórico para a matriz $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (34,7 %), com a pequena diferença sendo provavelmente devida à massa de água fisissorvida (BISWICK *et al.*, 2007). Segundo Lane e Burgess (2003), a espécie $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ e ZnO se formam como intermediários durante o processo de decomposição e esta é logo em seguida convertida a $Zn(NO_3)_2$ e ZnO, que é finalmente transformado todo em ZnO quando aquecido a temperaturas superiores a 300 °C (STÄHLIN e OSWALD, 1970; BISWICK *et al.*, 2007). A massa deste sólido resultante manteve-se praticamente constante até o final da análise (1000 °C).

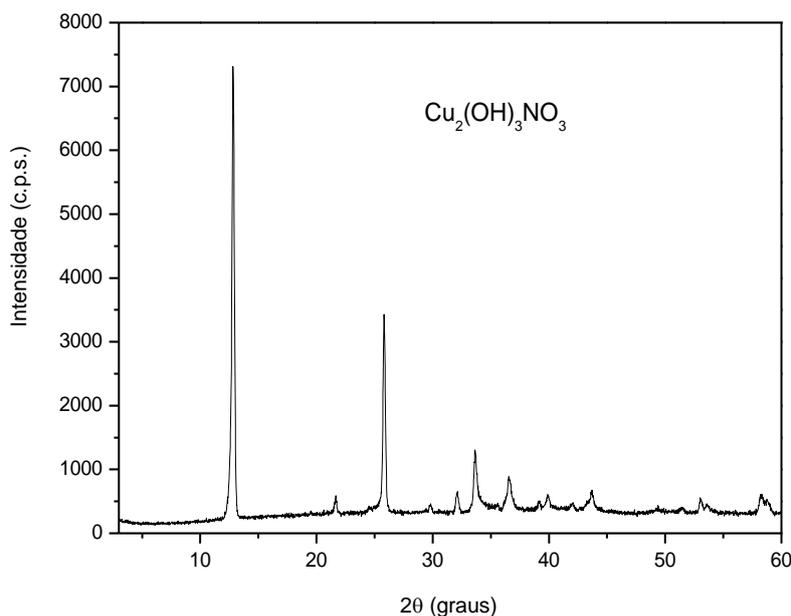
FIGURA 17 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DO HNZn



4.3.2 Hidroxinitrato de cobre (HNCu)

Na Figura 18 é possível observar o padrão de difração de raios X do hidroxissal obtido no processo de co-precipitação do nitrato de cobre (II) com hidróxido de amônio. O HNCu apresenta um padrão característico de um hidroxissal lamelar de boa cristalinidade, com uma distância basal de 6,85 Å (BISWICK *et al.*, 2007). A distância basal observada é compatível com exemplos de hidroxinitrato de cobre já citados na literatura (6,9 Å), indicando que a fase obtida era o produto desejado (ARÍZAGA *et al.*, 2007).

FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNCu



O espectro na região do infravermelho obtido para o HNCu é apresentado na Figura 19. Nele, é possível observar as bandas relativas às vibrações do grupamento OH na região de 3500-3300 cm^{-1} , sendo que a banda em 3545 cm^{-1} corresponde ao grupamento hidroxila das lamelas do hidroxissal e a outra banda, centrada em 3425 cm^{-1} , aos grupamentos OH que interagem com outros grupamentos OH por ligações de hidrogênio (ARÍZAGA *et al.*, 2007; BISWICK *et al.*, 2007; HENRIST *et al.*, 2003). As frequências de vibração da ligação Cu-OH podem ser observadas em 877, 783 e 675 cm^{-1} (HENRIST *et al.*, 2003). Por outro lado, se o íon nitrato estivesse livre entre as lamelas, haveria apenas dois modos de vibração no infravermelho ($\nu_2 = 835$ e $\nu_4 = 767$) (HENRIST *et al.*, 2003), mas, no caso do HNCu obtido, o íon nitrato está ligado à lamela, sendo possível observar quatro modos de vibração em: $\nu_1 =$ banda intensa e fina em 1047 cm^{-1} ; $\nu_2 =$ pequena banda em 810 cm^{-1} ; $\nu_3 =$ três bandas (multipletto) em 1344, 1385 e 1422 cm^{-1} ; e $\nu_4 =$ uma banda de baixa intensidade em 717 cm^{-1} (BISWICK e JONES, 2006; ARÍZAGA *et al.*, 2007).

Nas curvas de análise térmica (TGA/DTA) do composto sintetizado (Figura 20), pode-se observar a desidratação do material (pico endotérmico na curva de DTA em 98 °C) e a decomposição do hidroxissal até CuO. O processo de decomposição ocorre em um único passo, como pode ser observado pelo evento de perda de massa na curva de TGA e um evento endotérmico na curva de DTA, centrado em 262 °C (HENRIST *et al.*, 2003). Para se calcular a

perda real de massa referente ao sólido preparado, a quantidade de água foi descontada, resultando numa perda de 36 %, próxima da perda de massa teórica esperada para o HNCu que é de 34 % (BISWICK e JONES, 2006). Após 300 °C, a massa do sólido manteve-se praticamente inalterada até a temperatura de 1000 °C e nenhum evento térmico foi observado na curva de DTA, sugerindo assim que nenhum outro composto foi formado.

FIGURA 19 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO HNCu

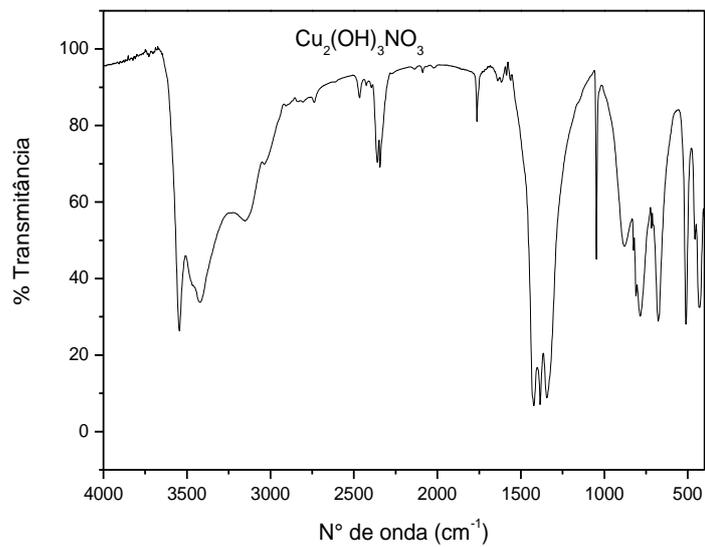
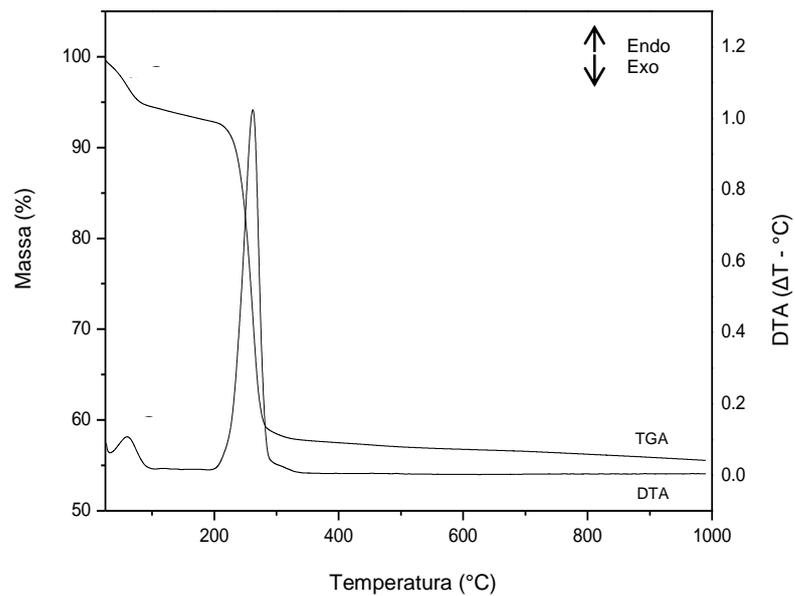


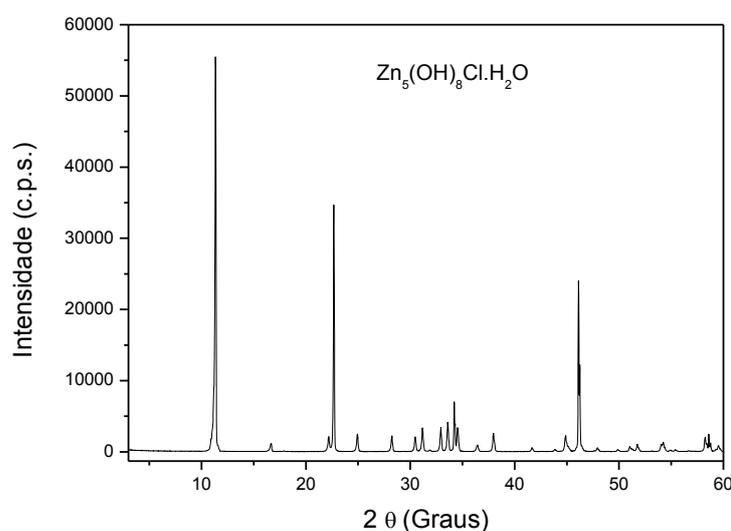
FIGURA 20 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO HNCu



4.3.3 Hidroxicloreto de zinco (HClZn)

O HClZn foi caracterizado por DRX (Figura 21), onde se observa um pico de difração em $11,34^\circ$ de 2θ referente a uma distância basal de $7,8 \text{ \AA}$ característica da fase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ esperada para o composto sintetizado (TANAKA *et al.*, 2007).

FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HClZn



4.3.4 Caracterização dos carboxilatos de zinco comerciais (CZcom), do estearato (EZn) e do palmitato de zinco (PZn) sintetizados

A difratometria de raios X indicou que os CZCom apresentam um espaçamento basal de $41,38 \text{ \AA}$ (Figura 23), um valor intermediário entre o do palmitato ($38,11 \text{ \AA}$) e o estearato ($42,57 \text{ \AA}$) de zinco, já que estes correspondem a aproximadamente 95 % da composição dos CZCom (vide Tabela 13) (BARMAN e VASUDEVAN, 2006). Além disso, foram observados picos de difração relativamente largos, sugerindo que o material apresenta uma baixa cristalinidade e um pequeno tamanho de partícula. A região de 20 a 25° de 2θ sugere o espalhamento da radiação de raios X pelas longas cadeias alifáticas dos carboxilatos, indicando a presença de uma mistura de fases lamelares resultante da intercalação de vários ácidos graxos (SILVA, 2009).

FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CZCom

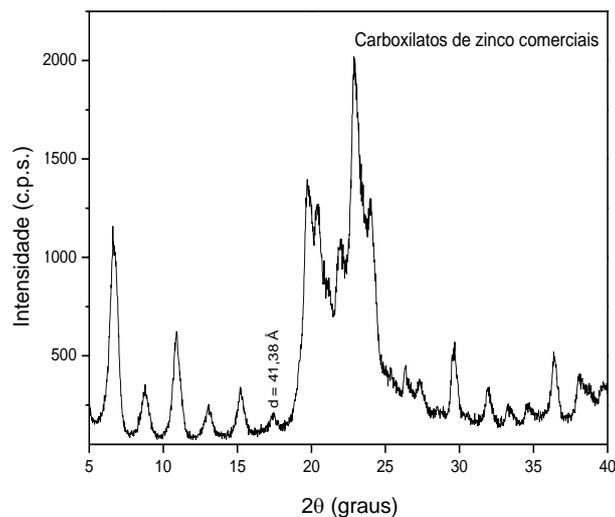
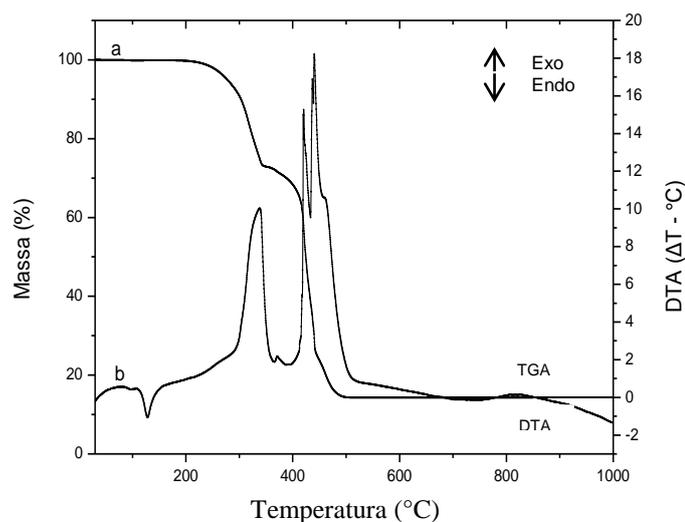


FIGURA 23 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DOS CZCom

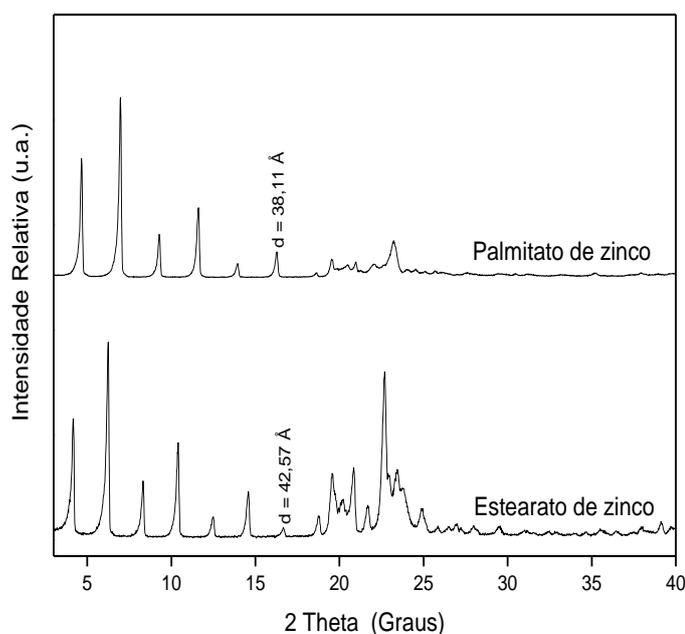


A análise térmica dos CZCom (Figura 23) revelou uma perda de massa em 98 °C, correspondente à umidade do material, cujo valor ficou em 0,19 %, próximo do 0,13 % determinado experimentalmente em balança de infravermelho (vide item 3.2.5.4.). A fusão do material pode ser observada no pico endotérmico em 129 °C, estando de acordo com o valor de 130 °C descrito na literatura para carboxilatos lamelares de zinco (BARMAN e VASUDEVAN, 2006). Também são observados picos em exotérmicos na curva de DTA em 335, 420, 437 e 440 °C, referentes à queima de matéria orgânica presente na estrutura dos CZCom, gerando ZnO a partir de 510 °C. A média teórica da massa molar dos CZCom, determinada por meio das

curvas de análise térmica, foi de $587,55 \text{ g.mol}^{-1}$, enquanto que o valor determinado com base na composição da Tabela 12, sem considerar os ácidos graxos minoritários (2,11 %), foi de $590,45 \text{ g.mol}^{-1}$. Já a partir de $509 \text{ }^\circ\text{C}$, houve a decomposição do material até ZnO.

As amostras sintetizadas de estearato (EZn) e palmitato (PZn) de zinco também foram caracterizados por DRX, apresentando padrões de difração típicos de materiais lamelares cujo espaçamento basal foi de $42,57$ e $38,11 \text{ \AA}$, respectivamente (Figura 24). Tais valores são característicos para estes compostos, indicando de forma satisfatória a formação de ambos (BARMAN e VASUDEVAN, 2006). Além disso, os difratogramas de raios X apresentaram picos estreitos e bem definidos, o que atesta a boa cristalinidade dos materiais sintetizados.

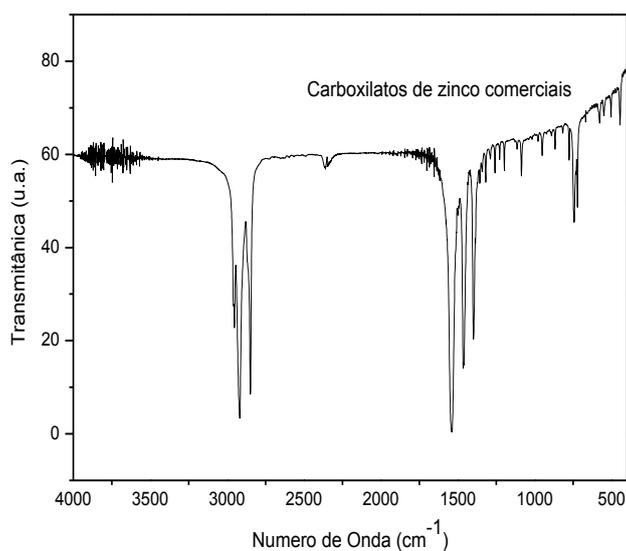
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO EZn E DO PZn



A análise por espectrometria no infravermelho das amostras de CZCom, EZn e PZn evidenciou em todos os casos um espectro típico de carboxilatos metálicos (Figura 25). Nestes, foram observadas bandas em 2850 , 2918 e 2954 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, e em 1467 cm^{-1} , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H. Em 1529 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à deformação axial assimétrica de O-C-O (ânions carboxilatos) e, em 1406 cm^{-1} , a deformação axial simétrica deste mesmo grupo. Os três espectros apresentaram o

mesmo perfil, sendo por este motivo apresentado somente o relativo aos CZCom (CORDEIRO *et al.*, 2008; WYPYCH *et al.*, 2005a,b).

FIGURA 25 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE AMOSTRA COMERCIAL DOS CARBOXILATOS DE ZINCO (CZCom)



Os CZCom também foram caracterizados em relação ao seu teor metálico, o que permitiu verificar se de fato o sólido era constituído apenas de carboxilatos de zinco, já que a presença de outros metais com acidez de Lewis e, conseqüentemente, com alguma capacidade para catalisar as reações de esterificação, poderia mascarar a atividade real do zinco. Para este cálculo, foi adotada a fórmula genérica $C_{30-40}H_{60-80}O_4Zn$ com massa molecular média de $595 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com os resultados, obtidos na quantificação dos metais por EAA estão demonstrados na Tabela 7.

É possível observar que a amostra apresentou um valor prático de $0,497 \text{ mg L}^{-1}$, que representa 99,4 % do valor teórico de 500 mg L^{-1} de Zn, calculado a partir da massa de CZCom utilizada no ensaio. Estes resultados possibilitaram o cálculo efetivo do número de mols de Zn^{+2} por grama dos carboxilatos, que correspondeu a $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Este dado foi de fundamental importância para o estabelecimento dos principais parâmetros do processo de catálise e nos cálculos de eficiência catalítica descritos a seguir.

TABELA 7 - QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NA AMOSTRA DOS CZCom

Metal Analisado	Quantidade (%)
Zn	99,4 ± 0,13
As	<0,05
Ba	<0,04
Cd	<0,04
Co	<0,04
Cr	<0,04
Cu	<0,04
Mn	<0,04
Ni	<0,04
Pb	<0,04
Sr	<0,04
V	<0,04
Y	<0,04

4.4 Testes de atividade catalítica

4.4.1 Ensaios de atividade dos hidroxissais em sistema sob refluxo

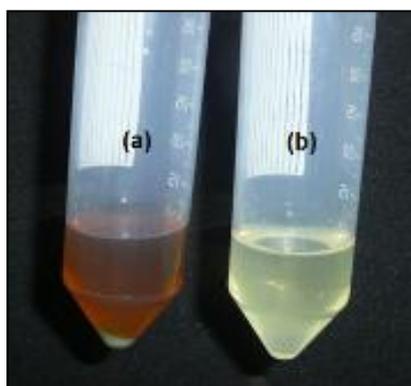
Inicialmente, os testes foram realizados com etanol anidro em sistema sob refluxo, com razão molar etanol:óleo de soja (RM_O) de 29:1, 75 °C e 6 % de catalisador (% CAT) em relação à massa de óleo por 3 h de reação. Estas condições experimentais foram utilizadas para as reações com o HNZn, o HNCu e o HCIZn. A escolha destes parâmetros se deve ao fato de que o hidroxinitrato de zinco (Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O) já foi utilizado nestas mesmas condições para a metanólise da triacetina e do óleo de mamona em sistema sob refluxo, tendo sido obtidos rendimentos da ordem de 48,7 e 21,1 %, respectivamente (ZIEBA *et al.*, 2010).

Mesmo que o metanol apresente uma reatividade maior que a do etanol para reações de alcoólise e outro material graxo tenha sido utilizado por Zieba e colaboradores (2010), os parâmetros similares foram empregados para verificar se os sólidos apresentavam alguma atividade catalítica mensurável na etanólise do óleo de soja. Após as reações, não foi possível

verificar a formação da fase glicérica com nenhum dos sólidos testados. Além disso, os produtos de reação foram analisados por CCD e não foi constatado nenhum traço de conversão parcial em ésteres nestas condições experimentais. O metanol é um nucleófilo mais fraco que o etanol, já que este último é favorecido pelo efeito indutivo proporcionado por sua maior cadeia carbônica, porém, a maior hidrofiliabilidade do etanol e sua consequente solvatação faz com que esta maior reatividade não se pronuncie, fazendo com que o metanol menos solvatado seja mais efetivo em processos de alcoólise ou esterificação de materiais graxos para a produção de ésteres graxos (CAREY e SUNDBERG, 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

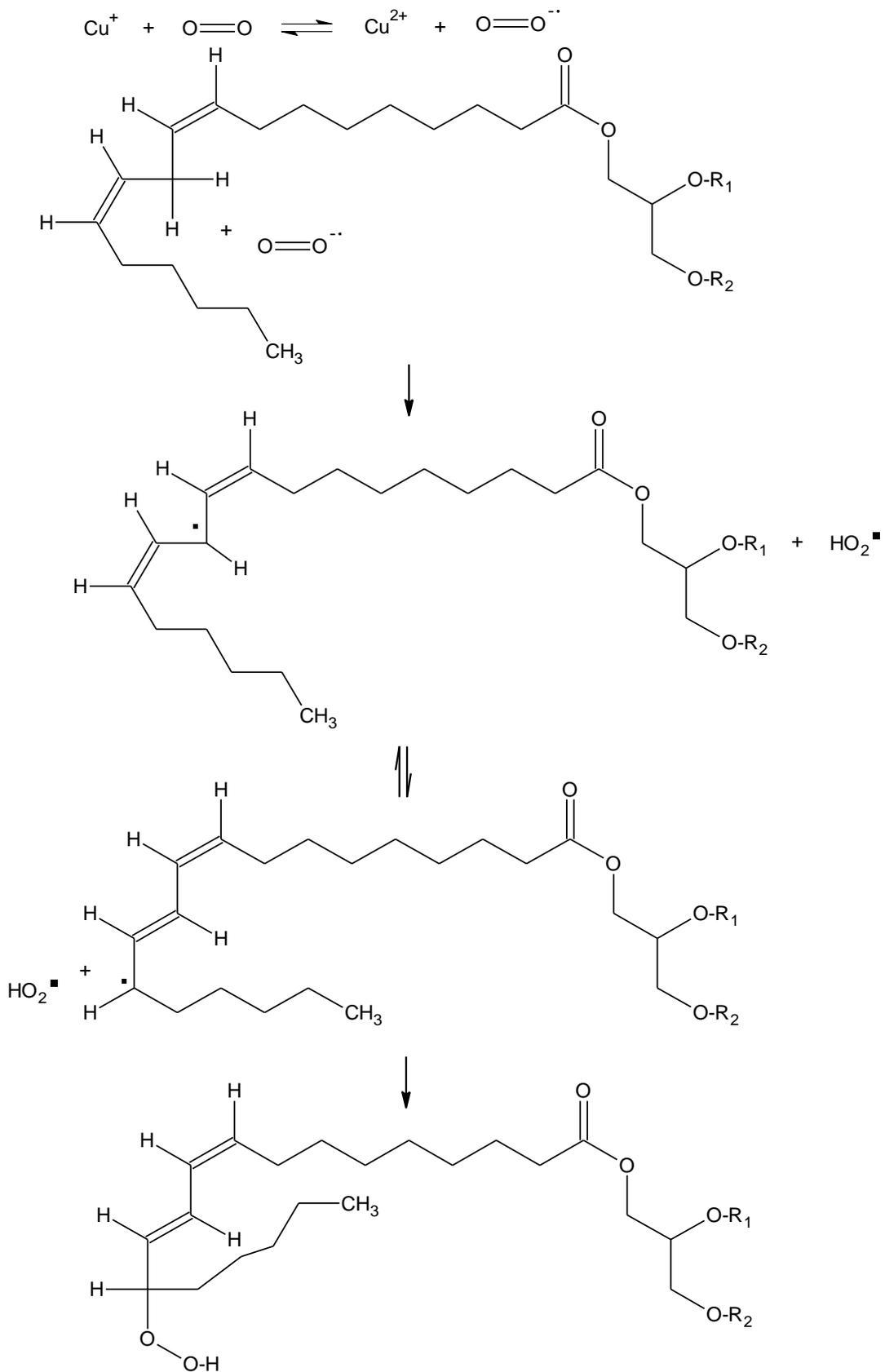
Ao se utilizar o HNCu e separar o sólido por centrifugação, os produtos de reação foram rotaevaporados para eliminação do excesso de etanol e analisados por CCD, a qual demonstrou que o óleo também não tinha sido transesterificado. Porém, o mesmo apresentou-se com uma coloração escura, provavelmente resultante de um processo oxidativo, conforme pode ser visualizado na Figura 26.

FIGURA 26 - IMAGENS DO (a) ÓLEO DE SOJA APÓS REAÇÃO COM O HNCu E DO (b) ÓLEO DE SOJA *IN NATURA*



O óleo de soja é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados como o linoleico (53 %), oleico (23 %) e o linolênico (8 %), os quais podem ser oxidados a hidroperóxidos e seus derivados via radicais livres. Uma proposta de mecanismo para a oxidação do óleo de soja na presença de íons cobre pode ser exemplificada com o éster de ácido linoleico (Figura 27).

FIGURA 27 - PROPOSTA DE MECANISMO DA OXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DE ÁCIDO LINOLEICO CATALISADA POR ÍONS COBRE +1 (CAREY e SUNDBERG, 2007, SOLOMONS e FRYHLE, 2009)



O HNCu sintetizado possivelmente apresentava Cu^{+1} em sua composição, o qual foi responsável por iniciar a reação radicalar pela doação de um elétron ao oxigênio molecular com a formação de um ânion radicalar superóxido (O_2^-), o qual abstrai os átomos de H do grupo CH_2 , entre as 2 ligações duplas do éster de ácido linoleico ou os hidrogênios dos carbonos adjacentes à ligação dupla do ácido oleico, cujo radical formado pode ser estabilizado pelos elétrons das ligações duplas vizinhas (CAREY e SUNDBERG, 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Assim são formados novos radicais diretamente na molécula do ácido graxo, que é um híbrido de ressonância, e a espécie radicalar HO_2 . Estas duas moléculas formadas interagem dando origem a um hidroperóxido, o qual também por via radicalar pode se decompor em aldeídos, álcoois ou hidrocarbonetos (FRANKEL, 1980; CAREY e SUNDBERG, 2007, SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Por outro lado, oxidação do óleo não foi verificada ao serem utilizados os HNZn e HClZn, possivelmente porque o potencial de oxidação do Zn^{+2} para doar 1 elétron é menor que o do Cu^{+2} , reflexo de suas configurações eletrônicas que é de $[\text{Ar}] 3d^{10}$ para o Zn^{+2} e de $[\text{Ar}] 3d^9$ para o Cu^{+2} , resultando em uma terceira energia de ionização para o Zn^{+2} de $3833 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que para o Cu^{+2} o valor é de $3555 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (RUSSEL, 1994).

Após as reações, os sólidos foram recuperados e lavados por 3 vezes com uma solução de etanol anidro:hexano 1:1 (v/v), secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e analisados por DRX e IVTF. Os difratogramas de raios X e espectros de IVTF obtidos apresentaram o mesmo perfil dos sólidos de origem (Figuras 15 a 21), indicando com isso que não houve nenhuma mudança estrutural perceptível nos materiais lamelares utilizados.

4.4.2 Testes de atividade catalítica em reator de vidro pressurizado

Os testes foram realizados conforme descrito em 3.2.6.2., com os ensaios revelando que, independentemente do sólido utilizado, a conversão observada na sua presença foi igual à conversão térmica. Portanto, com base nestes resultados, partiu-se para os testes em reator de aço inox utilizando temperaturas mais elevadas, já que no reator de vidro, devido a questões de segurança, a condição máxima de trabalho foi de $97,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta decisão foi tomada, já que vários estudos demonstraram que a temperatura é uma das variáveis mais significativas do processo de produção de ésteres usando catálise heterogênea, o que se confirmou com a análise dos

resultados do planejamento fatorial (Tabela 10, Figuras 31 a 33) (CORDEIRO, 2008; LISBOA *et al.*, 2011 e 2012; SILVA *et al.*, 2013).

4.4.3 Testes de atividade catalítica em reator de aço inox

4.4.3.1 Ensaio com os hidroxissais

Nos testes em reator de aço inox, optou-se pela utilização do óleo de palma em detrimento ao óleo de soja, devido ao seu maior teor em ácidos graxos saturados, que o torna menos suscetível a eventuais oxidações térmicas ou químicas que são potencializadas no sistema que opera em condições mais drásticas de temperatura e pressão. A Tabela 8 mostra os testes realizados com os 3 hidroxissais.

TABELA 8 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE PALMA REFINADO COM HNZn, HNCu e o HClZn

Experimento	Temperatura (°C)	RM _o (EtOH:Óleo)	Cat (%)	Tempo (h)	Conversão (%)
1	120	29:1	5	2	62,3
2	160	29:1	3	2	79,7
3	160	48:1	5	2	82,3

Os produtos de todas as reações foram analisados por cromatografia de permeação em gel e, independentemente do hidroxissal utilizado, foram observados valores médios de conversão do óleo de palma em ésteres etílicos entre 65,2 e 82,3 %, nas temperaturas de 120 e 160 °C, respectivamente. Porém, os produtos obtidos em todos os experimentos com HNZn e HNCu apresentaram um aspecto escuro, como pode ser observado na Figura 28.

FIGURA 28 - ÓLEO REFINADO DE PALMA (ESQUERDA), ÉSTERES ETÍLICOS DE PALMA OBTIDOS COM ALCÓXIDO DE SÓDIO (MEIO) E PRODUTO TÍPICO DA REAÇÃO DA ALCOÓLISE COM OS HIDROXINITRATOS (DIREITA)



A decomposição do hidroxissal até ZnO pode ser observada em suas curvas de análise térmica (Figura 17). Até 200 °C, ocorre a perda das moléculas de água, levando à formação da espécie $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ que, próximo de 300 °C, se decompõe conforme reação abaixo:



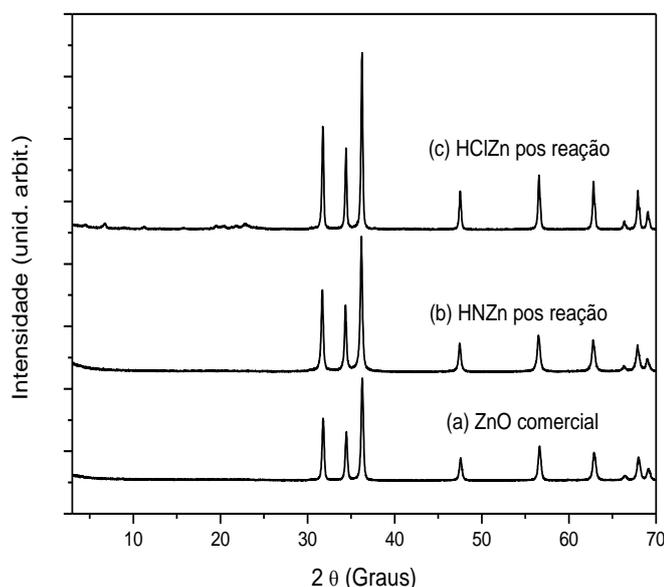
A reação sugere a liberação de HNO_3 em temperaturas mais elevada que as utilizadas nos experimentos, seja sob refluxo ou em sistema pressurizado. Porém, na análise não é considerado o ambiente químico proporcionado pela presença do etanol, do óleo de palma, mono e diacilgliceróis, dos ésteres e do glicerol que vão se formando ao longo da reação, os quais possivelmente fazem com que esta decomposição ocorra em temperaturas mais baixas, com a liberação de HNO_3 que catalisou a reação de alcoólise e resultou na formação dos ésteres com uma cor escura.

Conforme as condições descritas na Tabela 8, os experimentos foram realizados com 3 e 5 % de HNO_3 em relação a massa óleo, a partir dos quais foram gerados no meio de reação 0,0028 mols de HNO_3 (0,8928 % em relação a massa de óleo) ou 0,0047 mols (1,4773 % m/m), respectivamente, já sendo consideradas nestes cálculos o grau de hidratação do sólido verificado por análise térmica (Figura 17). Goff e colaboradores (2004) utilizaram HNO_3 na metanólise do óleo de soja refinado, empregando concentrações de HNO_3 de 0,1 e 1 % (m/m), 100 ou 120 °C,

com RM_{O} de 9:1 por até 24 h. Porém, mesmo em condições experimentais distintas e com outro material graxo, estes autores também relataram a obtenção de ésteres totalmente escurecidos, possivelmente análogos aos observados na Figura 28; no entanto, nada é relatado pelos mesmos em relação à natureza química destes compostos.

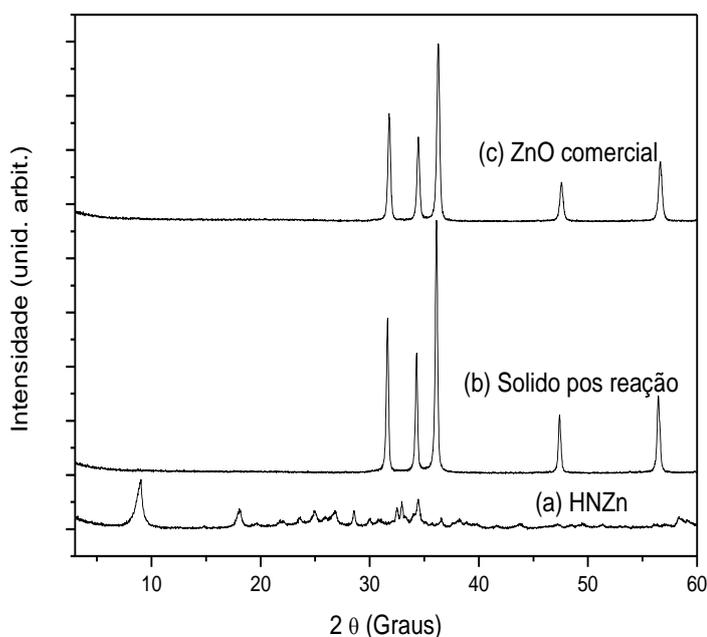
Nguyen (2008) da Dover Chemical Company, patenteou um processo de síntese de ésteres etílicos nitrados a partir da alcoólise de óleos vegetais ou da esterificação de ácidos graxos via catálise com HNO_3 , para utilização destes como aditivos para evitar a fricção metálica durante o funcionamento de motores. Por se tratar de uma patente, apenas questões gerais são fornecidas, como a utilização de álcoois monohidroxilados de cadeia curta como o etanol, óleos vegetais variados (óleos de soja, palma, canola e etc) e ácidos graxos puros (oleico, esteárico, palmítico e etc) ou suas misturas em amostras de *tall oil* ou borras de refino. Além de evidenciar a obtenção dos ésteres etílicos nitrados, estes autores também relatam que o produto é um líquido escuro, muito diferente do aspecto inicial do material graxo. Estes dados reforçam que nos ensaios de transesterificação etílica do óleo de palma empregando $HNZn$, após a geração de HNO_3 no meio, os mesmos ésteres etílicos nitrados possam ter sido obtidos. Após as reações, os sólidos residuais de $HNZn$ ou $HNCu$ foram caracterizados por DRX (Figura 29) e em ambos os casos pode ser observada a ocorrência de mudanças estruturais que levaram à formação de ZnO (Figura 29a).

FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a) ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL E DE (b) $HNZn$ e (c) $HClZn$ APÓS AS REAÇÕES



Para verificar se a transformação dos hidroxissais a óxido de zinco ocorria somente na presença do óleo de palma e etanol, ou se este seria um evento que poderia também ocorrer somente na presença de etanol anidro e temperatura, um experimento foi realizado com o HNZn nas condições de RM_{O} 48:1, 160 °C e 5 % de HNZn por 2 h, porém, omitindo-se o óleo de palma do meio de reação. Ao final da reação, verificou-se que o pH do meio estava em 5 e as paredes do reator de aço inox visualmente oxidadas, indicando um ataque de ácido nítrico, já que este é o único ácido que pode ser formado a partir do HNZn. O sólido resultante deste processo foi recuperado, seco em estufa a 50 °C por 48 h e novamente analisado por DRX (Figura 30).

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (a) HNZn; (b) HNZn APÓS A REAÇÃO e (c) DO ZnO P.A.



A análise por DRX revelou que o HNZn foi totalmente transformado em ZnO a 160 °C, mesmo que somente na presença de etanol anidro. Segundo Zieba *et al.* (2010), que utilizaram o HNZn na metanólise da triacetina e do óleo de mamona, a estrutura e morfologia do HNZn é muito sensível ao tratamento térmico e, em temperaturas superiores a 140 °C, ocorrem mudanças estruturais que podem levar ao colapso da estrutura lamelar. Assim, como confirmado nos experimentos realizados, esta desestruturação pode levar à formação de ZnO e de HNO_3 “*in situ*”.

Estas observações reforçam a necessidade da avaliação da real natureza da atividade

catalítica ao se testar sólidos como possíveis catalisadores, evitando o erro de se atribuir os resultados obtidos a um processo catalítico heterogêneo, quando na verdade as conversões se deram devido a espécies homogêneas que poderiam ser diretamente adicionadas ao meio de reação (SILVA *et al.*, 2012).

4.4.3.2 Ensaios preliminares com ácido palmítico e os AGP

Paralelamente aos ensaios de alcoólise descritos acima, nos quais foi constatado que os hidroxissais lamelares testados não apresentam atividade catalítica mensurável na transesterificação etílica do óleo de soja em sistema sob refluxo e que, estes na alcoólise do óleo de palma em sistema pressurizado, colapsam sua estrutura lamelar com a formação de ácido mineral no meio de reação, testes de esterificação etílica de ácidos graxos de palma com carboxilatos de zinco foram realizados.

A escolha desta classe de catalisador se deve a sua atividade na esterificação metílica de ácidos graxos por vários ciclos de reação, conforme já relatado por outros autores (CORDEIRO *et al.*, 2008; LISBOA *et al.*, 2011 e 2012; REINOSO *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013). No entanto, vale ressaltar que nenhum estudo sistemático para a esterificação etílica de misturas de ácidos graxos livres havia sido realizado até o momento.

Inicialmente, ensaios de acompanhamento da produção de ésteres ao longo do tempo foram realizados com ácido palmítico puro (AP) e os AGP sob RM_{AG} 12:1 com etanol anidro, 140 °C e 6 % de CZCom, para avaliação da eficiência deste sistema frente a um componente puro e majoritário da composição química dos AGP (Tabela 5). Estas condições experimentais foram baseadas nos trabalhos citados acima, as quais foram as únicas referências disponíveis no mesmo tema, mesmo que para processos metílicos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata nos intervalos de 2, 4, 6 e 8 h, conforme descrito na Tabela 9.

Os resultados indicam que, para os intervalos iniciais de 2 e 4 h de reação, taxas de conversão mais elevadas foram obtidas com os AGP (61,6 e 86,8 %) em comparação ao uso de AP (53,8 e 81,1 %), o que pode ser explicado pela presença nos AGP de ácidos graxos de menor cadeia carbônica (caprílico C 8:0, láurico C 12:0 e mirístico C 14:0), que favorecem o processo de catálise (LIU *et al.*, 2006a).

TABELA 9 - ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CZCom NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO PALMÍTICO (AP) OU DOS ÁCIDOS GRAXOS DE PALMA (AGP) COM ETANOL ANIDRO SOB RM_{AG} 12:1, 6 % DE CZCom A 140 °C

Tempo (h)	Acidez AP*	Conversão AP (%)	Acidez AGP	Conversão AGP (%)
2	46,2 ± 1,0	53,8 ± 1,0	36,5 ± 0,1	61,6 ± 0,1
4	18,9 ± 1,9	81,1 ± 1,9	12,5 ± 1,8	86,8 ± 1,8
6	6,5 ± 0,8	93,5 ± 0,8	6,7 ± 0,7	92,9 ± 0,7
8	4,6 ± 0,5	95,4 ± 0,5	7,0 ± 0,4	92,6 ± 0,4

* g de ácidos graxos por 100 g de amostra, com a análise sendo realizada com o produto de reação após a eliminação por evaporação a pressão reduzida do etanol utilizado como agente de esterificação e da água formada no meio de reação.

A influência dos efeitos estéricos e eletrônicos sobre a reatividade de ácidos carboxílicos pode ser verificada pelas equações de Hammett em sistemas aromáticos ou de Taft em sistemas alifáticos (LIU *et al.*, 2006a). Segundo estes modelos, os dois componentes que devem ser considerados para avaliação da relação entre a reatividade e o tamanho da cadeia carbônica são os efeitos indutivos e estéricos. O efeito indutivo aumenta com o crescimento da cadeia carbônica, porém, a contribuição deste efeito diminui gradativamente na medida em que a cadeia carbônica aumenta, sendo efetivo somente até carbonos secundários, a partir dos quais se torna pouco pronunciado devido ao afastamento em relação ao grupo mais eletronegativo da molécula (CAREY e SUNDBERG, 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Como os AGP utilizados possuem ácidos graxos com 8 a 20 átomos (Tabela 5), a contribuição do fator eletrônico pode ser desconsiderada.

Já o fator estérico pode ser considerado como decisivo na reatividade de ácidos graxos para a síntese de ésteres utilizando catálise heterogênea ou homogênea (LIU *et al.*, 2006a; SMITH; MARTH, 2007). Isto se deve ao fato de que maiores cadeias carbônicas (ou moléculas mais volumosas) apresentam mais impedimento estérico, ocasionando uma maior dificuldade para o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio alcoólico ao grupo carbonila do ácido graxo (Figura 9) (LIU *et al.*, 2006a; CAREY e SUNDBERG, 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

Além disso, os resultados mais satisfatórios com os AGP indicaram que não seriam necessários estudos de pré-otimização para o ácido palmítico, antes de serem realizados os experimentos com a matéria-prima mais complexa (AGP). As condições experimentais inicialmente empregadas foram as mesmas posteriormente utilizadas como ponto central do planejamento experimental com os AGP. Os ensaios nestas condições permitiu a constatação de que uma condição de equilíbrio foi atingida com 6 h de reação, período a partir do qual não seria possível a avaliação da influência das variáveis sobre a taxa de conversão em ésteres. Porém, em 4 h de reação, o sistema ainda se encontrava fora do intervalo de equilíbrio e, por este motivo, este foi o tempo utilizado nos ensaios subsequentes.

4.4.3.3. Pré-otimização por planejamento fatorial (PF) com CZCom e os AGP

Os resultados de conversão dos AGP com etanol anidro, obtidos a partir dos experimentos do planejamento fatorial, encontram-se descritos na Tabela 10. A taxa de conversão em ésteres etílicos foi avaliada pela redução no teor de acidez por cromatografia de fase gasosa (CG), sendo que os resultados apresentaram um erro médio de 1,35 % entre ambas as técnicas. A avaliação estatística dos resultados foi realizada com base na conversão obtida por CG porque, após os ensaios de otimização, os ésteres etílicos terão que ser analisados em relação ao seu enquadramento na Resolução ANP n° 14/2012.

A análise dos resultados da Tabela 10 revela que a triplicata do ponto central apresentou um desvio padrão de 1,27 % para um valor médio de conversão de 83,6 %, indicando uma boa repetibilidade dos dados obtidos experimentalmente.

O efeito da razão molar etanol anidro:ácidos graxos (RM_{AG}), do percentual de EZCom em relação à massa de ácidos graxos e da temperatura de reação foram avaliados em dois níveis, empregando um intervalo de confiança de 95 %. A temperatura exerceu o efeito positivo mais pronunciado sobre a taxa de conversão (34,36 p.p.), como pode ser observado nos experimentos C1, C2, C9 e C11 da Tabela 10. A porcentagem de catalisador também apresentou um efeito positivo importante sobre a taxa de conversão (14,55 p.p.), porém, mais modesto que o efeito térmico, como pode ser observado nos experimentos C1, C3, C4 e C9.

TABELA 10 - RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL EMPREGADO PARA INVESTIGAR A CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS DOS AGP, BASEADA NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS CZCom

Exp.	RM _{AG} ^a	CAT ^b (%)	T (°C) ^c	Acidez (%) ^d	Conversão		
					por Acidez (%)	por CG (%)	Diferença (p.p.)
C1	6:1 (-1) ^e	2 (-1)	120 (-1)	59,9	36,9	35,6	1,3
C2	6:1 (-1)	2 (-1)	160 (+1)	10,1	89,4	88,1	1,3
C3	6:1 (-1)	10 (+1)	120 (-1)	36,1	62,0	63,4	1,4
C4	18:1 (+1)	2 (-1)	120 (-1)	67,6	28,8	26,3	2,5
C5	12:1 (0)	6(0)	140 (0)	13,9	85,4	85,6	0,2
C6	12:1 (0)	6(0)	140 (0)	14,9	84,3	82,1	2,2
C7	12:1 (0)	6(0)	140 (0)	13,8	85,5	83,1	2,4
C8	18:1 (+1)	2 (-1)	160 (+1)	14,3	84,9	86,2	1,3
C9	18:1 (+1)	10 (+1)	120 (-1)	39,0	58,9	60,4	1,5
C10	6:1 (-1)	10 (+1)	160 (+1)	5,6	94,1	94,8	0,7
C11	18:1 (+1)	10 (+1)	160 (+1)	5,8	93,9	91,8	2,1

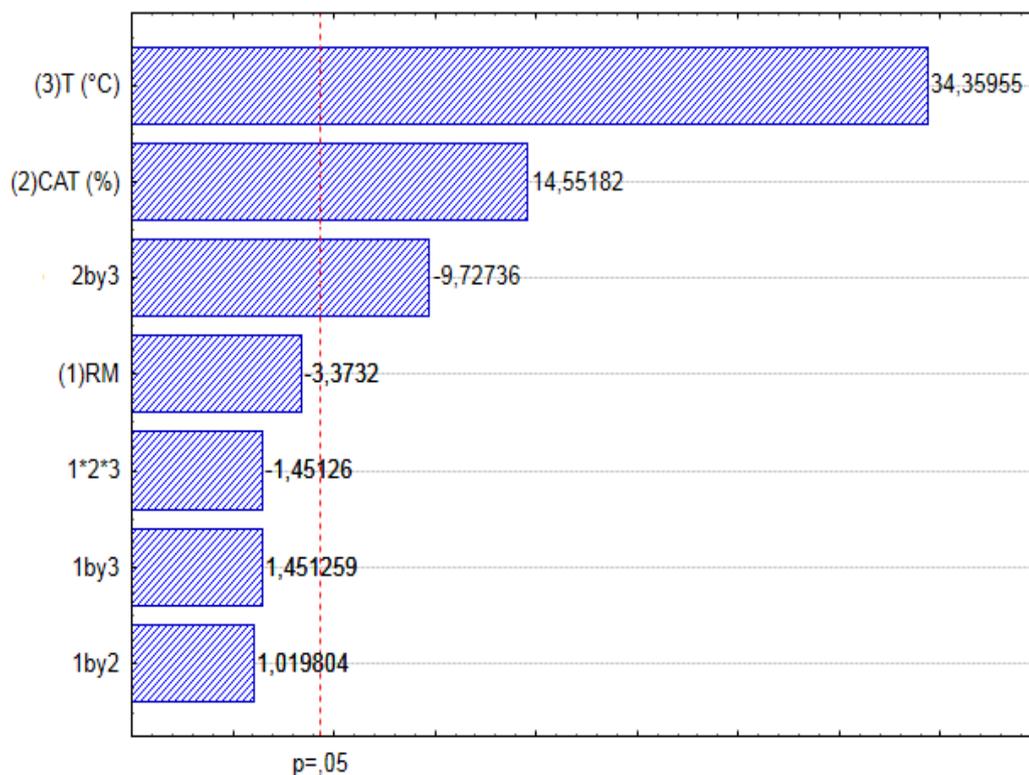
^{a,b,c} Razão molar etanol anidro:ácidos graxos, percentual de catalisador (%) em relação à massa de ácidos graxos e temperatura da reação, respectivamente;

^d Acidez da amostra expressa em g de ácidos graxos por 100 gramas de amostra;

^e Códigos utilizados no planejamento fatorial: -1 para o limite inferior, +1 para o limite superior e 0 para o ponto central.

Já a RM_{AG}, ao contrário das outras duas variáveis, apresentou um efeito negativo de -3,37 p.p. sobre os resultados de conversão, no entanto, sem significado estatístico. Em relação aos efeitos secundários ou terciários, apenas a interação entre a concentração de catalisador e a temperatura apresentou efeito negativo com significado estatístico de 9,73 p.p., demonstrando que temperaturas mais elevadas podem comprometer a taxa de conversão, bem como o reuso do catalisador sólido. As interações entre as variáveis são demonstradas na Figura 31.

FIGURA 31 - EFEITOS E INTERAÇÕES DA TEMPERATURA, RAZÃO MOLAR ETANOL ANIDRO:ÁCIDOS GRAXOS E PERCENTUAL DE CZCom SOBRE A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM ÉSTERES ETÍLICOS



Os resultados obtidos em relação aos requisitos da análise de variância (ANOVA) foram todos satisfatórios, apresentando uma elevada regressão linear (125,36), com pequena falta de ajuste (5,07), levando-se em consideração 95 % de confiança em relação aos valores tabelados de F de Fischer (156,64 frente 5,05) (TABELA 11). Os resultados também apresentaram uma variância máxima explicada superior a 99 % em relação aos valores obtidos experimentalmente, resultando em uma boa concordância dos resultados obtidos em relação aos estimados, conforme demonstram os dados da Figura 32.

A partir destas análises estatísticas foi possível a elaboração de uma superfície de resposta, que evidencia as tendências em relação a conversão em ésteres etílicos, em função das variáveis avaliadas nos experimentos: razão molar etanol:AGP, % de CZCom e temperatura de reação (Figura 33).

TABELA 11 – VALORES DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA OS RESULTADOS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA APRESENTADOS NA TABELA 10

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	F Tab.
Regressão	125,36	1	125,36	156,64	5,05
Resíduos	2,0	1	2,0		
Falta de Ajuste	5,07	1	5,07		
Erro Puro	3,25	1	3,25		
Total	135,68	4			
R² Explicado	0,9940		0,9940		
R² Explicável	0,9988		0,9988		

FIGURA 32 - CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS ESTIMADA (LINHA) COM BASE NAS TENDÊNCIAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS VERSUS A CONVERSÃO OBTIDA EXPERIMENTALMENTE (PONTOS)

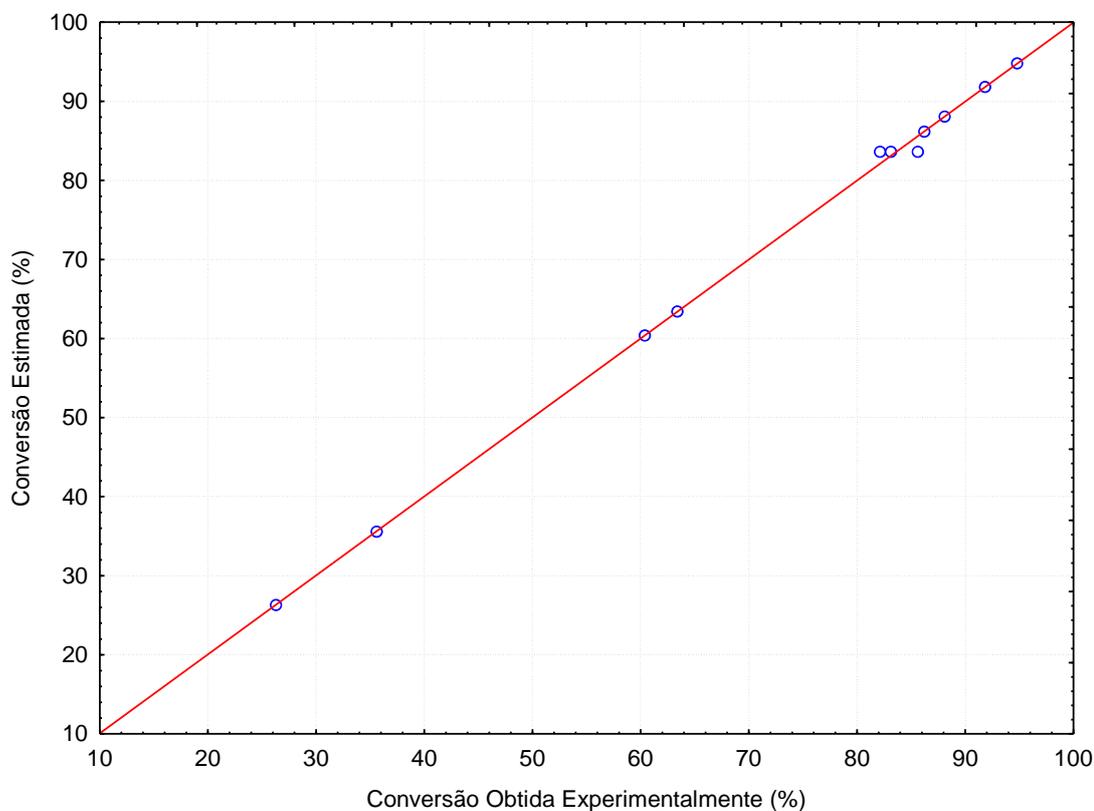
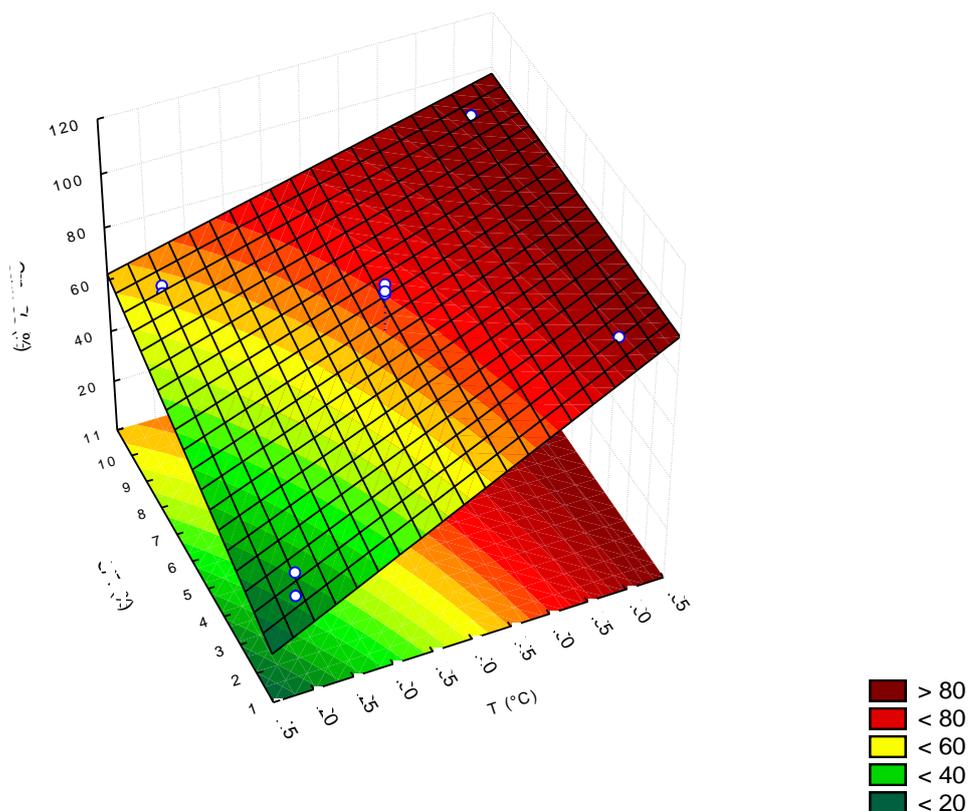


FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA RELATIVA À CONVERSÃO DE ETÍLICA DOS AGP



É possível verificar que as melhores taxas de conversão dos AGP em ésteres etílicos ocorreram com RM de 6:1 ou 18:1, 10 % CAT a 160 °C por 4 h (experimentos C10 e C11 da Tabela 10, com conversões de 94,80 e 91,77 %, respectivamente). A partir destes, a RM_{AG} de 6:1 foi escolhida por utilizar um menor volume de etanol. Assim, nestas condições, a conversão foi verificada em intervalos mais curtos, na presença e ausência de catalisador, para avaliar o ganho efetivo de conversão em relação à conversão térmica, cuja determinação é importante porque os ácidos graxos são ácidos de Brønsted e podem catalisar a reação (LIU *et al.*, 2006a; SILVA *et al.*, 2013). Além disso, com estes experimentos seria possível verificar se o tempo de 4 h, utilizado no desenvolvimento do planejamento fatorial e no qual foram identificadas as melhores condições experimentais em relação às variáveis analisadas, poderia ser reduzido sem prejuízo significativo das conversões obtidas até então (Tabela 12).

TABELA 12 – ACOMPANHAMENTO DO TEMPO DE REAÇÃO DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom NA MELHOR CONDIÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (RM_{AG} 6:1, 10 % CAT, 160 °C) E SEM CATALISADOR NAS MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS*

CAT	C0h	C1h	C2h	C3h	C4h	C5h	C6h	C7h	C8h
CZCom	20,9±1,9	52,3±0,5	79,5±0,6	95,1±0,1	95,6 ^a ±0,2	*	*	*	*
Sem CAT	*	34,8±0,4	46,8±0,3	57,8±0,3	66,5±0,5	72,4±0,6	77,4±0,1	79,8±0,3	81,2±0,7

* Experimentos não realizados.

^a O resultado obtido de 95,6 % é levemente diferente do valor de 94,80 % descrito na Tabela 10, por se tratarem de experimentos diferentes realizados nas mesmas condições experimentais, de modo a demonstrar a reprodutibilidade do processo.

A taxa de aquecimento de todos os experimentos realizados foi mantida em 3,9 °C min⁻¹ e o tempo zero (C0h) foi considerado como o necessário para aquecimento do sistema desde a temperatura ambiente até a de reação, sendo este de 35 ± 3 min. A conversão neste intervalo foi avaliada e correspondeu a apenas 20,9 ± 1,9 %. Tal avaliação foi importante porque, neste intervalo inicial, a reação apresenta uma velocidade maior devido ao favorecimento termodinâmico em direção aos produtos, já que estes estão em concentração muito inferior em relação aos reagentes. Por outro lado, tempos de aquecimento muito grandes podem comprometer a avaliação dos resultados, pois a reação pode ter ocorrido majoritariamente durante o aquecimento do sistema.

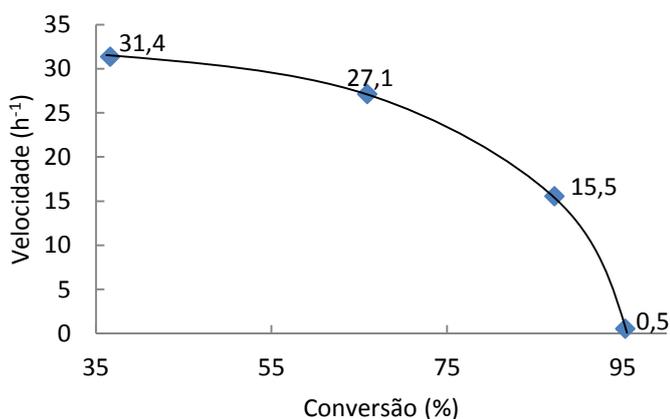
Após a realização dos experimentos mencionados acima e a verificação da influência das variáveis na formação dos ésteres, foi possível reduzir o tempo de reação de 4 para 3 h, mantendo-se a taxa de conversão em níveis superiores a 94 %. Verifica-se, também, que o desempenho catalítico propiciou um ganho médio de 29 p.p. sobre a conversão térmica em todos os tempos avaliados. Além disso, a presença de catalisador reduziu o tempo de reação em mais de 6 h, já que, em 8 h, a conversão térmica chegou a 81,2 %, enquanto a catalítica chegou a 95,1 % em apenas 3 h.

4.4.3.4. Obtenção da velocidade de reação por catálise heterogênea com os CZCom

A velocidade média da reação, no ponto de melhor conversão do planejamento fatorial (RM_{AG} de 6:1 e 10 % CZCom a 160 °C), foi calculada utilizando a conversão média (\bar{x}) por

unidade de tempo (t) para cada intervalo considerado (de t = 0 h a t = 1 h; de t = 1 h a t = 2 h; etc.). Portanto, cada velocidade média pode ser definida pela expressão $\Delta x/\Delta t$, que é a velocidade de reação instantânea correspondente à conversão média de cada intervalo de tempo (Figura 34).

FIGURA 34 - VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DOS ÉSTERES NA PRESENÇA DE CZCom



A velocidade da reação decresceu gradativamente ao longo do tempo, chegando a um valor baixo ao se aproximar de 95 % de conversão, sendo esta condição possivelmente próxima ao estado de equilíbrio nestas condições experimentais. Portanto, tempos de reação superiores a 3 h não seriam justificáveis porque, a partir daí, o incremento na velocidade da reação é baixo. Os resultados obtidos se justificam porque, no início da reação, existe muito reagente e pouco produto e, na medida que estes são formados, a condição de equilíbrio vai se aproximando, com conseqüente queda na velocidade de conversão em ésteres etílicos.

Da mesma forma, pode ser calculada a velocidade de reação não catalítica nas mesmas condições de reação, conforme descrito na Figura 35. Observe-se que a velocidade da reação não catalítica é pelo menos 1/3 da reação catalítica, reforçando o papel fundamental dos CZCom sobre a taxa de conversão pelo elevado incremento obtido na velocidade de formação dos produtos.

Para a velocidade da reação na ausência do catalisador, pode-se afirmar que, para cada valor de conversão observado, a velocidade com catalisador é a subtração da velocidade de reação sem catalisador daquela associada à presença de catalisador, a qual pode ser denominada como a velocidade de reação atribuída à contribuição catalítica dos CZCom.

Assim, é possível verificar que a presença de catalisador praticamente triplicou a velocidade, demonstrando que a conversão térmica levaria pelo menos o triplo de tempo para atingir a mesma taxa de conversão em ésteres etílicos. Além disso, a contribuição do catalisador no aumento da velocidade da reação se manteve praticamente constante até 87 % de conversão, quando esta começou a se reduzir (Figura 36). Estes valores são muito satisfatórios e demonstram o papel fundamental do catalisador no aumento da eficiência do processo, com uma contribuição efetiva e constante até uma elevada taxa de formação dos produtos.

FIGURA 35 - VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DOS ÉSTERES NA AUSÊNCIA DE CZCom

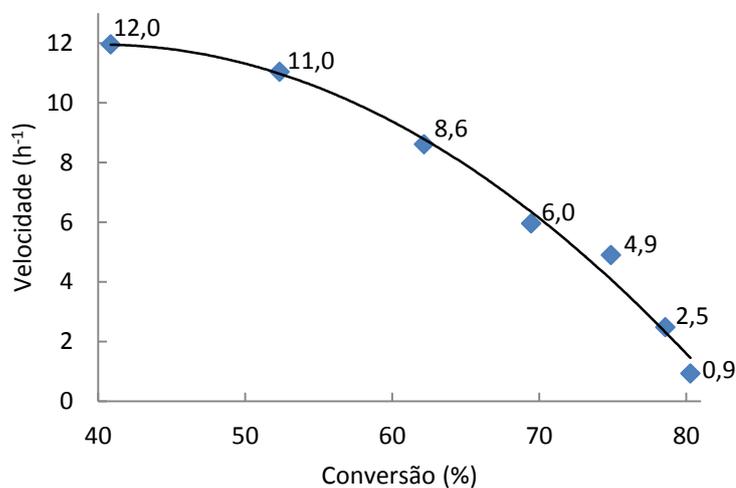
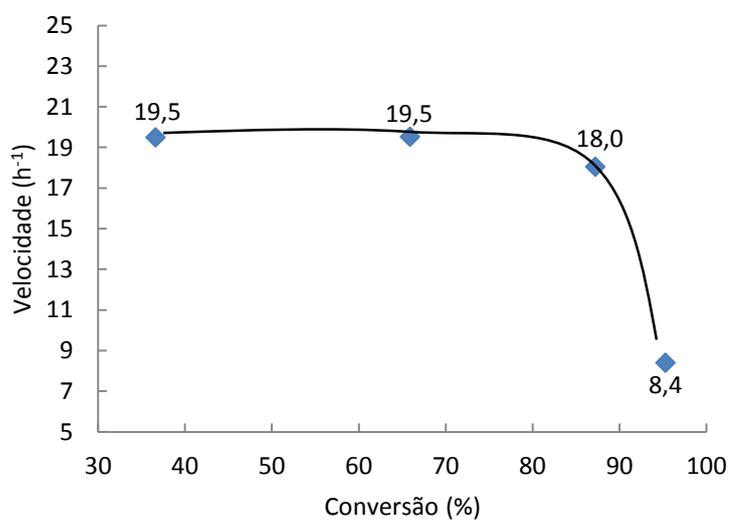


FIGURA 36 - VELOCIDADE RELATIVA À CONVERSÃO ATRIBUÍDA À CATÁLISE HETEROGÊNEA



4.4.3.5. Composição dos CZCom antes e depois da reação

Para avaliação da composição dos CZCom antes e depois da reação, o mesmo foi hidrolisado em meio ácido antes e depois de uma reação no melhor ponto do planejamento fatorial (RM 6:1, 10 % CAT a 160 °C por 3 h). Após aproximadamente 1 h do início do procedimento de hidrólise (Item 3.2.4.), o material sólido se dissolveu, indicando a formação de ácidos graxos cujos pontos de fusão geralmente estão abaixo de 70 °C (69,6 °C para o ácido esteárico e 63,5 °C para o palmítico), enquanto que os CZCom fundem em torno de 129 °C, conforme demonstrado nas curvas de análise térmica (Figura 23), muito acima da temperatura empregada na hidrólise (75 °C). Após esta verificação, o sistema foi mantido por mais 1 h para garantir que todo material fosse hidrolisado.

A composição dos produtos de hidrólise dos CZCom, antes e depois da reação (CZCom PR) na condição de maior conversão do planejamento fatorial, foi realizada pela transformação destes em ésteres metílicos com posterior análise por CG (vide itens 3.2.1.2.1. e 3.2.7.3.). É possível verificar que os CZCom consistem de uma mistura de carboxilatos de zinco com 51,08 % de estearato, 43,71 % de palmitato e 5,21 % de outros carboxilatos, confirmando a avaliação qualitativa realizada por DRX, já que os CZCom e o EZn apresentavam valores de espaçamento basais muito similares, indicando que os CZCom continham elevados teores de EZn em sua composição, além de serem constituídos por outras fases lamelares (Figuras 22 e 24).

O fato dos CZCom se apresentarem como uma mistura de carboxilatos não comprometeu a sua utilização como catalisador na esterificação de ácidos graxos, mesmo porque a composição química destes carboxilatos varia de acordo com a natureza da matéria graxa inicial (SILVA *et al.*, 2013). Além disso, em relação aos carboxilatos puros, os CZCom têm a vantagem de serem mais baratos (R\$ 4,00/Kg, podendo chegar a R\$ 2,80/Kg em quantidades superiores a 300 Kg) e amplamente disponíveis comercialmente. Além disso, como descrito anteriormente, o teor de zinco no material de partida foi quantificado por absorção atômica e serviu como parâmetro para avaliação da eficiência catalítica, indicando que independentemente da composição dos carboxilatos, deve ser mantido constante para que a mesma taxa de conversão seja obtida a partir de uma mesma matéria prima graxa nas mesmas condições experimentais.

Conforme observado em outros sistemas reacionais, a composição em ânions de ácidos graxos dos CZCom sofreu alterações após ter sido utilizado em pelo menos um ciclo de reação (CZCom PR), principalmente em relação ao ácido palmítico, que passou de mais de 44 % no

material de origem para 73 % da composição química dos CZCom PR (SILVA *et al.*, 2013). Esta tendência também ocorreu com o ácido esteárico, cuja contribuição aumentou de 5 para 14 % nos CZCom PR, quantidades que permaneceram constantes nos sólidos provenientes dos ensaios de reuso por pelo menos 4 ciclos sequenciais de reação. Já o ácido oleico, mesmo estando em concentração elevada no meio de reação (38,81 %), passou a compor apenas 6,97 % dos CZCom PR, provavelmente devido ao seu efeito sobre o processo de reestruturação dos sólidos. Neste sentido, a insaturação presente no ácido oleico gera uma aparente distorção que dificulta a sua alocação no espaço interlamelar, com conseqüente redução das forças de interação molecular quando comparado com ácidos graxos saturados como os ácidos palmítico e esteárico, cujas cadeias lineares proporcionam uma maior área de contato e um conseqüente aumento no ponto de fusão que naturalmente facilita o processo de solidificação (SILVA, 2009).

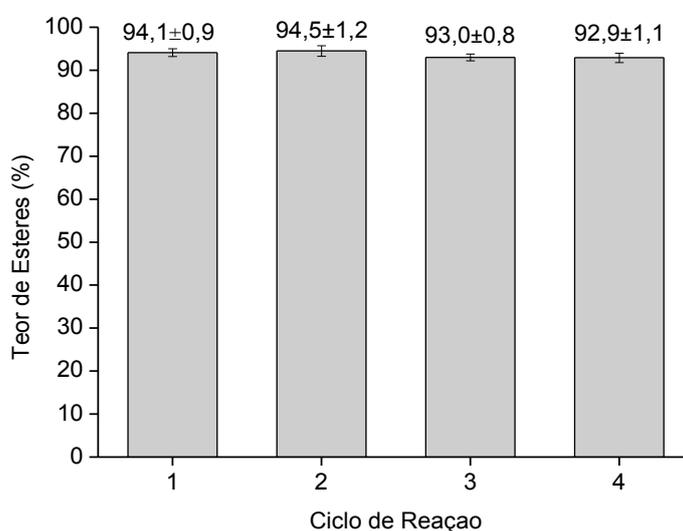
TABELA 13 - COMPOSIÇÃO DOS AGP E DOS CZCom ANTES E DEPOIS DE REAÇÃO, CONSIDERANDO OS ÁCIDOS GRAXOS COM CONCENTRAÇÃO MAIOR QUE 0,1 %

Ácido Graxo	Nome	AGP (%)	CZCom (%)	CZCom PR (%)
C 8:0	Caprílico	0,12 ± 0,02	-	-
C 12:0	Láurico	0,64 ± 0,01	-	0,42 ± 0,02
C 14:0	Mirístico	1,06 ± 0,02	2,50 ± 0,03	1,42 ± 0,03
C 16:0	Palmítico	44,38 ± 0,82	43,58 ± 0,77	72,90 ± 1,1
C 16:1	Palmitoleico	0,24 ± 0,01	-	-
C 18:0	Esteárico	4,91 ± 0,44	51,08 ± 0,92	14,17 ± 0,98
C 18:1	Oleico	38,79 ± 0,54	-	6,90 ± 0,23
C 18:2	Linoleico	8,29 ± 0,24	0,60 ± 0,01	1,41 ± 0,04
C 18:3	Linolênico	0,27 ± 0,02	-	-
C 20:0	Araquídico	0,39 ± 0,05	-	0,56 ± 0,03
C 20:1	Eicoseinóico	0,25 ± 0,04	-	-
Outros*	-	0,64 ± 0,07	2,11 ± 0,04	2,14 ± 0,01
Total	-	99,98	99,87	99,92

4.4.3.6. Reuso do catalisador

Os ensaios de reuso dos CZCom com os AGP foram realizados na melhor condição experimental do planejamento fatorial, empregando etanol anidro a uma RM_{AG} de 6:1 e 10 % CZCom a 160 °C por 3 h. A Figura 37 apresenta os resultados de quatro reações consecutivas, envolvendo, portanto, três ensaios de reuso.

FIGURA 37 - RESULTADOS DO REUSO DOS CZCom EM QUATRO CICLOS DE REAÇÃO SOB RM_{AG} de 6:1 E 10 % CZCom A 160 °C POR 3 h



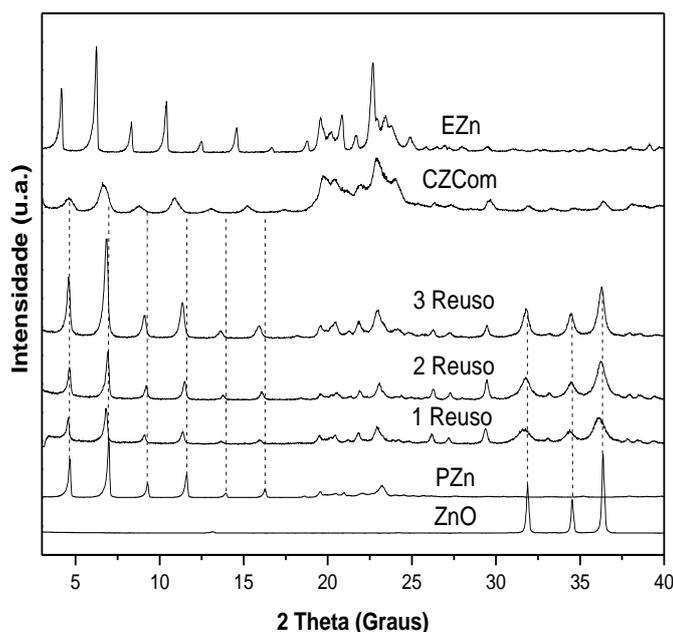
É possível verificar que os carboxilatos de zinco podem ser reutilizados com manutenção da atividade catalítica por vários ciclos de reação, com conversões em ésteres etílicos superiores a 92 %. Os valores obtidos também indicam que ciclos adicionais poderiam ter sido realizados sem a necessidade de reposição do teor de zinco ou dos ânions carboxilatos presentes nos CZCom, mesmo após sucessivas reações.

Após cada reação, os sólidos foram recuperados, lavados com solução de etanol anidro:hexano e analisados por DRX e EAA para verificar a manutenção da estrutura lamelar e também de seus respectivos teores em zinco (Figura 38).

Após ser utilizado na esterificação dos AGP, verifica-se que os picos basais coincidentes com o PZn foram acentuados na região de 5 a 16° de 2θ , indicando um aumento de seu teor. Este fato foi coerente com os dados de hidrólise dos CZCom utilizado em catálise, que passou a ser constituído de 73 % de palmitato de zinco, enquanto que o material

de origem tinha menos de 44 % em sua composição. A Figura 38 também permite observar que esta estrutura lamelar foi mantida por vários ciclos de reação sem qualquer alteração significativa. Porém, após o primeiro uso, é possível verificar uma decomposição parcial dos CZCom em ZnO, com o aparecimento de picos na região de 32 a 36° em 2θ . No entanto, a formação de ZnO não levou a uma redução significativa na atividade catalítica dos CZCom, como observado nos ensaios de reuso, indicando que a quantidade de ZnO formado é pequena em relação à massa total de CZCom.

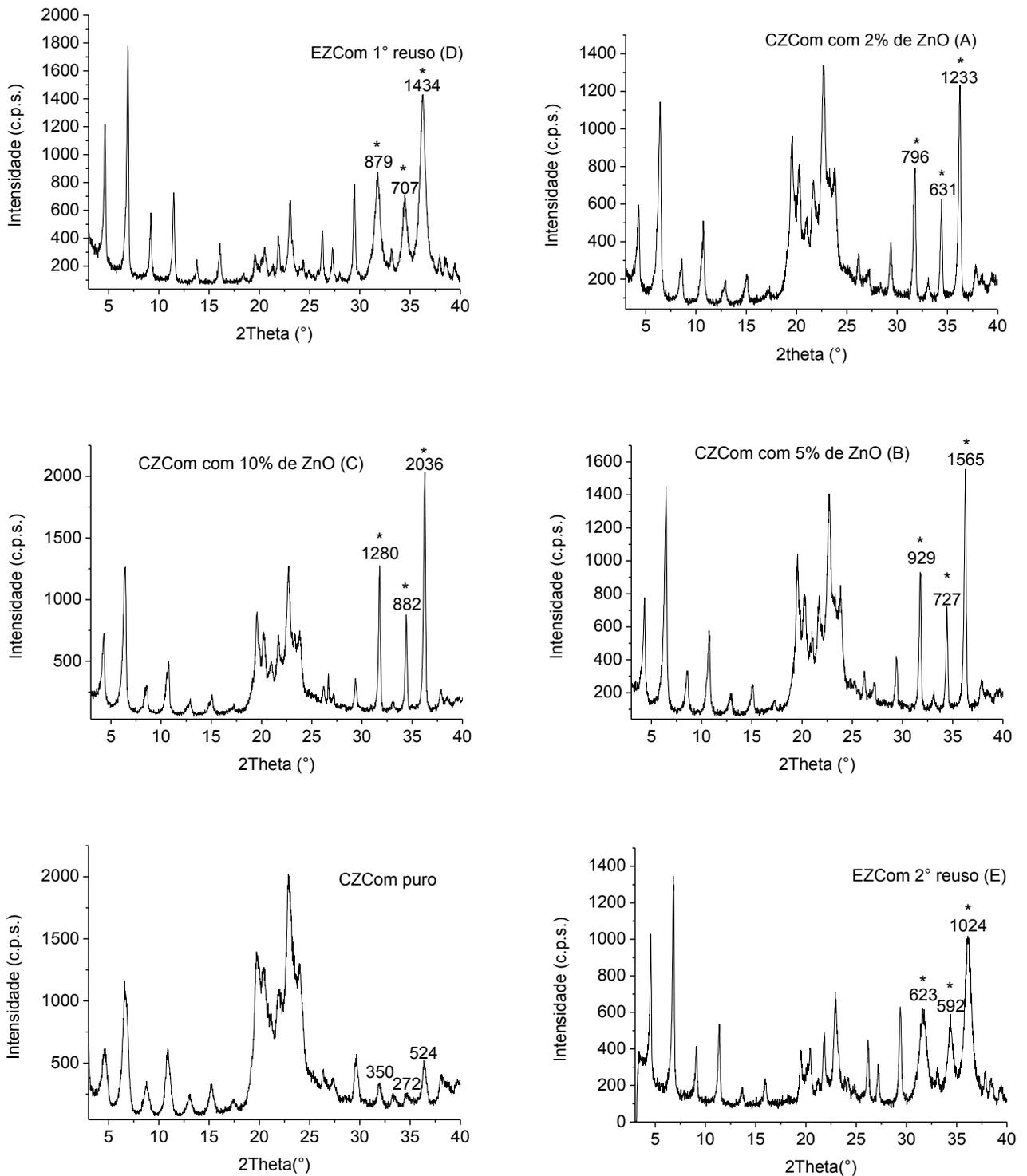
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE ZnO, PALMITATO DE ZINCO (PZn) E DO CATALISADOR APÓS O PRIMEIRO, SEGUNDO E TERCEIRO REUSO, ALÉM DOS CARBOXILATOS DE ZINCO QUE INICIARAM A REAÇÃO (CZCom) E DO ESTEARATO DE ZINCO (EZn) EMPREGADO COMO REFERÊNCIA



Em uma tentativa de estimar por difratometria de Raios X o teor de ZnO formado nos CZCom após as reações, diversas concentrações de ZnO (2, 5 e 10 %, m/m) foram adicionadas em amostras de CZCom puros. Os difratogramas demonstraram que os picos correspondentes ao óxido, sofreram aumentos gradativos em suas intensidades a medida que se aumentou o teor de óxido adicionado. Foi possível observar que os picos correspondentes ao ZnO em 31,9° com intensidades de 879 ou 623; em 34,5° com valores de 707 ou 592 e em 36,5° com 1434 ou 1024 c.p.s., correspondem aos valores aos observados para uma

concentração de ZnO entre 2 a 5 %, sendo esta a concentração estimado de óxido nos CZCom PR, conforme pode ser visualizado na Figura 39.

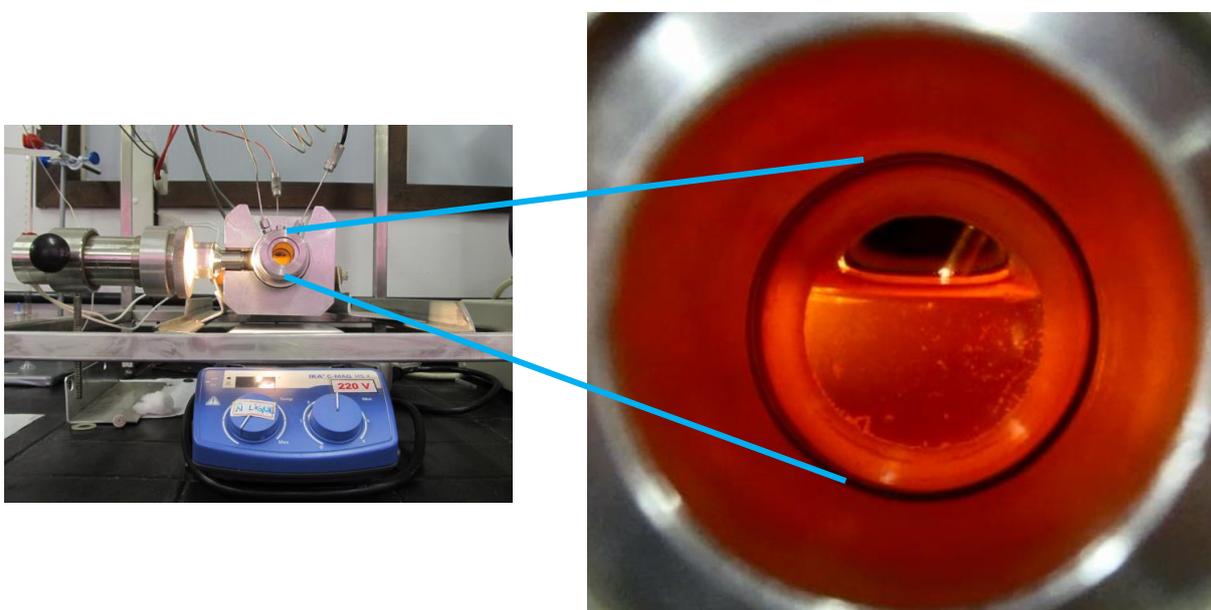
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ENSAIOS REALIZADOS NA TENTATIVA DE QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ZnO NO CATALISADOR, ANTES E APÓS USO



4.4.3.7. Avaliação do caráter heterogêneo/homogêneo da reação

Em condições experimentais semelhantes aos ensaios de reuso descritos acima, é possível verificar que a 150 °C existem partículas sólidas dispersas no meio de reação, que resultam em um meio turvo, como pode ser visualizado na Figura 40.

FIGURA 40 - PARTÍCULAS DE CZCom SUSPENSAS NO MEIO DE REAÇÃO SOB RM_{AG} DE 6:1 e 10 % CZCom a 160 °C



Este comportamento é corroborado pelo estudo realizado por Barman e Vasudevan (2006) para avaliação do ponto de fusão de materiais lamelares de zinco com cadeias carbônicas variando de 11, 13, 15 e 17 átomos. Estes autores verificaram que tais materiais possuem pontos de fusão em torno de 130 °C, a partir do qual aproximadamente 30 % da conformação da estrutura é perdida, permanecendo uma parcela desta na forma de pequenos “clusters” que serão responsáveis pela sua reestruturação após o resfriamento do sistema. Esta fusão parcial do material pode favorecer a exposição dos sítios catalíticos melhorando o processo de catálise e resultando em teores de ésteres etílicos consideráveis em condições experimentais não tão drásticas.

4.4.3.8. Efeito da água na esterificação dos AGP com os CZCom

O teor de umidade encontrado nos CZCom foi de 0,13 % (m/m) e, mesmo que este não interfira na síntese por ser muito pouco em relação ao volume de reação, sua determinação permite a correção da massa de metal adicionada ao meio de reação. A quantificação da umidade do etanol com reagente de Karl Fischer também serviu para a correção do volume de álcool adicionado, estabelecendo uma razão molar mais precisa em relação aos ácidos graxos. Desta maneira, o etanol “anidro” utilizado apresentou um teor de umidade de 0,1 % (v/v), enquanto os AGP apresentaram 0,07 % (v/v) de umidade. Estes valores, mesmo que baixos, permitem o controle de toda umidade adicionada ao meio, uma vez que se pretendia avaliar a influência do uso de etanol hidratado sobre a taxa de conversão.

O efeito da umidade sobre a taxa de conversão foi avaliado no ponto de melhor conversão do planejamento fatorial com teores de 4 % e 8 % em relação ao volume de etanol. Estes valores correspondem ao etanol 96 e 92, respectivamente, os quais apresentam um custo menor e maior disponibilidade comercial, principalmente sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais.

Os valores de umidade utilizados em relação ao volume de etanol, de 4 e 8 %, representam até 5,4 % (m/m) em relação aos ácidos graxos, indicando que as mesmas taxas de conversão poderiam ser obtidas partindo-se de materiais graxos com até 5,4 % de umidade e etanol anidro. Nas condições avaliadas, o aumento de água no processo foi acompanhado por uma redução na taxa de conversão em ésteres para todos os tempos de reação avaliados. Além disso, verifica-se que, ao se aumentar o teor de umidade, o valor de conversão próximo à condição de equilíbrio é reduzido significativamente, como observado nos tempos de 4 e 5 h de reação (Tabela 14).

Como descrito por Liu e colaboradores (2006b), a maioria dos trabalhos que consideram a influência da umidade sobre a taxa de conversão em ésteres graxos, se restringe a questões quantitativas em processos de catálise homogênea. A água presente no meio de reação pode prejudicar a formação dos ésteres pelo deslocamento do equilíbrio em favor dos reagentes e pela eventual hidrólise dos ésteres formados, gerando perdas de rendimento pela formação dos ácidos graxos livres e etanol que iniciaram o processo, fazendo com que o estado de equilíbrio do sistema seja deslocado (CAREY e SUNDBERG, 2007; SILVA *et al.*, 2009; SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Além disso, o processo de catálise utilizando os CZCom, também pode ser prejudicado pela interação do par de elétrons não ligados da água

com os íons Zn^{+2} em uma interação ácido-base de Lewis ou ainda pela solvatação da espécie catalítica, por meio da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios dos íons carboxilatos e de ligações de hidrogênio intermoleculares (NAMBA e DEGRÈVE, 2004; LIU *et al.*, 2006b; CAREY e SUNDBERG, 2007; SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

TABELA 14 - INFLUÊNCIA DA UMIDADE NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom NA MELHOR CONDIÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL (RM_{AG} 6:1, 10 % CAT a 160 °C) EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO

CAT	C1h	C2h	C3h	C4h	C5h
CZCom	52,3	79,5	95,0	95,6	*
CZCom 4 % ¹	46,6	74,1	86,1	90,0	91,1
CZCom 8 % ¹	44,5	63,1	76,7	84,7	85,7

* Reação não realizada.

¹ % volume/volume de água destilada em relação ao volume de etanol anidro.

4.4.3.9. Processo semi-contínuo com reação de esterificação em 2 etapas

A avaliação do teor de umidade do meio de reação permitiu verificar sua influência sobre a taxa de conversão e sugerir como a retirada da água do meio, por meio da reposição de etanol menos hidratado, favoreceria o deslocamento do equilíbrio em favor da produção dos ésteres etílicos, podendo inclusive propiciar uma redução significativa no tempo de reação (LIU *et al.*, 2006a; YAN *et al.*, 2009). Assim, na condição de RM_{AG} 6:1 e 10 % CAT a 160 °C, vários tempos totais de reação foram avaliados (entre 1 a 2 h) seguindo a estratégia de retirada do etanol do meio (e, portanto, da água nele contida) e sua reposição com etanol de menor grau de hidratação em diferentes intervalos (0,5 a 1 h). Os resultados obtidos são descritos na Tabela 15.

A realização da reação em suas etapas, associada à reposição do etanol, proporcionou um ganho significativo em relação à reação em uma etapa, com taxas de conversão superiores em até 38 p.p na reação em que utilizou etanol anidro no processo de reposição. No entanto, ganhos de 27 e 28 p.p. foram obtidos quando a reposição foi feita com etanol 96 e 92 %, respectivamente.

TABELA 15 - REAÇÕES EM DUAS ETAPAS COM 10 % DE CZCom a 160 °C, SOB RM_{AG} DE 6:1 NA PRIMEIRA ETAPA E DE 12:1 NA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO, COM A ADIÇÃO DE ÁLCOOL SENDO CORRIGIDA EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS

Etapas	Água ¹ (%)	Conversão ² (%)				
		30min	45min	1h	1h30min	2h
1	--	-	-	52,3	-	79,5
2	--	Rep. OH ¹	-	90,6	-	-
2	--	-	Rep. OH	-	93,8	-
2	--	-	-	Rep. OH	-	97,3
1	4	-	-	46,6	-	74,1
2	4	Rep. OH	-	74,3	-	-
2	4	-	Rep. OH	-	78,4	-
2	4	-	-	Rep. OH	-	88,7
1	8	-	-	44,5	-	63,1
2	8	Rep. OH	-	72,5	-	-
2	8	-	Rep. OH	-	74,8	-
2	8	-	-	Rep. OH	-	85,8

¹Rep. OH Percentual volumétrico de água destilada em relação ao volume de etanol anidro;

² Valores de conversão para experimentos em que o etanol foi retirado do meio de reação no tempo indicado e então repostado para dar continuidade à reação.

A melhor conversão de 97 % foi obtida com a reposição de etanol anidro em 1 h de reação, seguido de mais 1 h de reação para um total de 2 h de processo. Porém, para os tempos iniciais, o grau de hidratação do etanol não gerou diferenças muito elevadas entre os valores de conversão, que foram de 52,3 % ao se utilizar etanol anidro e de 46,6 e 44,5 % para etanol 96 % e etanol 92 %, respectivamente. No início de reação, o equilíbrio está deslocado em favor da formação dos produtos, pois nem água e nem ésteres ainda foram formados em quantidades apreciáveis. Desta forma, estes resultados sugerem que a reação deve ser iniciada com etanol hidratado e este deve ser repostado por etanol anidro para manter uma elevada taxa de conversão em ésteres etílicos.

Como os valores de conversão na primeira etapa (1 h) foram próximos, independentemente do teor de umidade inicial do etanol, foi possível obter um valor médio de

conversão de 47,8 %, indicando que o volume de etanol repostado para a segunda etapa representou uma RM_{AG} de etanol em relação aos AGP remanescentes de aproximadamente 12:1, com uma taxa de conversão final de até 97 %. Nas mesmas condições experimentais, uma nova reação foi realizada, mantendo-se na segunda etapa a relação molar etanol:ácidos de 6:1 em relação aos ácidos graxos não reagidos (aproximadamente 50 %); sendo assim, foi repostado aproximadamente a metade do volume inicial de etanol para manter esta relação, com o resultado final caindo para 92,2 % de conversão.

4.4.3.10. Eficiência catalítica

A eficiência catalítica dos carboxilatos de zinco foi calculada com base na conversão dos AGP em ésteres etílicos, considerando a concentração átomos de zinco e a quantidade de ésteres formados (Tabela 16).

Todas as reações foram catalíticas e apresentaram elevados valores de TON e TOF, com a formação de até 22 mols de ésteres etílicos por mol de catalisador por hora de reação. Além disto, foi demonstrada a possibilidade de reuso do catalisador sólido por vários ciclos de reação, sem perda significativa da atividade (Item 4.4.3.6.).

Como já descrito, não existem estudos sistemáticos relacionados a catálise heterogênea em reações de esterificação etílica, sendo assim inexistentes informações sobre eficiência catalítica. Para ilustração, serão descritos 2 trabalhos que fazem este relato, sendo que as conversões foram comparadas no mesmo período de reação (por hora). O KCl dopado com CaO foi utilizado na metanólise de óleo de soja sob RM_O de 15:1, 3 % de KCl-CaO, a 64,7 °C por 1 h de reação, apresentando um valor de TON e TOF de 7,1 por mol de Ca (MAR e SOOMSOOK, 2012). Em outro estudo, a resina Amberlyst® 70 foi utilizada na hidrólise do óleo de soja refinado, sob RM_O H_2O :óleo de 1:20, 5 % da resina a 190 °C por 8 h, resultando em um TON de 33 por mol de sítios ácidos e um TOF de 4,1 mols de ácidos graxos por hora de reação (SATYARTHI e SRINIVAS, 2011).

Apesar destas reações não permitirem uma comparação direta dos valores de TON e TOF, por serem distintas e se processarem provavelmente em meio homogêneo, verifica-se que os valores de TON de 24,1 e TOF de 12,0 por hora de reação, obtidos com os CZCom na esterificação dos AGP, demonstram que o processo pode ser sustentável e eficiente.

Tabela 16 - NÚMERO DE *TURNOVER* E FREQUÊNCIA DE *TURNOVER* DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS AGP COM CZCom

Etapas	Água ¹ (%)	Conversão ² (%)					TON ³	TOF ³
		30min	45min	1h	1h30min	2h		
2	--	Rep. OH	-	90,6	-	-	22,4	22,4
2	--	-	Rep. OH	-	93,8	-	23,2	15,5
2	--	-	-	Rep. OH	-	97,3	24,1	12,0
2	4	Rep. OH	-	74,3	-	-	18,4	18,4
2	4	-	Rep. OH	-	78,4	-	19,4	12,9
2	4	-	-	Rep. OH	-	88,7	22,0	11,0
2	8	Rep. OH	-	72,5	-	-	18,0	18,0
2	8	-	Rep. OH	-	74,8	-	18,5	12,3
2	8	-	-	Rep. OH	-	85,8	21,2	10,6

¹ Percentual volumétrico de água destilada em relação ao volume de etanol anidro;

² Valores de conversão para experimentos em que o etanol foi retirado do meio de reação no tempo indicado e então repostos para dar continuidade à reação.

³ TON expresso em mol éster/mol_{zn}; TOF expresso em mol éster/mol_{zn} h⁻¹.

4.4.3.11. Caracterização dos ésteres segundo a Norma ANP 14/2012

Os ésteres obtidos na reação em 2 etapas ao se iniciar com etanol 96 % por 1 h seguida da reposição com etanol anidro por mais 1 h, sob RM_{AG} de 6:1 em ambas as etapas e 10 % CZCom a 160 °C por 2 h de tempo total do processo, foram caracterizados segundo algumas das especificações da Resolução ANP n° 14/2012, conforme descrito na Tabela 17.

Verifica-se que o teor dos ésteres produzidos está apenas 4,2 % abaixo do mínimo exigido, o que se reflete no índice de acidez que também ficou acima do limite da norma, podendo estes valores serem corrigidos pelo uso de uma razão molar álcool:ácidos graxos maior na segunda etapa de reação, uma temperatura mais elevada ou ainda um maior tempo de processo.

TABELA 17 - CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES PRODUZIDOS NA REAÇÃO EM 2 ETAPAS SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP n° 14/2012

Propriedade	Método ABNT/NBR	Unidade	Limite	Valor obtido
Teor de éster, mín.	15764	% massa	96,5	92,3
Índice de acidez, máx.	14448	mg KOH g ⁻¹	0,50	1,37
Teor de água, máx.	12937	mg kg ⁻¹	350	1840
Zinco, máx.	15553	mg kg ⁻¹	15 ¹	<2
Sódio + Potássio, máx.	15554	mg kg ⁻¹	5	<2
Cálcio + Magnésio, máx.	15553	mg kg ⁻¹	5	<1
Fósforo, máx.	15553	mg kg ⁻¹	10	<5
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	14747	°C	5 a 19 ²	10,6
Metanol e/ou Etanol, máx.	15343	% massa	0,20	0,20
Viscosidade cinemática a 40 °C	10441	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0	5,2
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	EN/ISO 14112	h	6,0	15,3

¹ Valor estabelecido pela Norma ANP 52/2010 para o diesel marítimo;

² Os valores variam de 5 a 19 °C dependendo do Estado e da época do ano.

Em relação ao teor de umidade, este se apresentou acima do estabelecido, porém, vale ressaltar que os ésteres não passaram por nenhum tratamento prévio, com este parâmetro podendo ser adequado com a utilização de algum secante ou processo destilativo. Além disso, os ésteres produzidos por processos catalíticos homogêneos geralmente sofrem uma lavagem para eliminação contaminantes nas etapas de purificação, sendo sua desidratação também necessária.

O teor de Na, K, Ca, Mg e P, principalmente de Na, cujos processos industriais majoritariamente se fundamentam na utilização do alcoxido deste metal para catalisar a reação de alcoólise, estavam todos dentro dos padrões estabelecidos.

Em relação ao teor de Zn, que poderia indicar a lixiviação dos CZCom para os ésteres, este também foi avaliado, mesmo que a Resolução ANP n° 14/2012 não trate de sua determinação. Em relação a este metal, apenas o diesel marítimo possui um valor estabelecido

pela ANP em sua Norma nº 52/2010, cujo máximo corresponde a 15 mg.kg⁻¹. Assim, com base nesta especificação, os ésteres etílicos obtidos apresentam níveis bastante inferiores aos exigidos, com o resultado indicando que apenas 0,002 % do teor de Zn dos CZCom utilizados foi para a fase éster, o que de fato foi comprovado com a manutenção da atividade catalítica nos ensaios de reuso.

Em relação ao limite do ponto de entupimento a frio, este varia para a época do ano em 10 Estados e no DF, conforme descrito na Tabela 18.

TABELA 18 - LIMITE DO PONTO DE ENTUPIAMENTO A FRIO DEPENDENDO DA REGIÃO E DA ÉPOCA DO ANO (ANP, 2013)

Unidades da federação	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP-MG-MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF-MT-ES-RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR-SC-RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Assim, o produto está dentro dos limites estabelecidos para os 10 Estados e o DF, com exceção dos meses de maio a setembro, em que o valor para GO/DF-MT-ES-RJ é de 10 °C e o obtido foi de 10,6 °C. Já para SP-MG-MS, o valor determinado é 8 °C enquanto que para PR-SC-RS, é de 5 °C, com os ésteres não se enquadrando em relação a este parâmetro nestes meses e para estes 6 Estados. Já para os outros 16 Estados brasileiros, o valor estabelecido para o ponto de entupimento a frio é de 19 °C, estando os 10,6 °C dos ésteres etílicos produzidos abaixo deste limite para qualquer época do ano.

Em relação ao teor de etanol, o valor obtido está no limite exigido. Porém, vale ressaltar que para eliminação do excesso de etanol, apenas uma rotaevaporação a 60 °C foi realizada. O mesmo ocorreu com a viscosidade cinemática, cujo valor obtido está dentro do limite estabelecido. Já em relação à estabilidade a oxidação a 110 °C, os ésteres etílicos produzidos apresentam um valor de 15,3 h, valor 2,5 vezes superior ao mínimo estabelecido que é de 6 h.

4.4.3.12. Proposta preliminar de uma unidade produtiva em sistema semi-contínuo

Para aumentar a sustentabilidade do processo, pensou-se na recuperação do etanol utilizado em excesso nas reações, levando em consideração seu grau de hidratação devido à formação de água na reação, bem como a recuperação do catalisador e a realização do processo de maneira contínua.

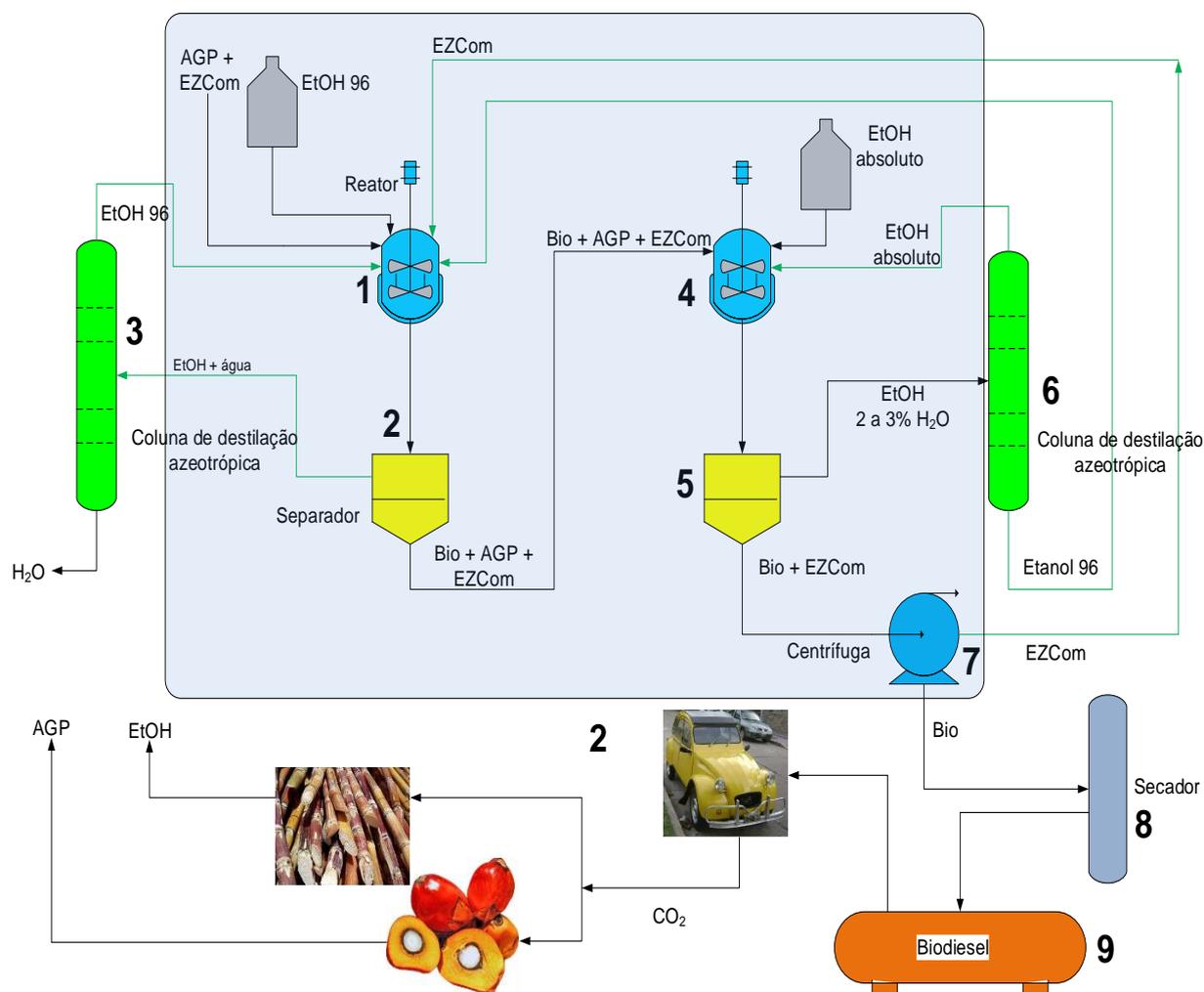
Uma proposta preliminar e muito simplificada de uma unidade produtiva de sistema contínuo foi organizada com base na reação em duas etapas descrita acima. Desta forma, a primeira etapa foi realizada com etanol 96 % e as etapas subsequentes conduzidas com etanol absoluto. A opção pelo etanol 96 % foi devido à formação de azeótropo, à maior reatividade do etanol 96 % em relação ao etanol 92 % e à baixa influência da água sobre o deslocamento do equilíbrio no início da reação, quando comparado à utilização de etanol anidro. Por outro lado, a reposição com etanol absoluto foi proposta pela necessidade de aumentar a disponibilidade do reagente e de conter a influência da água sobre o deslocamento do equilíbrio em favor dos reagentes, já que aproximadamente 50 % dos AGP já estariam na forma de ésteres etílicos após a primeira etapa e o equilíbrio do sistema já estaria deslocado.

Os testes foram realizados nas condições experimentais de RM_{AG} 6:1 e 10 % CAT a 160 °C por 2 h de reação, com uma etapa de 1 h seguida de mais 1 h. Ao final do processo, a taxa de conversão foi de $96,7 \pm 1,8$ %, valor muito próximo aos 96,5 % de ésteres requeridos pela Resolução ANP nº 14/2012 para o biodiesel comercializado no Brasil, se mantido o mesmo volume de etanol do início do processo, o que representa uma razão molar de 12:1 em relação aos ácidos graxos residuais.

Estes resultados oferecem, portanto, perspectivas interessantes em se tratando de um processo etílico, com parte utilizando etanol 96 %, empregando uma matéria graxa complexa e um sólido comercial que pode ser reutilizado por vários ciclos de reação, ambos relativamente baratos e amplamente disponíveis comercialmente.

Assim, foi proposta uma possível planta de aplicação (Figura 41) que, mesmo de forma simplificada, demonstra o potencial do sistema estudado para uma aplicação industrial. A parte destacada em azul representa um processo muito próximo ao realizado no reator de aço inox utilizado em nossos ensaios.

FIGURA 41 - DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA PROPOSTA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM CARBOXILATOS DE ZINCO



De acordo com esta proposta, ao reator 1 seriam adicionados os AGP, os CZCom e etanol 96 % nas condições de 160 °C, RM_{AG} 6:1 e 10 % CZCom. Esta primeira etapa, com duração de 1 h, resultaria em uma conversão de aproximadamente 50 % dos AGP em ésteres etílicos, gerando 2,4 % de H₂O que, somados aos 4 % já existentes no etanol de partida, atingiria uma hidratação total de 6,4 % do meio de reação. Os materiais seriam então transferidos ainda quentes para o tanque de separação em 2, com a separação do etanol hidratado para a coluna 3. Nesta, o etanol pode ser destilado até atingir 4 % de hidratação, valor que corresponde ao azeótropo água/etanol. Concentrações mais baixas não foram investigadas porque demandariam um gasto energético muito maior e, como verificado experimentalmente, a conversão utilizando etanol 96 % ou anidro não justifica este investimento.

Seguindo o processo, os ácidos graxos não convertidos, os ésteres etílicos já formados e o catalisador devem ser transferidos ainda aquecidos para o reator 4, evitando assim a cristalização dos AGP não reagidos, principalmente dos carboxilatos de zinco, para que o reator 1 possa novamente ser carregado. Nesta etapa, o etanol anidro é adicionado para perfazer a razão molar etanol:AGP de 6:1 ou 12:1 e dar prosseguimento a mais 1 h de reação. Após esta etapa, os ésteres etílicos produzidos, os carboxilatos de zinco e o excesso de etanol utilizado, juntamente com a água formada na reação, vão para o separador 5, onde o etanol hidratado pode seguir para a coluna descrita em 6. Nesta etapa, o etanol vai sair com um grau de hidratação entre 2 a 3 % abaixo do ponto azeotrópico e com facilidade de ser desidratado a etanol absoluto na coluna 6. Este etanol poderia então ser retornado ao tanque 4 e o etanol hidratado, que se forma no fundo da coluna, poderia ser repostado diretamente no reator 2 ou ainda na coluna 3. Logo, a mistura de ésteres e carboxilatos poderá ser separada por centrifugação em 7, com os carboxilatos podendo voltar ao processo do reator 2, enquanto que os ésteres formados seguiriam para serem secos e armazenados, com a possibilidade de serem apresentarem mais de 97 % de ésteres etílicos ao final do processo.

5. CONCLUSÃO

Inicialmente foram realizados testes de atividade catalítica do hidroxinitrato de zinco, do hidroxicloreto de zinco e do hidroxinitrato de cobre na transesterificação etílica do óleo de soja em sistema sob refluxo. Porém, nas condições experimentais utilizadas, os sólidos não apresentaram atividade catalítica mensurável para formação de ésteres graxos. Além disso, o hidroxinitrato de cobre causou oxidação dos componentes insaturados do óleo de soja (ácidos oleico, linoleico e linolênico) via reações radicalares.

Uma vez que os hidroxissais não foram ativos em sistema sob refluxo, os mesmos foram testados em reator pressurizado na álcoólise do óleo de palma, sendo este óleo escolhido devido a sua composição química mais saturada que a do óleo de soja e, conseqüentemente, menos susceptível a processos de decomposição térmica e oxidativa. Após as reações, foi possível observar a formação da fase glicérica e a identificação dos ésteres por cromatografia em camada delgada, mas um fato que chamou a atenção foi de que os ésteres formados apresentavam um aspecto escuro, muito diferente do aspecto inicial do óleo de palma e que seria esperado para os produtos.

Após as reações, os sólidos foram novamente analisados por difratometria de raios X para verificar eventuais mudanças estruturais. Os difratogramas de raios X indicaram a transformação dos hidroxissais em óxido de zinco. Além disso, a análise térmica dos mesmos, antes das reações, indicou que estes são sensíveis ao tratamento térmico a ponto de colapsar a sua estrutura lamelar e ainda formar ácido no meio de reação, dependendo do ânion do hidroxissal, ou seja, ácido nítrico para o nitrato e ácido clorídrico para o cloreto. Assim, as conversões em sistema pressurizado foram devidas ao ácido que eventualmente se formou no meio de reação, caracterizando um processo catalítico homogêneo e não heterogêneo como inicialmente proposto.

Em face dos resultados obtidos em que os hidroxissais testados apresentaram o colapso de sua estrutura e pelo fato desta família de compostos apresentar isoestruturalidade, outra classe de sólidos lamelares foram avaliados na esterificação etílica de uma mistura de ácidos graxos de palma. Para este fim foram escolhidos carboxilatos de zinco, uma vez que compostos desta classe já foram relatados como eficientes catalisadores na esterificação metálica de ácidos graxos (láurico, esteárico e oleico).

As condições de reação mais adequadas ao serem utilizados os carboxilatos de zinco comerciais foram determinadas com base em um planejamento experimental, que considerou

as principais variáveis do processo (razão molar etanol:ácidos graxos, % de mol de catalisador em relação aos mols de substrato e temperatura de reação). Tais condições foram de RM_{AG} 6:1 e 10 % CZCom a 160 °C por 3 h de reação, resultando conversões em ésteres etílicos de 95 %. Nestas mesmas condições experimentais foram realizados ensaios de reuso do catalisador, com manutenção da atividade catalítica por pelo menos 4 ciclos de reação.

Ensaio com diferentes teores de água demonstraram que esta tem um papel fundamental na taxa de esterificação, sendo sua concentração inversamente proporcional à conversão em ésteres. Assim, a retirada da água mediante reposição de etanol anidro ao meio favorece a taxa de conversão em um menor tempo.

Finalmente, um processo inspirado na reação em duas etapas foi idealizado com base na retirada do etanol e da água formada na reação, com reposição do etanol absoluto ao meio até atingir uma RM_{AG} 6:1 ou 12:1. Assim, com o uso de 10 % CZCom a 160 °C, a reação deve ser realizada por 1 h com etanol 96 %, que é então retirado juntamente com a água formada no meio; a partir deste ponto, o etanol é repostado na forma de reagente anidro com o processo continuando por mais 1 h para totalizar um tempo de processo de 2 h e uma conversão da ordem de 97 % em ésteres etílicos com RM_{AG} em 12:1 ou de 93 % com RM_{AG} em 6:1 na segunda etapa de reação.

Os resultados obtidos demonstram que a proposta da utilização de uma mistura comercial de carboxilatos de zinco como catalisadores, um sólido de baixo custo e disponível em larga escala, para a esterificação etílica dos ácidos graxos derivados do óleo de palma, uma vez que estes representaram um resíduo de processo com baixo valor agregado e também de ampla disponibilidade, se torna promissora e facilitando o aumento de escala do resultados obtidos em bancada ou mesmo da eventual transposição para um reator em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- AIR 1 - **O que é ARLA 32?** Disponível em <<http://brasil.air1.info/pt/all-about-adblue/what-is-adblue/>>. Acesso em: 09/07/2013.
- ANP - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acesso em: 29/01/2013.
- ARANDA, D. A. G.; COSTA, C. C.; DETONI, C. Current processes in brazilian biodiesel production. **The International Review of Chemical Engineering**, v. 1, p. 603-608, 2009a.
- ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO, C. A. R. Jr.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009b.
- ARÍZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1143-1162, 2007.
- AUER, S.; PÖLLMANN, H. J. Synthesis and Characterization of Lamellar Cadmium Aluminum Hydroxide Salts with SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , and NO_3^- . **Solid State Chemistry**, v. 109, p. 187-196, 1994.
- BAIL, A.; SANTOS, V. C.; FREITAS, M. R.; RAMOS, L. P.; SCHREINER, W. H.; RICCI, G. P.; CIUFFI, K. J.; NAKAGAKI, S. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol-gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, vols. 130-131, p. 314-324, 2013.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. **Journal of Physical Chemistry B.**, v. 110, p. 22407-22414, 2006.
- BARROS NETO, B, SCARMINIO, I. S; BRUNS R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Brasil: Editora da Unicamp; 2007.
- BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnOHNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 1171-1179, 2007.

- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: **A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839-2849, 2012.
- BOUDART, M. Turnover rates in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 661-666, 1995.
- BRUCE, D. W.; O'HARE, D. **Inorganic materials**. England: John Wiley & Sons, 1992.
- BRUGNAGO, R. J. **Carboxilatos lamelares como catalisadores em reações de transesterificação e esterificação simultâneas**, 2011. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná.
- BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 283-301, 2012.
- BYRDWELL, W. C.; NEFF, W. E. Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 852, p. 417-432, 1999.
- CANACKI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.
- CARBAJAL ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1143-1162, 2007.
- CARDOSO, L. P. **Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos Derivados da Produção de Poliéster Presentes em Efluentes Industriais, Por Meio da Sorção em Hidróxidos Duplos Lamelares do Sistema Mg-Al-CO₃**. Ribeirão Preto, 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry**. Fifth Edition. USA: Springer, 2007.
- CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, v. 98, p. 73-84, 1997.
- CASTRO, C. S.; CARDOSO, D.; NASCENTE, P. A. P.; ASSAF, J. M. MgAlLi mixed oxides derived from hydrotalcite for catalytic transesterification. **Catalysis Letters**, v. 141, p. 1316-1323, 2011.
- CHRIS, G. H., STACKHOUSE, S.; COVENEY, P. V.; JONES, W.; GREENWELL, H. A density functional theory study of catalytic trans-esterification by tert-butoxide MgAl anionic clays. **Journal Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3476-3485, 2003.

- CORDEIRO, C. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.
- CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P. **Biodiesel in south america**. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. (Org.). The Biodiesel Handbook. 2. ed. USA: AOCS Press, v. 1, p. 331-354, 2010.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207-217, 2008.
- DOMINGOS, A. K.; VECCHIATTO, W.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Effect of synthetic antioxidants on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 416-423, 2007.
- DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1837-1845, 2008.
- DUGO, G.; LA PERA, L.; LO TURCO, V.; MAVROGENI, E.; ALFA, M. Determination of selenium in nuts by cathodic stripping potentiometry (CSP). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 3722-3725, 2003a.
- DUGO, G.; LA PERA, L.; POLLICINO, D.; SAITTA, M. Determination of selenium content in different types of seed oils by cathodic stripping potentiometry (CSP). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5598-5601, 2003b.
- EL-AMIN, M. **Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications**. Croatia: InTech, 2011.
- 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.
- FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the

- transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 190-196, 2010.
- FANGRUI, M.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3768-3777, 1998.
- FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JÚNIOR, N., VIEIRA, E. C., CONSTANTINO, A. M., SILVA, C. M., ARANDA, D. A. G. **Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel**. 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.
- FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p. 1-22, 1980.
- FUJITA, W.; AWAGA, K. Magnetic properties of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3$ (alkanecarboxylate) compounds: drastic modification with extension of the alkyl chain. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 1915-1917, 1996
- GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6608-6613, 2008.
- GOFF, M. J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Acid catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, p. 415-420, 2004.
- GONZAGA, A. **Como Funciona o ARLA 32**. Disponível em <http://www.youtube.com/watch?v=AV6Id_mXQd8>. Acesso em: 09/07/2013.
- GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses**. USA: CRC Press, 2004.
- HALMA, M.; WYPYCH F.; DRECHSEL S. M.; NAKAGAKI, S. Synthesis, characterization and catalytic behavior of ironporphyrins immobilized in layered double hydroxides. **The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 6, p. 502-513, 2002.
- HAMAD, B.; SOUZA, R. O. L.; SAPALY, G.; ROCHA, M. G. C.; OLIVEIRA, P. G. P., GONZALEZ, W. A.; SALES, E. A.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 92-97, 2008.
- HENRIST, C.; TRAINA, K.; HUBERT, C.; TOUSSAINT, G.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled

- double jet precipitation and urea hydrolysis. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, p. 176-187, 2003.
- JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 86-91, 2008.
- KANDARE, E.; DENG, H. M.; WANG, D.Y.; E HOSENLOPP, J. Thermal stability and degradation kinetics of poly(methyl methacrylate)/layered copper hydroxy methacrylate composites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 312-319, 2006.
- KLEIN, C.; HURLBUT, Jr. C. S. **Manual of mineralogy**. 21. ed. USA: John Wiley & Sons. 1993.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Brasil: Editora Edgard Blücher, 2006.
- KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.
- LANE, B. S.; BURGESS, K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 2457-2473, 2003.
- LISBOA, F. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Esterification of free fatty acids using layered carboxylates and hydroxide salts as catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 474, 2011.
- LISBOA, F. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 46-56, 2012.
- LIMA, R. L. L.; GONÇALVES, J. A.; MESQUITA, C. S.; DOMINGOS, A. K.; FURTADO, N. C. C.; ANTONIOSI FILHO; N. R.; ARANDA, D. A. G. **Estudo Empírico da Hidrólise de Óleos Vegetais**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/35.pdf>>. Acesso em: 14/07/2012.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J. G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 243, p. 221-228, 2006a.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 132-140, 2006b.

- MCCORMICK, R. L.; ALVAREZ, J. R.; GRABOSKI, M.S. NO_x Solutions for Biodiesel, Final Report, Report 6 in a series of 6. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/31465.pdf>>. Acesso em: 09/07/2013.
- MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production. **Science Asia**, v. 38, p. 90-94, 2012.
- MARANGONI R.; BUBNIAK, G. A.; CANTÃO, M. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Modification of the Interlayer Surface of Layered Copper(II) Hydroxide Acetate with Benzoate Groups: Submicrometer Fiber Generation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240-251, p. 245, 2001.
- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. **Journal Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 5201-5207, 1990.
- MICHROWSKA A.; GRELA K. Quest for the ideal olefin metathesis catalyst. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p. 31-43, 2008.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E DO ABASTECIMENTO. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/publicacoes/2007/DOC177.pdf>>. Acesso em: 15/07/2012.
- MOUSTY C, VIEILLE L, COSNIER S. Laccase immobilization in redox active layered double hydroxides: A reagentless amperometric biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, p. 1733-1738, 2007.
- MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 429, p. 242-249, 2007.
- NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V.; VRUBEL, H.; NUNES, F.; RAMOS, L.; SOUZA, V. H. R. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis. A, General**, v. 351, p. 267-274, 2008.
- NAKAGAKI S.; CASTRO, K. A. D. F.; MACHADO, G. S.; HALMA, M.; DRESCHER, S.M.; WYPYCH, F. Catalytic activity in oxidation reactions of anionic iron(III) porphyrins immobilized on raw and grafted chrysotile. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1672-1678, 2006.
- NAMBA, A. M.; DEGRÈVE, L. Estudo da estrutura e da solvatação do HNP-3, um antibiótico natural, por dinâmica molecular. **Química Nova**, v. 27, p. 27-34, 2004.
- NGUYEN, D. N.; DOVER CHEMICAL COMPANY. Nitrated extreme pressure additives and blends. **WO 2008144691 A1**, 27 Nov, 2008. 14p.

- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal Solid State Chemistry**, v. 148, p. 26-40, 1999.
- NIELSEN, R. B.; KONGSHAUG K. O.; FJELLÅG H. Delamination, synthesis, crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound $Zn(C_{12}H_{14}O_4)$. **Journal Material Chemical**, v. 18, p. 1002-1007, 2008.
- PADESTE, C.; SCHMALLE, H. W.; OSWALD, H. R. Crystal structure of calcium hydroxide nitrate hydrate and its superstructure in relation to cadmium hydroxide nitrate hydrate. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 200, p. 35-46, 1992.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 91-101, 1998.
- PETROBRAS. **Atuação no pré-sal.** Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>. Acesso em: 03/05/2013.
- PISARELLO, M. L. **Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes.** Santa Fe, 2010, Tesis (Doctorado en Ingeniería Química) - Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia**, v. 31, p. 28-37, 2004.
- RAMOS, L. P. **Revista BiodieselBR**, Curitiba, v. 1, p. 20, 2007.
- RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v. 26, p. 265-277, 2003.
- REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M.. Zinc carboxylic salts used as catalyts in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium. **Applied Catalysis A General**, v. 449, p. 88-95, 2012.
- REIS, S. C. M. **Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas.** 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.
- ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; MESQUITA, C. S.; DOMINGOS, A. K.; FURTADO, N. C. C.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. **Estudo empírico da hidrólise de óleos vegetais.** Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/35.pdf>>. Acesso em: 03/04/2012.

- RUSSEL, J. B. **Química Geral**. Brasil: Pearson, 1994.
- SANTOS, V. C.; BAIL, A.; OKADA, H. O.; RAMOS, L. P.; CIUFFI, K. J.; LIMA, O. J.; NAKAGAKI, S. Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 2794-2802, 2011.
- SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D. Biodiesel production from vegetable oils and animal fat over solid acid double-metal cyanide catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 15, p. 145-160, 2011.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SILVA, F. R. **Produção de ésteres metílicos utilizando catalisadores à base de bismuto**. Curitiba, 2009. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná.
- SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205-210, 2010.
- SILVA, F. R.; BRUGNAGO, R. J.; MARANGONI, R.; Cordeiro, C. S.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Avaliação da natureza da atividade catalítica de compostos de bismuto em reações de metanólise do óleo de soja. **Química Nova**, v. 35, p. 108-113, 2012.
- SILVA, F. R.; SILVEIRA, M. H. L.; CORDEIRO, C. S.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Esterification of fatty acids using a bismuth-containing solid acid catalyst. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 2218-2225, 2013.
- SMITH, M. B.; MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure**. 6th. Edition. USA: John Wiley & Sons, 2007.
- SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, M. A. F. C. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A General**, v. 361, p. 42-48, 2009.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Vol. 1. Brasil: LTC, 2009.
- SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A General**, v. 314, p. 148-159, 2006.

- STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. **Acta Crystallographica**, v. B26, p. 860-863, 1970.
- SUAREZ, P. **É possível utilizar qualquer óleo ou gordura para produzir Biodiesel?** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/suarez/possivel-utilizar-oleo-gordura-produzir-biodiesel-20-11-07.htm>>. Acesso em: 02/06/2012.
- TANAKA, H.; FUJIOKA, A.; FUTUYU, A.; KANDORI, K.; ISHIKAW, T. Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2061-2066, 2007.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- WASHBURN, E. W. **International Critical Tables**, v. 3, p. 199. New York:McGraw-Hill, 1928.
- WYPYCH, F.; SCHREINER, W. H.; RICHARD, E. Grafting of phenylarsonic and 2-nitrophenol-4-arsonic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite-like sheet from chrysotile structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 167-173, 2004.
- WYPYCH, F.; BAIL, A.; HALMA, M. Immobilization of iron (III) porphyrins on exfoliated Mg-Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl) triethoxysilane. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 431-437, 2005a.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 532-543, 2005b.
- YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over $ZnO-La_2O_3$ catalysts. **Applied Catalysis A General**, v. 353, p. 203-212, 2009.
- ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica de óleo de soja**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- ZAGONEL, G. F.; ZAMORA, P. P.; RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência & Engenharia**, v. 1, p. 35, 2003.

- ZATTA, L.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 165-169, 2011.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.
- ZIEBA, A.; PACUZA, A.; DRELINKIEWICZ, A. Transesterification of triglycerides with methanol catalyzed by heterogeneous zinc hydroxy nitrate catalyst. Evaluation of variables affecting the activity and stability of catalyst. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 634-645, 2010.