

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA COM ACETATO DE METILA UTILIZANDO MATERIAIS LAMELARES EM CATALISE HETEROGÊNEA

CURITIBA

2015

ALIGIA USEDA

**PRODUÇÃO DE BODIESEL POR INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE
SOJA COM ACETATO DE METILA UTILIZANDO MATERIAIS LAMELARES EM
CATALISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção de grau de Mestre em Química
Orgânica, no Curso de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2015

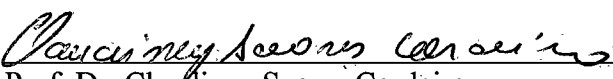
TERMO DE APROVAÇÃO

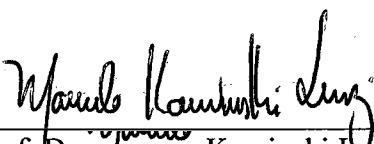
**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS POR INTERESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO
MATERIAIS LAMELARES**

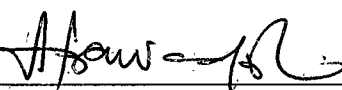
por

ALIGIA ARRUBIA USEDA

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

Orientador: 
Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Marcelo Kaminski Denzi
Dep. de Eng. Química – UFPR


Profª Drª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de maio de 2015.

*“Podes dizer-me, por favor, que caminho devo seguir para sair daqui?/
Isso depende muito de para onde queres ir- respondeu o gato./
Preocupa-me pouco aonde ir- disse Alice./ Nesse caso, pouco importa o caminho
que sigas- replicou o gato.”*

Lewis Carol- Alice no país das maravilhas.

*Dedico,
Aos meus pais, Claudio e Cleusa
A meu irmão, Allan.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus, por me dar forças, saúde, felicidade, ânimo ao longo de toda minha vida.

Aos meus pais, Claudio Useda e Cleusa A. M. Useda e ao meu irmão Allan D. M. Useda, pelo amor incondicional e por serem a base de tudo, me apoiando, me dando forças e não medindo esforços para que eu alcance meus objetivos.

A minha família, que sempre me apoiou, principalmente aos meus avós, Aparecida E. Malavazi, Osvaldo Malavazi, Francisca R. G. Useda, que sempre oram por mim e me recebem com muito carinho, para que eu não me esqueça como é bom estar em casa.

Ao professor Dr. Claudiney Soares Cordeiro, pela oportunidade de aprendizado, pela orientação, confiança e pelo apoio depositado durante esses longos meses.

Ao professor Dr. Fernando Wypych, pela coorientação, ensinamentos, e pela grande contribuição neste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de laboratório CEPESQ, Pri, Luana, João, Edilson, Felipe, Willian, Débora, Lais, Douglas, Bruno, Gisele, Sandro, Tailor, Tatyana, Arion, Mateus, especialmente ao Vinicius Kothe, pelas contribuições e ajuda com análises e pelos diversos momentos de debate, descontração e amizade.

A minha amiga e companheira de quarto Andrea, pelo imenso apoio, companheirismo, carinho e por me suportar nos momentos bons e ruins ao longo desses anos.

Aos professores e aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

A Fundação Araucária pelo suporte financeiro desde o início do projeto e também a UFPR como instituição de ensino.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em meio alcalino homogêneo ainda é o método mais utilizado para a produção de biodiesel no Brasil. No entanto, este processo necessita de matérias primas com baixa acidez e umidade para evitar reações paralelas indesejadas como a saponificação, que levam à emulsificação e promovem perdas no rendimento da reação. Outra desvantagem é a necessidade de etapas de purificação para a retirada do catalisador e de outros possíveis contaminantes. Os processos catalíticos heterogêneo apresentam muitas vantagens em relação aos processos homogêneos, como a facilidade de separação dos produtos da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, não são corrosivos e, ainda são de fácil regeneração, possibilitando a sua reutilização, bem como a menor geração de resíduos ao final do processo, no entanto o aumento significativo do glicerol, formado no processo de transesterificação, é ambiental e economicamente, uma desvantagem desse processo. A interesterificação de óleos e gorduras com acetato de metila em meio heterogêneo oferece uma alternativa promissora comparado a transesterificação, já que o coproduto formado é a triacetina, ou seja, esse tipo de processo já produz um glicerol quimicamente modificado, eliminando a etapa de beneficiamento do glicerol. Por estarem no estado sólido, estes materiais permitem uma fácil separação do meio reacional além de apresentarem a possibilidade de reuso em diversos ciclos. Da mesma forma, se espera idealmente que a atividade catalítica deve permanecer similar em todos os ciclos para viabilizar o uso. Neste trabalho foi utilizado como catalisadores o hidróxido duplo lamelar $Zn_2Al_2(OH)_6(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HDL), hidroxinitrato de zinco, a hidrotalcita e o carboxilato lamelar (estearato de zinco comercial- EZCom). No entanto foi desenvolvido um conjunto maior de experimentos para o HDL- $Zn_2Al_2(OH)_6(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e para o EZCom, que se mostraram mais promissores nos ensaios preliminares. Todos os catalisadores foram aplicados na reação de interesterificação metílica do óleo de soja em reator Büchiglass, modelo "miniclave drive", com rotação de 600 rpm. Os ésteres obtidos foram analisados por cromatografia em fase gasosa e a máxima conversão foi de 80,5 % para reações catalisadas com EZCom e 89,0 % para o HDL, quando empregada a razão molar óleo:álcool de 1:24, tempo reacional de 10 hrs porcentagem de catalisador de 15 % (m/m). Os testes de reuso demonstraram que o catalisador perde atividade já no segundo ciclo de reuso devido a mudança estrutural dos compostos lamelares. As análises de difração de raios X, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier e termogravimetria indicaram que os catalisadores possuem características similares às descritas na literatura.

Palavras-chave: biodiesel, interesterificação, hidróxido duplo lamelar, estearato de zinco comercial, catálise heterogênea.

ABSTRACT

The transesterification of vegetable oil and/or animal fats in homogeneous alkaline medium is still the most widely used method for the production of biodiesel in Brazil. However, this process requires raw materials with low acidity and moisture to prevent undesirable side reactions such as saponification, which lead to emulsification and promote losses in the yield of the reaction. Another disadvantage is the need for purification steps to remove the catalyst and other possible contaminants. The heterogeneous catalytic process offers many advantages over homogeneous processes, such as ease of separation of the reaction products to obtain products with high purity, non-corrosive and yet are easy regeneration, allowing its reuse and such as less waste at the end of the process, however the significant increase in glycerol formed in the transesterification process is environmentally and economically, a disadvantage of this process. The heterogeneous interesterification of oils and fats with methyl acetate, offers a promising alternative as compared to transesterification, since the byproduct formed is triacetin, so this type of process is already producing a chemically modified glycerol, eliminating the processing step. Lamellar materials, oxides, clays, zeolites and molecular sieves, are examples of compounds with applicability in catalytic processes to reduce these limitations, aiming the production of biodiesel. Because of their solid state, these materials allow easy separation of the reaction medium in addition to having the possibility of reuse in several cycles. In this work was used as catalysts LDH $Zn_2Al(OH)_6(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ the LHS $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$ ZHN, zinc hidroxinitrato), the hydrotalcite and the lamellar carboxylate (zinc stearate commercially EZCom). However, there developed a larger set of experiments to HDL- $Zn_2Al(OH)_6(NO_3)_2$ and the EZCom that were more promising in preliminary tests. All catalysts used in the interesterification reaction of the methyl soybean oil in reactor Büchiglass model "miniclave drive" with 600-rpm rotation. The esters were analyzed by gas chromatography and the maximum conversion was 80.5% for reactions catalyzed with EZCom and 89.0% for HDL when used the molar ratio of oil: alcohol 1:24, reaction time 10 h percentage of catalyst 15% (m / m). The reuse tests shown that the catalyst loses activity in the second cycle due to structural change of lamellar compounds. The analysis of X-ray diffraction, infrared spectrometry with Fourier transform, and thermogravimetric analysis indicated that the catalysts have similar characteristics to those described in the literature.

Keywords: biodiesel, interesterification, LDH, EZCom, heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- PARTICIPAÇÃO REGIONAL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO ANO DE 2014 (%).	2
FIGURA 2-MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO. “R” REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS E R1 É O GRUPAMENTO ALQUILA DO ÁLCOOL.	4
FIGURA 3-MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE TRIACILGLICERÓIS. “R” REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS.	6
FIGURA 4-TROCA DE GRUPO ÁLCOOL E GRUPO ÁCIDO DURANTE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE TRIACILGLECERÓIS COM ACETATO DE METILO.	7
FIGURA 5-REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM ACETATO DE METILA. “R” REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS E R1 É O GRUPAMENTO ALQUILA DO ÁLCOOL.	7
FIGURA 6-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DS HDLS. ..	13
FIGURA 7-PROPOSTA PARA O MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADO PELO HDL. HT ⁺ REPRESENTA A ESTRUTURA LAMELAR DO HDL COM CARGA POSITIVA E R, R1 E R2 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA.	14
FIGURA 8-ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO: VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B).....	15
FIGURA 9-ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ANIDRO.....	16
FIGURA 10-MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS, L ⁺ RELATIVO AO ION DE ZINCO (Zn ⁺²).	17
<i>FIGURA 1 - ESQUEMA DE APARATO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DO HDL [ADAPTADO 62].....</i>	<i>22</i>
FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO Zn ₂ AlNO ₃	29
FIGURA 13-ESPECTRO DE FTIR DO Zn ₂ AlNO ₃	30
FIGURA 14-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/cDTA) DO Zn ₂ AlNO ₃	31
FIGURA 15-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA HIDROTALCITA.	32

FIGURA 16- ESPECTRO DE FTIR DA HIDROTALCITA.....	32
FIGURA 17-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DA HIDROTALCITA.	33
FIGURA 18-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ)...	34
FIGURA 19-ESPECTRO DE FTIR DO $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ).	34
FIGURA 20-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ).	35
FIGURA 21-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ESTEARATO DE ZINCO (EZCom).....	36
FIGURA 22-ESPECTRO DE FTIR DO ESTEARATO DE ZINCO (EZCom).....	36
FIGURA 23-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DO EZCom.	37
FIGURA 24- PORCENTAGEM DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS EM DIFERENTES TEMPO DE REAÇÃO.....	40
FIGURA 25-CROMATOGRAMA DA AMOSTRA R 6, CATALISADA POR HDL, DESTACANDO OS PICOS DOS ACILGLICERÓIS E DO ÉSTER METÁLICO FORMADO.....	42
FIGURA 26-DIFRATOGRAMA DE DRX DO $Zn_2Al_2O_3$, ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	43
FIGURA 27-ESPECTRO DE FTIR DO $Zn_2Al_2O_3$, ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	43
FIGURA 28-DIFRATOGRAMA DE DRX DO EZCom ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	44
FIGURA 29-ESPECTRO DE FTIR DO EZCom ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	45
FIGURA 30- ESPECTRO DE FTIR DO $Zn_2Al_2O_3$, APÓS O REUSO DE DOIS CICLOS.....	47
FIGURA 31-ESPECTRO DE FTIR DO EZCom, APÓS O REUSO DE DOIS CICLOS.....	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PERCENTUAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR REGIÃO EM FEVEREIRO DE 2015.	3
TABELA 2 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA O ÓLEO DE SOJA.	27
TABELA 3-COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DOS ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA DETERMINADA POR GC.....	28
TABELA 4-% DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS COM DIFERENTES CATALISADORES.	38
TABELA 5-% DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS EM DIFERENTES TEMPO DE REAÇÃO.	40
TABELA 6-% DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS EM DIFERENTES RAZOES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.	41
TABELA 7-COMPOSIÇÃO DOS AGP E DO CZCom ANTES E APOS DE REAÇÃO.	46
TABELA 8- PORCENTAGEM DE CONVERSÃO APÓS O REUSO DO CATALISADOR.	47

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1 Biodiesel	1
1.2 Matérias-primas para a produção de monoésteres alquílicos	2
1.3. Processos de produção de monoésteres alquílicos	4
1.3.1. <i>Produção do biodiesel por reação de esterificação</i>	4
1.3.2. <i>Produção do biodiesel por reação de transesterificação</i>	5
1.3.3. <i>Produção do biodiesel por reação de interesterificação</i>	6
1.4 Catalisadores para produção de monoésteres alquílicos	9
1.4.1 <i>Processo catalítico em meio homogêneo</i>	9
1.4.2 <i>Processo catalítico em meio heterogêneo</i>	10
1.4.2.1 <i>Hidróxidos duplos lamelares</i>	12
1.4.2.2 <i>Hidroxissais lamelares</i>	14
1.4.2.3 <i>Carboxilatos lamelares</i>	15
1.5. Coprodutos da produção de monoésteres alquílicos (biodiesel)	18
2. OBJETIVO GERAL	19
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. MATERIAIS	20
5. MÉTODOS	20
5.1. Caracterização físico-química do óleo	20
5.1.1. <i>Índice de acidez</i>	20
5.1.2. <i>Índice de saponificação</i>	20
5.1.3. <i>Composição e identificação de ácidos graxos</i>	21
5.1.4. <i>Densidade</i>	21
5.2. Síntese do hidróxido duplo lamelar ($Zn_2Al(NO_3)_2$)	21
5.3 Síntese do hidroxissal lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$	22
5.4. Caracterização dos Catalisadores	22
5.4.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	23
5.4.2. <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	23
5.4.3. <i>Análise termogravimétrica- TGA e análise térmica diferencial calculada - cDTA)</i>	23

5.4.4. Identificação ácidos graxos constituintes no carboxilato, estearato de zinco comercial (EZCom)	23
5.5. Método de síntese dos monoésteres graxos e caracterização dos materiais obtidos	24
5.6. Teste de reuso do catalisador	26
5.7. Análise de metais nos produtos da reação de interesterificação	26
6.1. Caracterização físico-química do óleo de soja	27
6.2. Composição e identificação de ácidos graxos do óleo de soja refinado	28
6.3. Síntese e caracterização físico-química dos catalisadores	29
6.3.1. Hidróxido duplo lamelar $Zn_2Al_2O_3$	29
6.3.2- Hidróxido duplo lamelar- Hidrotalcita	31
6.3.3. Hidroxissal lamelar- Hidroxinitrato de zinco (HNZ)	33
6.3.4. Carboxilato lamelar- Estearato de zinco comercial (EZCom)	35
6.4. Síntese dos monoésteres graxos e caracterização dos materiais obtidos	37
6.4.1 Análise dos dados obtidos por cromatografia em fase gasosa	39
6.5. Caracterização dos catalisadores após o uso em reação de interesterificação.	42
6.5.2- Carboxilato lamelar- Estearato de zinco comercial (EZCom)	43
6.6. Identificação de ácidos graxos constituintes do carboxilato, estearato de zinco comercial (EZCom)	45
6.7. Teste de reuso do catalisador	46
6.8. Análise de metais nos produtos da reação de interesterificação	48
7- CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	49
8- REFERÊNCIAS	51

1- INTRODUÇÃO

Grande parte da energia necessária para a existência humana é gerada a partir de combustíveis fósseis. A expectativa com a diminuição das reservas de petróleo e a elevação dos custos para sua obtenção, aliadas à crescente preocupação com a preservação ambiental são fatores que têm motivado a procura por energias alternativas, renováveis e menos poluentes que satisfaçam as crescentes necessidades energéticas que o progresso industrial acarreta. As alternativas aos combustíveis fósseis devem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e ambientalmente aceitáveis [1,2].

Algumas vantagens potenciais da utilização de biocombustíveis estão associadas aos vários fatores como, menor teor de enxofre, reciclagem de dióxido de carbono, exploração da capacidade produtiva não utilizada na agricultura e na indústria florestal, revitalização de economias rurais através de locais de produções, processamento de fontes renováveis de matérias-primas e desenvolvimento nas áreas urbanas e rurais [3, 4].

Dentro deste contexto, os monoésteres alquílicos de ácidos graxos (e.g. biodiesel), são propostos como uma alternativa ambientalmente benigna e mostram-se como uma grande promessa para substituir parcialmente o óleo diesel [5].

1.1 Biodiesel

Quimicamente o biodiesel pode ser definido como monoésteres alquílicos de ácidos graxos, produzido pelas reações químicas de transesterificação, também conhecida como alcoólise ou pela interesterificação de matérias graxas de origem vegetal e/ou animal, e ainda pela esterificação de ácidos graxos [6,7].

O Biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com diesel de origem fóssil em qualquer proporção. Em 2005, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que previu a adição deste biocombustível ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 2% de biodiesel (B2) e, em

2010, esse percentual foi acrescido para 5% (B5) [8]. Atualmente, a lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, estabeleceu o percentual de 7% a partir de 1 de novembro de 2014 [9].

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção de biodiesel de outubro de 2014 foi de 310.319 m³, 1,6% superior ao volume registrado em setembro e 11,6% superior que a produção de outubro de 2013, quando foram fabricados 277.992 m³.

Em 2014, o estado que responde pela maior parcela da produção de biodiesel é o Rio Grande do Sul (27,9%), seguido do Mato Grosso e de Goiás (ambos com 18,9%). Já em termos regionais, o Centro-Oeste responde por 41,4% da oferta total de biodiesel (1.218.674 m³), seguido pelas regiões Sul (41,0 % da produção, com 1.086.393 m³) e Sudeste (8,1%, com 205.394 m³), como mostra a Figura 1.

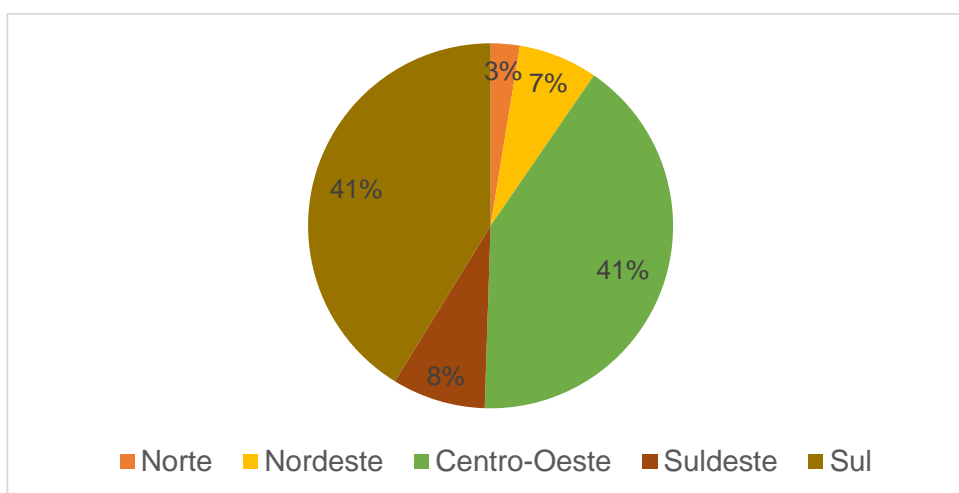


FIGURA 2- PARTICIPAÇÃO REGIONAL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO ANO DE 2014 (%) [ADAPTADO 8].

1.2 Matérias-primas para a produção de monoésteres alquílicos

As principais matérias-primas para a produção de monoésteres alquílicos são matérias graxas ricas em triacilglicerol em sua composição química. As fontes mais comuns são os óleos vegetais, como, dendê, canola, girassol, amendoim, soja, algodão, consideradas matérias primas de primeira geração, e gorduras de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, além de óleos de fritura,

considerados de segunda geração, as matérias primas de terceira geração, como microalgas, também tem se mostrado promissoras [10,11,12].

De maneira geral, monoésteres alquílicos podem ser produzidos a partir de qualquer óleo vegetal, no entanto, existem algumas propriedades indesejadas que restringem alguns tipos de óleo, como por exemplo, o alto índice de iodo, atribuído às insaturações presentes nos ésteres. O aquecimento dos materiais insaturados pode levar a formação de materiais poliméricos, com a tendência de formar depósitos de carbono e deterioração do óleo lubrificante que, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção, além disso a remoção das insaturações, por exemplo, através da hidrogenação, aumenta a viscosidade do óleo o que prejudica o seu escoamento em dias frios. Estes mesmos problemas de estabilidade oxidativa e materiais insaturados também podem ser observados no petrodiesel, que podem ser minimizados tanto no biodiesel quanto no petrodiesel pelo uso de aditivos [10,13].

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel é condicionada por fatores de ordem geográfica, assim como pelo preço e a respectiva disponibilidade. As principais matérias-primas utilizadas no Brasil e o percentual dessa produção por região podem ser vistas na Tabela 1. Como constatado, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada no Brasil, pois grande parte da agricultura brasileira é voltada a produção dessa oleaginosa [14,15].

TABELA 1- PERCENTUAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL POR REGIÃO EM FEVEREIRO DE 2015 [ADAPTADO 8].

Matéria Prima	Brasil (%)	Região (%)				
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	75,57	95,87	70,58	85,85	47,69	68,48
Gordura Bovina	20,39	4,13	14,19	16,14	45,99	29,07
Óleo de Algodão	2,19	-	15,23	1,38	-	-
Outros Materiais Graxos	0,24	-	-	0,04	0,74	0,46
Óleo de Fritura usado	0,63	-	-	0,84	0,80	0,52
Gordura de Porco	0,44	-	-	0,03	-	1,43
Gordura de Frango	0,04	-	-	0,08	-	0,04
Óleo de Palma/Dendê	0,50	-	-	-	4,78	-

1.3. Processos de produção de monoésteres alquílicos

1.3.1. Produção do biodiesel por reação de esterificação.

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido carboxílico com um monoálcool para formar ésteres, utilizando catalisadores ácidos ou enzimáticos, tendo água como subproduto [14]. O mecanismo de esterificação em meio ácido homogêneo pode ser observado na Figura 2.

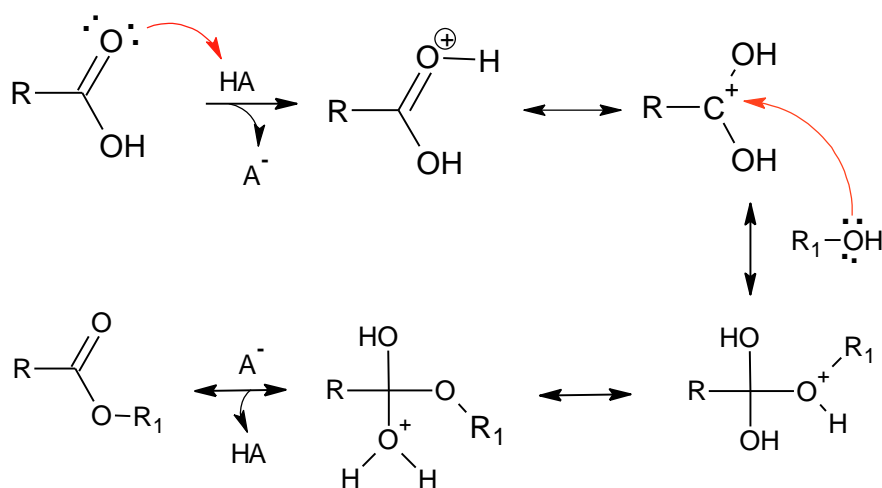


FIGURA 3-MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO. "R" REPRESENTA GRUAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS E R₁ É O GRUAMENTO ALQUILA DO ÁLCOOL [ADAPTADO 16].

O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R₁-OH, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H⁺.

Esta reação é reversível, assim o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação), como a reação inversa (hidrólise do éster). Portanto para que ocorra maior formação dos produtos de interesse, é necessário a otimização de variáveis como temperatura, o uso de um excesso de álcool, e concentração do catalisador [15].

Podemos ainda obter monoésteres a partir da hidroesterificação, neste tipo de reação ocorre primeiramente a hidrólise de uma molécula de tri, di ou monoacilglicerol, produzindo glicerol e uma mistura de ácidos graxos. O biodiesel é produzido pela esterificação destes ácidos graxos. Por meio dessa sequência de reações, obtêm-se um produto final considerado mais puro em relação ao processo de transesterificação tradicional, isento de impurezas como sabões e acilgliceróis[17].

1.3.2. Produção do biodiesel por reação de transesterificação

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação [18]. Nesta reação, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, usualmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico, por via homogênea, heterogênea ou enzimática.

Alguns parâmetros influenciam no rendimento da reação como temperatura, álcool utilizado, quantidade e tipo de catalisador, tempo de reação e relação molar óleo:álcool. Este tipo de reação requer um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio química e maximizar o rendimento em monoésteres graxos. Após a transesterificação têm-se no meio de reação majoritariamente monoésteres, glicerol, álcool, catalisador, e mono-, di- e triacilgliceróis [19,20].

A reação pode ser catalisada por alcóxidos *in situ*, produzidos por bases, como por exemplo NaOH, KOH, e ainda catalisada por ácidos, HCl, H₂SO₄, e HSO₃-R(R representa um grupamento alquila) ou enzimas (lipases).

Embora a catálise ácida apresente um rendimento muito elevado de ésteres alquílicos, as reações costumam ser lentas, precisando de temperaturas elevadas e maior tempo para se alcançar o equilíbrio, assim os catalisadores alcalinos são os mais utilizados comercialmente, devido sua cinética ser favorável em condições brandas de temperatura, atingindo-se uma situação de equilíbrio químico e rendimentos elevados em menor intervalo de tempo, além da menor corrosão dos equipamentos quando comparado com a catálise ácida [6, 21]. A Figura 3 apresenta o mecanismo de reação de transesterificação de triacilgliceróis em meio básico e homogêneo[16].

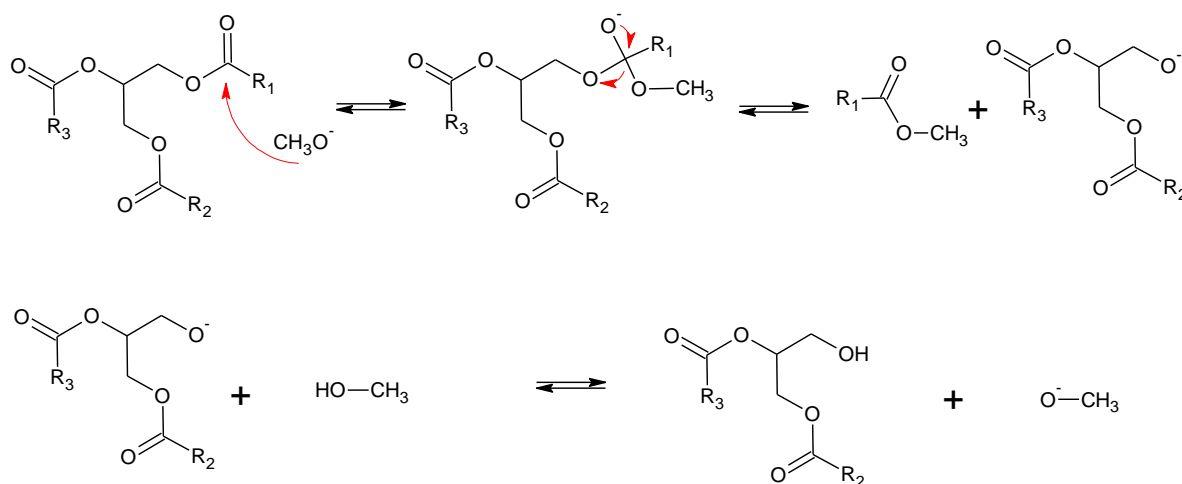


FIGURA 4-MECANISMO DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE TRIACILGLICERÓIS. “R₁, R₂, R₃” REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS. [ADAPTADO 16].

O mecanismo de reação envolve três etapas. O primeiro passo é o ataque do alcóxido no carbono da carbonila do triacilglicerol, formando um intermediário tetraédrico. No segundo passo, o intermediário tetraédrico sofre colapso formando uma molécula de éster e outro íon alcóxido. No último passo o alcóxido formado, aceita próton do metanol, levando à formação de um diacilglicerol e um íon metóxido. Com a repetição deste processo, tem-se ao final três moléculas de éster e uma molécula de glicerol [16].

A utilização de lipases como catalisadores vem sendo uma das alternativas propostas na literatura para a alta conversão de ésteres. No entanto seu uso é limitado devido aos vários fatores, entre estes pode-se destacar a cinética de reação lenta se comparada com a catálise química, além da sua rápida desativação na presença de álcool. Isso leva à necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que acaba por encarecer o processo [22].

1.3.3. Produção do biodiesel por reação de interesterificação

Durante a reação de interesterificação em meio alcalino, o éster troca seu grupo alcóxi com outro éster, ou seja, ânions metóxido, fazem o ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário que elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que dará origem a um monoacetinadiglicerol. Com a repetição desse

processo por mais dois ciclos, têm-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de triacetina, conforme Figura 4.

A estequiometria da reação de interesterificação de um triacilglicerol e acetato de metila é mostrado na Figura 5 [23]. Esta reação complexa é composta de três reações reversíveis consecutivas, em que uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de acetato de metila, levando a formação de três moléculas de monoésteres metílicos de ácidos graxos e uma molécula de triacetina.

Conforme já discutido, esta reação é reversível, o que implica a utilização de proporções elevadas de acetato de metila para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos monoésteres e triacetina, que pode ser facilmente recuperada por destilação, devido a sua maior volatilidade [24].

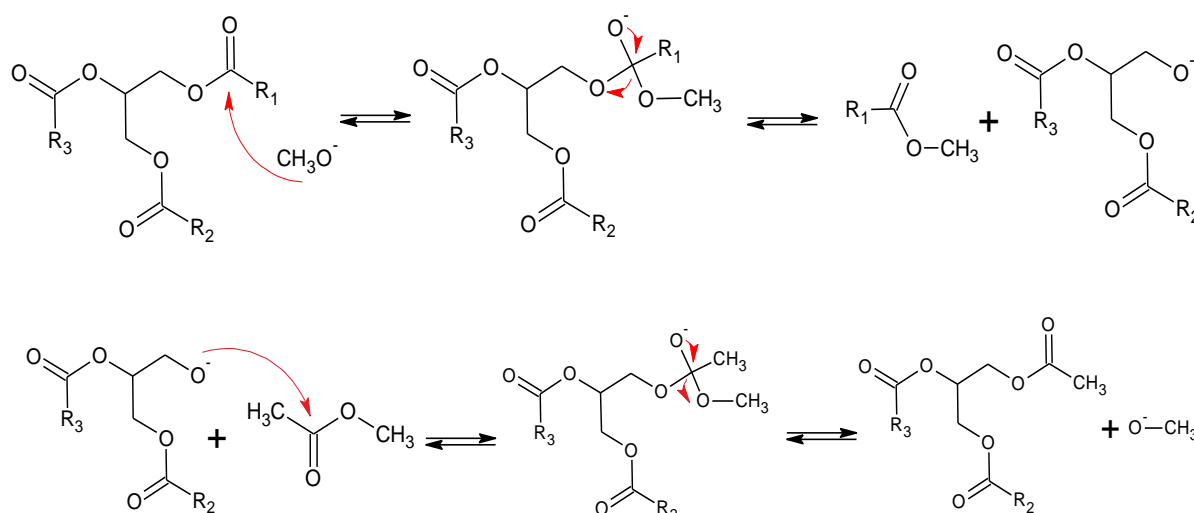


FIGURA 5-TROCA DE GRUPO ÁLCOOL E GRUPO ÁCIDO DURANTE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE TRIACILGLECERÓIS COM ACETATO DE METILA. "R1, R2, R3" REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS [ADAPTADO 25].

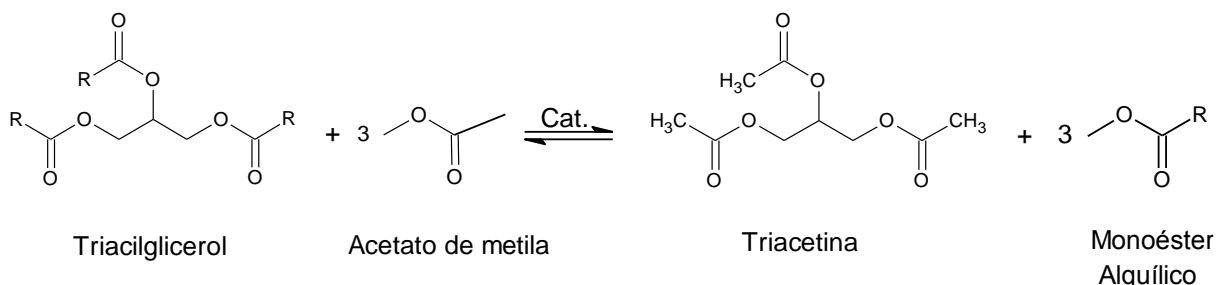


FIGURA 6-REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL COM ACETATO DE METILA. "R" REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUILA CONTENDO EM MÉDIA DE 18 A 22 CARBONOS.

A interesterificação de óleos e gorduras com acetato de metila em meio heterogêneo oferece uma alternativa promissora comparado à transesterificação, visto que o aumento significativo do glicerol formado na alcoólise processo é associado a desvantagens econômicas e ambientais [26].

A triacetina, obtida como coproduto no processo de interesterificação possui maior valor agregado em relação a glicerina obtida no processo de transesterificação, além disso, possui características de solubilidade mútua, ou seja, é solúvel mesmo que parcialmente, em meio com baixa e elevada polaridade, podendo atuar assim como aditivo ao biodiesel, melhorando propriedades como ponto de fluidez e viscosidade, resultando também em um combustível com melhor desempenho a baixas temperaturas. Portanto, uma pequena contaminação de triacetina na formulação dos monoésteres obtidos a partir de óleos vegetais é desejável, isso naturalmente, facilita o processo de purificação dos monoésteres graxos [23].

Estudos recentes têm mostrado que a triacetina pode ser adicionada à formulação de biodiesel em até 10% em massa, e ainda atender aos padrões de qualidade estabelecidos pela american society for testing and materials (ASTM) D6451 e EN 14214 [27]. Também pode ser utilizada como aditivo para melhorar as propriedades do biodiesel. De acordo com Mota e colaboradores [28] a adição de apenas 1% de triacetina no biodiesel oriundo do óleo de canola diminui em 9 °C o seu ponto de congelamento.

A maioria dos trabalhos utilizam catalisadores enzimáticos em reações de interesterificação. No entanto a catálise química também é possível e geralmente acontece com a aplicação de catalisadores alcalinos, tal como na transesterificação.

Orçaire e colaboradores [29] utilizaram o acetato de metila em uma reação enzimática com dois tipos de lipases comerciais, Burkholderia cepacia e Candida antarctica, utilizando óleo de girassol, mas obtiveram um rendimento de apenas 56% de biodiesel, além de um longo período de reação (200 h).

Usai *et al.*, [30] converteram óleos vegetais, simultaneamente, em ésteres e triacetina, a partir de tributirato de glicerol (tributirina) e acetato de metila. Esta reação foi catalisada por lipases (*Candida Antarctica*) com rendimentos de 70 % de ésteres de ácidos graxos e triacetina, porém essa técnica necessitou de 13 h de reação.

Casas *et. al.*, [23] demonstraram a viabilidade técnica da produção de monoésteres de ácidos graxos e triacetina por interesterificação química do óleo de girassol com acetato de metila, a 50 °C com os mesmos catalisadores básicos utilizados na transesterificação convencional (metóxidos de sódio ou de potássio). No entanto, as baixas solubilidades desses catalisadores alcalinos, em acetato de metila, diminuíram a velocidade da reação, sendo necessário um agente de transferência de fase, o polietileno glicol (PEG-200) [29].

Em seguida, Casas *et. al.*, [25] investigaram o metóxido de potássio metanólico comercial, por este ser totalmente solúvel na mistura de reação, como catalisador na interesterificação química do óleo de girassol com acetato de metila. Com rendimentos de 77 % em ésteres metílicos e 12% de triacetina.

1.4 Catalisadores para produção de monoésteres alquílicos

1.4.1 Processo catalítico em meio homogêneo

O processo de produção de monoésteres alquílicos por catálise homogênea é mais rápido quando comparado com a catálise heterogênea, pois apresenta a vantagem de o catalisador estar diretamente em contato com a mistura de reação, e, conforme já discutido, a catálise homogênea básica se apresenta menos corrosiva comparado com a ácida, tornando o processo mais atrativo do ponto de vista industrial [3, 31].

Entretanto, as reações em meio alcalino têm como inconveniente a formação de sabões, tanto pela neutralização de ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos monoésteres alquílicos formados. Estas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, o que diminui o rendimento da reação e dificulta o processo de separação dos produtos formados, sendo necessária a realização de várias etapas de separação e purificação [32].

Estes fatos somados podem encarecer o processo de obtenção dos monoésteres e geralmente envolvem a geração de grandes volumes de resíduos de difícil tratamento, deixando de ser interessantes do ponto de vista ambiental e econômico [33,34].

Como a catálise ácida não apresenta restrições quanto a presença de ácidos graxos livres, pode ser utilizada no processamento de óleos de elevada acidez, promovendo reações de esterificação e transesterificação simultâneas [35]. Os principais catalisadores desta classe são os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico. No processo de transesterificação a catálise ácida conduz a elevados rendimentos em ésteres alquílicos (99%), mas as reações são lentas, sendo necessárias temperaturas elevadas e mais de 3 h de reação [36].

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos.

1.4.2 Processo catalítico em meio heterogêneo

O processo catalítico heterogêneo tem sido objeto de forte investigação, pelo fato de apresentarem muitas vantagens em relação aos processos homogêneos, como a facilidade de separação dos produtos da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, não são corrosivos e, ainda são de fácil regeneração, possibilitando a sua reutilização, bem como a menor geração de resíduos ao final do processo [37, 38].

Tais catalisadores podem conter, em suas estruturas sítios básicos e/ou ácidos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis. Algumas desvantagens da utilização de catalisadores heterogêneos é a menor velocidade das reações, quando comparada à catálise homogênea que faz uso de catalisadores básicos, e a possibilidade de lixiviação para o meio de reação, além da possível desativação [39].

Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores heterogêneos em potencial para a síntese de monoésteres alquílicos, tais como zeólitas, óxidos inorgânicos e alumina dopada com metais alcalinos; dentre os quais as hidrotalcitas (argilas aniônicas com estrutura lamelar), apresentam-se atraentes, pois possuem grande área superficial, além de estabilidade térmica (decomposição acima de 200 °C) [5, 40, 41].

O desenvolvimento de catalisadores a partir de precursores do tipo hidrotalcita permite aumentar a atividade catalítica e o tempo de vida útil do

catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa [42].

O uso de hidróxidos duplos lamelares contendo os íons magnésio e alumínio intercalados com íons carbonato, em diferentes relações molares foram investigados na transesterificação de óleo de soja, chegando a conversões em monoésteres metílicos de 90 %, em reator fechado a temperatura de 230 °C, numa razão molar (RM) álcool: óleo de 13:1, um tempo de reação de 1 h, utilizando 5 % (m/m) de catalisador. A reutilização do catalisador foi avaliada e pode-se perceber que os rendimentos diminuiriam chegando a 60 % numa terceira reciclagem, com a lavagem e o tratamento térmico após cada reação. Isso se deve à mudança da estrutura característica do sólido lamelar, na qual óxidos de alumínio se encontram dispersos na matriz de MgO, caracterizando uma única fase [43].

A transesterificação do óleo de soja com carbonato de cálcio apresentou conversões de 95 % a 260 °C e 18 min de reação, sendo que o uso do catalisador durante cinco ciclos não levou a perdas em sua atividade [44].

Óxidos mistos de MgAlLi, derivados da calcinação a 600 °C por 10 h da hidrotalcita Li/MgAl, foram utilizados como catalisadores para a transesterificação de acetato de metila [45]. 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 melhor investigada.

Serio e colaboradores (2006) utilizaram hidrotalcita calcinada (AlMg) e óxido de Magnésio (MgO) como catalisador para a reação de transesterificação utilizando óleo de soja e metanol como reagentes. Os resultados de conversão indicam que as hidrotalcitas calcinadas apresentam melhores valores de conversão em éster, chegando a aproximadamente 80% em 180 min de reação e temperatura de 100 °C, enquanto diferentes catalisadores a base de MgO converteram no máximo 35% do óleo em éster no mesmo tempo. Isso ocorre devido a estrutura do catalisador, que possui sítios ativos básicos muito fortes. No caso das hidrotalcitas, a presença de poros grandes favorece a reação, tornando os sítios ativos mais acessíveis às moléculas de triacilglicerol. Em situações nas

quais temperaturas elevadas são utilizadas, a conversão pode estar associada à atuação de sítios básicos fortes, levando a conversões superiores a 95% em monoéster [46, 47].

Frusteri e colaboradores [48] investigaram o desempenho catalítico de uma nova classe de óxidos mistos de manganês-cério (MnCeOx) na transesterificação do óleo de girassol com metanol, obtendo rendimento de 85 % de monoésteres, nas condições de razão molar (RM) de 12 mol / mol; 1% em peso do catalisador (m/m), a 200 °C, durante 5 h. Os autores também constataram um aumento na velocidade da reação com o aumento da porosidade do catalisador realçando assim que a porosidade do catalisador influencia estritamente a acessibilidade dos locais ativos.

Neste trabalho foram utilizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs), hidroxissais lamelares (HSLs) e um carboxilato lamelar, para a síntese de monoésteres alquílicos e triacetina, a partir da interesterificação do óleo de soja com o acetato de metila. Cabe ressaltar que não foram encontrados outros trabalhos que relatem o uso desses sólidos catalíticos em processos de interesterificação.

Foram testados como catalisadores o HDL $Zn_2Al(NO_3)_6$, o HSL ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ HNZ, hidroxinitrato de zinco), a hidrotalcita e o estearato de zinco comercial (carboxilato lamelar). No entanto foram desenvolvidos um conjunto maior de experimentos para os dois catalisadores que se mostraram mais promissores nos ensaios preliminares, o HDL $Zn_2Al(NO_3)_6$ e o estearato de zinco comercial.

1.4.2.1 *Hidróxidos duplos lamelares*

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), são compostos do tipo da hidrotalcita ou argilas aniônicas e podem ser representados genericamente através da fórmula: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot H_2O$ na qual: M^{2+} representa um cátion bivalente; M^{3+} representa um cátion trivalente; A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m^- [49].

São compostos que apresentam dois cátions metálicos na lamela coordenados octaetricamente aos íons hidroxila nos quais parte dos cátions

divalentes são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes, gerando um excesso de carga positiva das lamelas, que é compensada pela intercalação de ânions hidratados (Figura6). Os ânions e as moléculas de água localizados na região interlamelar são arranjados de maneira desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e da formação de ligações com as lamelas que são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, mas pela atração eletrostática. A mobilidade desses ânions propicia a substituição desses por troca iônica em solução, sendo que uma grande quantidade de ânions pode ocupar este domínio interlamelar. Os cátions bivalentes mais comuns são o Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; enquanto que os cátions trivalentes mais comuns são o Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [50, 51].

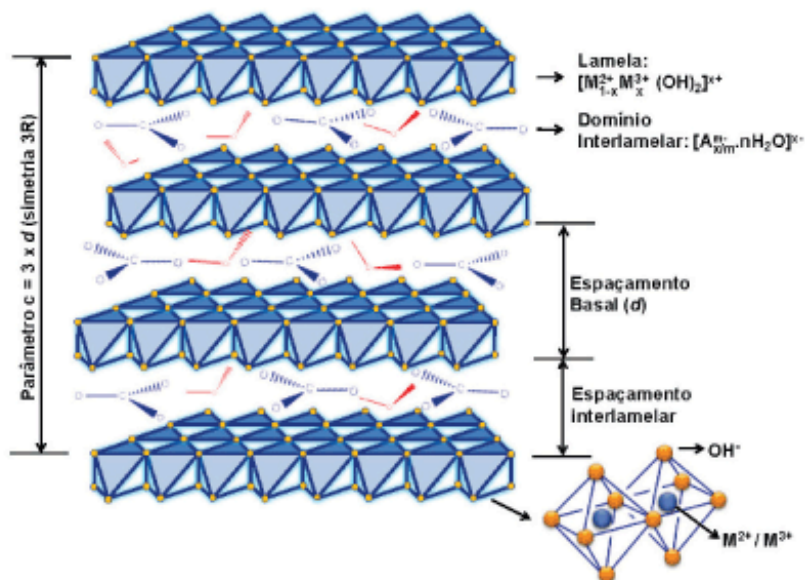


FIGURA 7-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL [49].

Baseados nesta característica estrutural, Choudary e colaboradores [52] apresentaram um esquema para a proposta de mecanismo da transesterificação modelo do acetoacetato de etila (Figura 7).

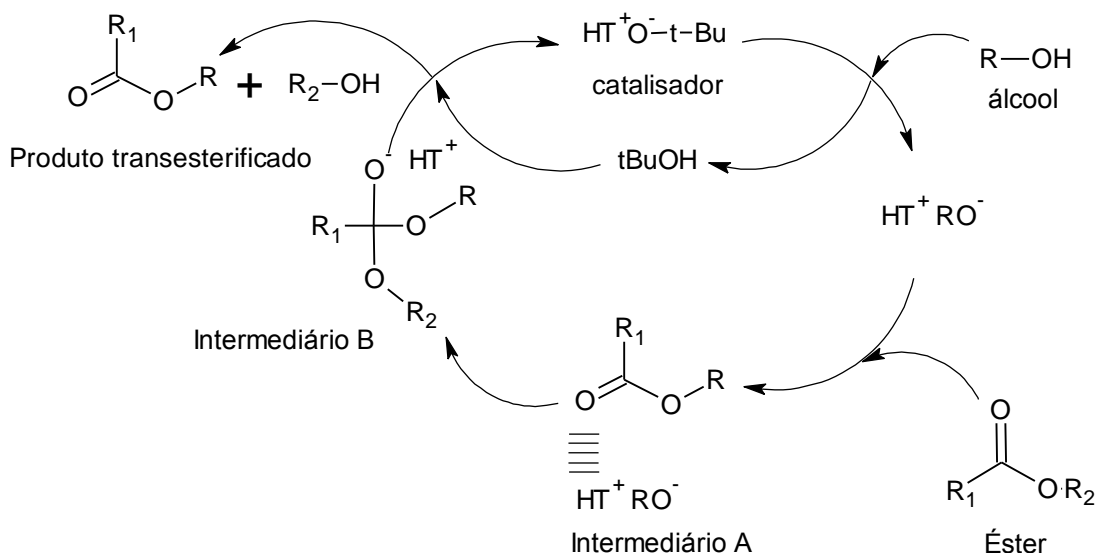


FIGURA 8-PROPOSTA PARA O MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADO PELO HDL. HT⁺ REPRESENTA A ESTRUTURA LAMELAR DO HDL COM CARGA POSITIVA E R, R₁ E R₂ REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUILA.

No mecanismo proposto para transesterificação ocorre a abstração de um próton do álcool pelo íon *t*-butóxido, formando o íon alcóxido correspondente que é estabilizado pela carga catiônica do íon alumínio na estrutura lamelar do HDL. A carga catiônica favorece a interação das lamelas com o grupo carbonila do éster, formando o intermediário A. O íon alcóxido RO⁻ ataca o carbono da carbonila do éster, formando o intermediário B. Este abstrai um próton do *t*-butanol, regenerando o catalisador e dando origem aos produtos da transesterificação.

1.4.2.2 Hidroxissais lamelares

Os hidroxissais lamelares (HSLs) são estruturalmente semelhantes aos HDLs, no entanto a capacidade de troca aniônica destes compostos é originada de forma distinta do que nos HDLs. A formulação típica pode ser descrita como $M^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} é um divalente como por exemplo Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e $\text{A}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, representa o ânion hidratado, intercalado ou ligado covalentemente à lamela, conforme ilustra a Figura 8[54]. Diversos oxoânions podem substituir as hidroxilas de um hidróxido simples para formar um hidroxissal lamelar, como NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , os quais conferem diferentes graus de estabilidade aos compostos formados.

Estes materiais também podem ser entendidos como estruturas semelhantes à brucita, porém, de maior complexidade, no qual alguns íons hidróxido dos vértices dos octaedros são substituídos por moléculas de água ou outros ânions. Como as lamelas assim descritas possuem densidade de carga positiva, ânions são intercalados nos espaços interlamelares para promover o equilíbrio elétrico. A formulação típica pode ser descrita como $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$, em que M^{2+} é um cátion metálico divalente como por exemplo Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e $A^{m-}.yH_2O$, representa o ânion hidratado, intercalado ou ligado covalentemente à lamela. Nos HSLs, dois metais podem ainda ser combinados na mesma estrutura, originando os hidroxissais duplos lamelares (HSDLs), com a seguinte formulação típica: $[(M^{+2}_{1-y}Me^{+2}_y)(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.zH_2O$, onde M^{+2} e Me^{+2} representam dois metais divalentes. Combinações de Zn/Co, Zn/Ni, Zn/Cu, Cu/Ni, Ni/Cu, Cu/Zn e Cu/Co já foram descritas e muitas outras são passíveis de serem sintetizadas [55].

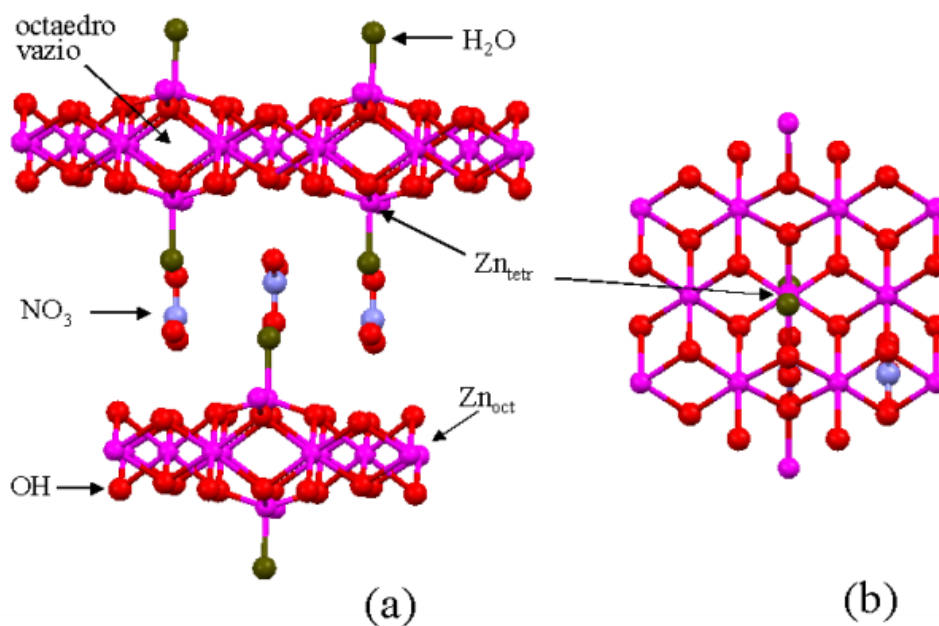


FIGURA 9-ESTRUTURAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO: VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B).

1.4.2.3 Carboxilatos lamelares

Os carboxilatos de zinco (II), obtidos de cadeias saturadas de ácidos carboxílicos, obedecem à fórmula $Zn(C_nH_{2n+1}COO)_2$. Nestes compostos, o zinco

ocupa o centro de um tetraedro regular e estão coordenados na forma de ponte aos íons carboxilato distintos, existindo apenas interações fracas de van der Waals entre as cadeias dos carboxilatos [56].

A coordenação do carboxilato ao íon metálico pode ser monodentado, bidentado ou em forma de ponte, cuja conformação pode determinar a estrutura cristalina do composto. Porém nos carboxilatos lamelares, a coordenação ocorre somente na forma de ponte [56].

A presença de metais nas estruturas desses catalisadores lamelares, que atuam como sítios ativos nas reações, possuem dimensões reduzidas e lamelas individuais com as mesmas características do cristal estendido. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de altíssima área superficial, o que permite a maximização da atuação dos metais como catalisadores [57].

O octanoato de zinco (Figura 9) é um 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 [58].

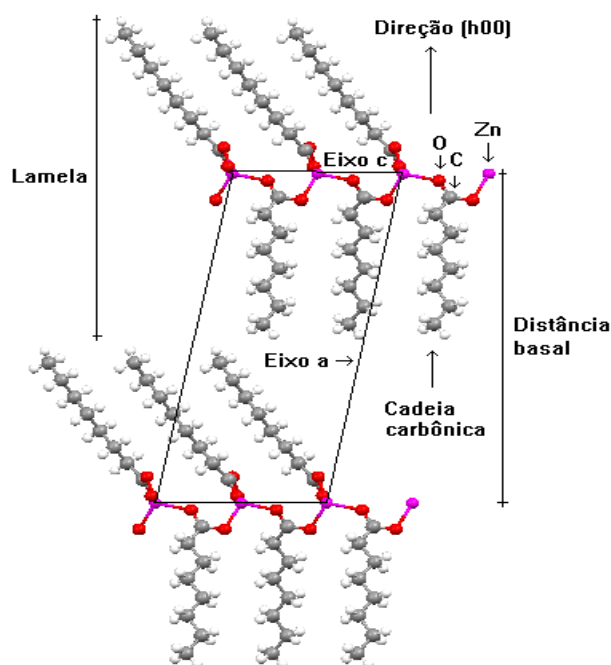


FIGURA 10-ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO [56].

De uma forma geral, os mecanismos envolvendo catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos são semelhantes aos mecanismos aceitos para

reações em meio homogêneo em reações de transesterificação e esterificação. Ou seja, ocorrem pela formação de fortes nucleófilos, através do íon metóxido, e a estabilização a partir do próton do álcool, ou a partir da ativação do carbono da carbonila, devido à capacidade dos catalisadores de atuarem como ácidos de Brønsted-Lowry ou de Lewis.

Uma proposta de mecanismo para a atuação destes carboxilatos de zinco foi realizada com base na acidez de Lewis inerente ao cátion Zn^{2+} , conforme pode ser visualizado na Figura 10.

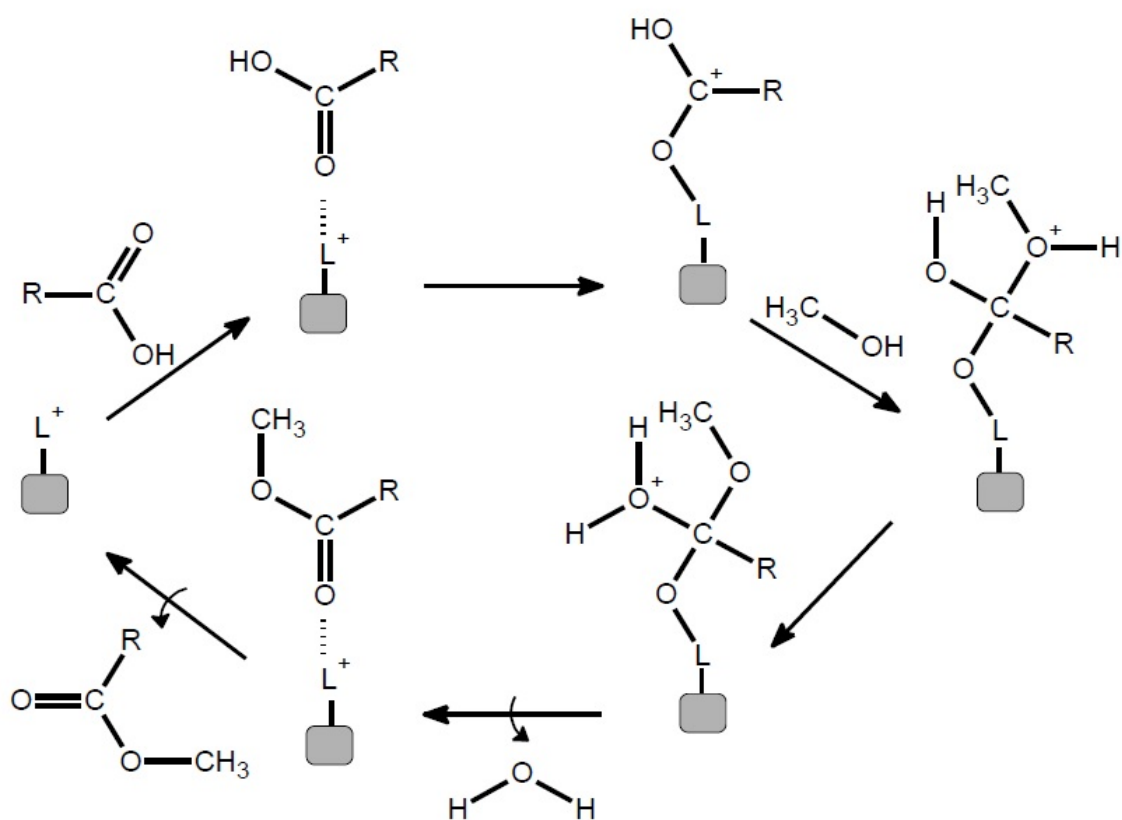


FIGURA 11-MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS (ADAPTADO DE [6]), L^+ RELATIVO AO ION DE ZINCO (Zn^{2+}).

O mecanismo propõe que o cátion Zn^{2+} presente na estrutura aumente a densidade de carga positiva do carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico da hidroxila alcoólica [6].

1.5. Coprodutos da produção de monoésteres alquílicos (biodiesel)

A elevada produção da glicerina, ocasionada pelo processo de produção do biodiesel, tem saturado sua disponibilidade no mercado e a sua demanda mundial é limitada, o que está causando um declínio progressivo em seu preço. A vista disso, o desafio que se apresenta é de caráter tecnológico, como desenvolvimento de tecnologias de valorização desse coproduto que sejam viáveis economicamente em níveis industriais [4].

Dentro deste contexto a triacetina (acetato de glicerol) se destaca com um dos principais produtos químicos obtidos através da conversão do glicerol, sendo uma maneira eficiente e plausível para a agregação de valor desse coproduto [58].

A triacetina é um óleo transparente, combustível e de sabor amargo, encontrado naturalmente como óleo de fígado de bacalhau, em manteiga, e outras gorduras [59]. Sua principal funcionalidade é como plastificante do acetato de celulose contido nos filtros para cigarros, além de acelerador de curado nas resinas de auto-curado na indústria da fundição, agente fixador em perfumaria, solvente para especialidades químicas. Na medicina é utilizada como tópico fungicida, manufatura de cosméticos, empregado para o recobrimento de comprimidos na indústria farmacêutica. Pode ainda ser utilizada como removedor do dióxido de carbono do gás natural e misturada a combustíveis, sobretudo ao diesel e biodiesel visando a melhoria das propriedades de fluidez e diminuição da emissão de materiais particulados [26].

Portanto, a inovação proposta neste trabalho está relacionada ao processo de interesterificação dos triacilgliceróis, substituindo o metanol/etanol por acetato de metila e obtendo, além dos monoésteres metílicos, simultaneamente a triacetina como co-produto, utilizando catalisadores lamelares, em um processo catalítico em meio heterogêneo.

2. OBJETIVO GERAL

Preparação simultânea de monoésteres alquílicos e triacetina por reação de interesterificação do óleo de soja e acetato de metila utilizando hidróxido duplo lamelar (Zn_2AlNO_3), hidroxissal lamelar ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) (HNZ, hidroxinitrato de zinco), carboxilato lamelar (EZCom, estearato de zinco comercial) e hidrotalcita comercial, como catalisadores.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização físico-química do óleo de soja;
- Síntese do hidróxido duplo lamelar Zn_2AlNO_3 ;
- Síntese do hidroxissal lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, (HNZ, hidroxinitrato de zinco);
- Caracterização dos catalisadores lamelares (Zn_2AlNO_3 , HNZ, hidrotalcita e estearato de zinco comercial) utilizando técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e medidas simultâneas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura calculada (cDTA);
- Determinação da composição química em ácidos graxos do estearato de zinco comercial (EZCom) por cromatografia em fase gasosa;
- Realização de reações preliminares a fim de obter informações mínimas para o desenvolvimento de um conjunto maior de experimentos para os catalisadores mais promissores;
- Determinação das melhores condições de síntese utilizando variáveis como temperatura, razão molar e quantidade de catalisador;
- Análise dos produtos de reação;
- Análise de metais nos produtos da reação de interesterificação utilizando um espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES);
- Caracterização dos catalisadores após o uso por DRX, FTIR e TG/cDTA;
- Realização de estudos de reuso dos catalisadores.

4. MATERIAIS

O óleo de soja refinado sem adição de antioxidantes foi cedido pela empresa Nutriz Agroindustrial de Alimentos, o carboxilato lamelar, (estearato de zinco comercial - EZCom), foi adquirido da Sim Estearina Indústria Comércio®. Os reagentes (acetato de metila, ácido acético, anidrido acético, ácido láurico, etanol, carbonato de sódio, carbonato de amônio, cloreto de zinco, cloreto de alumínio, cloreto de magnésio, nitrato de zinco, nitrato de alumínio, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e solventes) foram utilizados em grau analítico.

5. MÉTODOS

5.1. Caracterização físico-química do óleo

5.1.1. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado pela norma da American Oil Chemists' Society (AOCS) Ca-5a-40, por meio de uma titulação de aproximadamente, 0,6 g de amostra com solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ (KOH P.A., mín. 99 %) previamente padronizada com biftalato de potássio P.A. (C₈H₅KO₄ mín. 99,5 %).

5.1.2. Índice de saponificação

Para a determinação do índice de saponificação foi utilizado o método titulométrico que emprega a fenolftaleína como indicador e uma solução titulante de ácido clorídrico, conforme metodologia prevista pela AOCS Cd 3-25. O valor obtido foi utilizado para o cálculo da massa molar média do óleo.

5.1.3. Composição e identificação de ácidos graxos

A determinação da composição de ácidos graxos foi realizada segundo o método de Hartman e Lago [60], usando solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol como agente esterificante.

Os ácidos graxos foram identificados por cromatografia em fase gasosa (CG), conforme a norma EN14103, na qual 1 µL da fase orgânica é injetada em um cromatógrafo Shimadzu equipado com uma coluna de 15 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,1 µm de espessura. Com condições de análise de: detector por ionização em chama a 380°C e gás de arraste He. A programação de temperatura foi de: 1 min a 50°C, 50°C a 180°C (15°C.min⁻¹), 180°C a 230°C (7°C.min⁻¹), 230°C a 370°C (10°C.min⁻¹), 5 min a 370°C.

5.1.4. Densidade

A densidade foi determinada por densímetro para petróleo e seus derivados líquidos, da marca Inconterm, com escala de 0,950 a 1,000 g mL⁻¹, conforme a norma NBR 7148.

5.2. Síntese do hidróxido duplo lamelar (Zn₂AlNO₃)

O HDL Zn₂AlNO₃, foi sintetizado seguindo a metodologia utilizada por Yang *et.al.* [61].

Preparou-se uma solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado, e nitrato de alumínio nonahidratado, em 70 mL de água descarbonatada, denominada solução “A”. Em seguida preparou-se 150 mL de uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol/L, denominada solução “B”.

A solução “A” e solução “B” foi lentamente adicionada ao reator sob agitação vigorosa, utilizando um funil de separação de haste prolongada. A temperatura de precipitação foi de aproximadamente 45 °C, sendo a síntese realizada em atmosfera de nitrogênio e a fração sólida obtida foi lavada com água

e seca a 70 °C até a massa constante. O esquema de aparato experimental desta síntese pode ser observado na Figura 11.

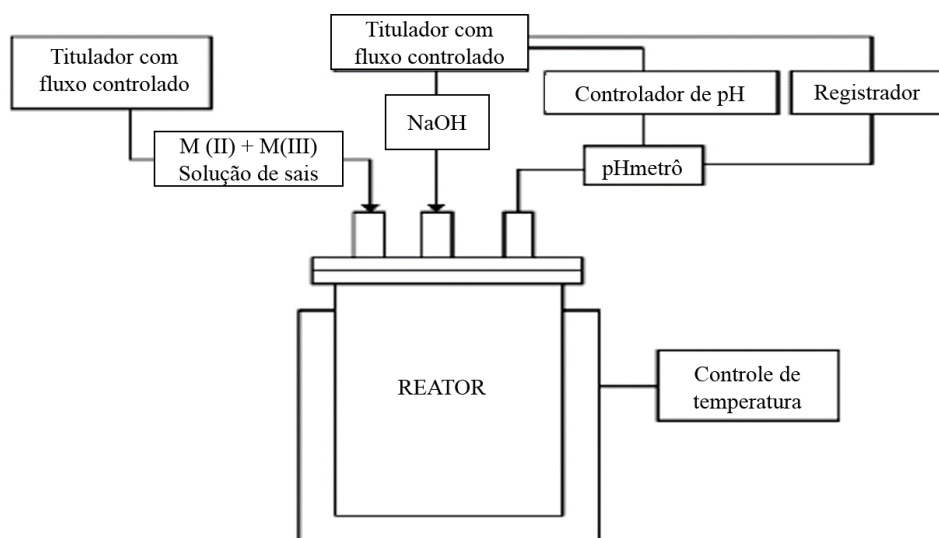


FIGURA 12 - ESQUEMA DE APARATO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DO HDL [ADAPTADO 62].

5.3 Síntese do hidroxissal lamelar $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$

O HNZ, hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$), foi sintetizado seguindo a metodologia utilizada por Arizaga *et al.*, [64].

O ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) foi sintetizado por precipitação. Adicionou-se lentamente uma solução aquosa de hidróxido de amônio a 30 % em nitrato de zinco $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação e aquecimento a 45-50 °C, durante 1 h e o pH foi mantido próximo a 9,0. O sólido obtido na síntese foi lavado com água por várias vezes e centrifugado após cada lavagem para separação do sólido disperso na fase aquosa. O material foi então seco em estufa a 70 °C até peso constante.

5.4. Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores antes e após uso, foram utilizadas técnicas de análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e medidas

simultâneas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial calculada (cDTA).

5.4.1. *Difração de raios X (DRX)*

As medidas foram realizadas em aparelho Shimadzu DRX-6000, disponível no Departamento de Química da UFPR, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) operando a 40 kV e 30 mA, em velocidade de varredura em 2θ . As distâncias interplanares foram obtidas com auxílio da Lei de Bragg.

5.4.2. *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Para esta análise utilizou-se um aparelho Bomem Michelson MB1000, em modo de transmissão, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e aquisição de 16 varreduras, disponível no Departamento de Química da UFPR. As pastilhas de brometo de potássio foram preparadas após mistura de 1 % da amostra de teste em KBr seco e prensagem a 8 ton.

5.4.3. *Análise termogravimétrica- TGA e análise térmica diferencial calculada - cDTA)*

As medidas de TGA e DTA foram realizadas de modo simultâneo em um equipamento Mettler Toledo, em cadinhos de platina, fluxo de ar sintético de 50 mL/min e velocidade de varredura de $10 \text{ }^\circ\text{C /min}$ de 25 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.4. *Identificação ácidos graxos constituintes no carboxilato, estearato de zinco comercial (EZCom).*

A determinação foi realizada segundo o método de Hartman e Lago [58], usando solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol como agente esterificante.

Os ácidos graxos foram identificados por cromatografia em fase gasosa (CG), conforme a norma EN14103, na qual 1 μL da fase orgânica é injetada em um cromatógrafo Shimadzu equipado com uma coluna de 15 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,1 μm de espessura. Com condições de análise de: detector por ionização em chama a 380°C e gás de arraste He. A programação de temperatura foi de: 1 min a 50°C, 50°C a 180°C (15°C min⁻¹), 180°C a 230°C (7°C min⁻¹), 230°C a 370°C (10°C min⁻¹), 5 min a 370°C.

5.5. Método de síntese dos monoésteres graxos e caracterização dos materiais obtidos

Uma condição preliminar foi estabelecida para os testes de síntese dos monoésteres graxos, a fim de se testar os diferentes catalisadores, nas mesmas condições de reação, com o intuito de desenvolver um conjunto maior de experimentos para um ou, no máximo, dois catalisadores que se mostraram mais promissores nos ensaios.

As reações foram realizadas utilizando uma massa de 5% de catalisador em relação à massa de material graxo utilizado em cada experimento. Os catalisadores testados foram o hidróxido duplo lamelar (HDL)- $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6$, hidrotalcita comercial, hidroxissal lamelar (HSL)- hidroxinitrato de zinco (HNZ) e carboxilato lamelar- estearato de zinco comercial (EZCom). Após ensaios prévios de otimização, os ensaios foram efetuados a 140 °C, por 2 h com razão molar de 3:1 acetato: óleo, sendo que as reações foram conduzidas em um reator Büchiglass, modelo “miniclave drive”, na qual a rotação foi definida em 600 rpm.

A seguir foi realizado um conjunto maior de experimentos para os catalisadores EZCom e HDL, para as quais as reações foram realizadas utilizando uma massa de 15% de catalisador em relação à massa de material graxo, a 175 °C, variando o tempo de reação e a razão molar acetato:óleo, sendo que as reações também foram conduzidas em um reator Büchiglass, modelo “miniclave

drive”, com rotação de 600 rpm, todos os experimentos e análises foram realizados em duplicata.

Após a realização de cada experimento, o catalisador foi separado por centrifugação e lavado com solução 1:1 de etanol:hexano, e seco a 70°C até peso constante e em seguida caracterizado por FTIR, DRX e TGA/cDTA. Todo o material restante foi transferido para um evaporador rotativo.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada em um aparelho *Waters* modelo 1515, utilizada na quantificação de acilgliceróis e monoésteres obtidos nos processos de interesterificação das reações preliminares.

As reações seguintes, utilizando o HDL e o EZCom foram quantificadas por cromatografia em fase gasosa (GC) e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H).

As análises por CG foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu® GC-7AG com detector de ionização de chama, utilizando para separação dos componentes uma coluna Agilent CP9078 (15 m x 0,32 mm de diâmetro interno e filme de 0,45 μm). O gás de arraste utilizado foi H_2 em um fluxo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto que o volume de injeção foi de 1 μL . As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 380 °C e 400 °C respectivamente, com uma programação de aquecimento de 50 °C até 400 °C, até a eluição total dos componentes. A identificação de cada composto foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos.

As análises por GPC e CG foram efetuadas 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), ésteres (m)etílicos, monoacetina (propil-2,3-dihidroxido acetato), diacetina (2-hidroxipropano-1,3-dil diacetato), triacetina (propano-1,2,3,-triila triacetato).

Os espectros de RMN de ^1H , utilizados nos experimentos de reuso, foram adquiridos a temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN Bruker AVANCE 400 operando a 9,4 Tesla, observando o núcleo de hidrogênio a 400,13 MHz, equipado com uma sonda multinuclear de observação direta de 5 mm e gradiente de campo na orientação z. Os espectros de RMN de ^1H quantitativos foram adquiridos com 64 K pontos através de pulsos de excitação de 90°, acumulo de 16 varreduras, janela espectral dê 9,5 ppm e tempo de reciclagem de

2,5 s. Os espectros de RMN de ^1H foram processados com o auxílio do programa TOPSPIN aplicando-se inicialmente uma multiplicação exponencial dos FIDs por um fator de 1,0 Hz seguido da transformada de Fourier para a construção dos espectros com 128K pontos. Os deslocamentos químicos são expressos em ppm (δ) em relação ao sinal do TMS em 0,00 ppm, utilizado como referência interna e o solvente é clorofórmio deuterado.

5.6. Teste de reuso do catalisador

Foram realizados testes de reuso para ambos os catalisadores, na melhor condição reacional avaliada neste trabalho, ou seja, de 15% de catalisador para o EZCom e 5% para o HDL, razão molar acetato de metila: óleo de 24:1, por 10 h a 175 °C. Após a reação, o sólido foi lavado com uma solução de metanol:hexano (1:1) por três vezes e seco em estufa a 60 °C por 24 h. Posteriormente, o catalisador foi utilizado em novo ciclo, perfazendo três ciclos consecutivos de reação.

5.7. Análise de metais nos produtos da reação de interesterificação

Para avaliar se houve lixiviação para o meio reacional, fez-se análise de metais nos produtos que apresentaram maior conversão na reação de interesterificação.

O procedimento da dissolução de amostra foi realizado pelo método descrito por Dugo *et al.* (2003a,b), a partir 4g de amostra, 2 mL de H_2O_2 30 % e 10 mL de HCl ultrapuro (36 %, v/v). Esta mistura foi aquecida a 90 °C em um becker de vidro Pyrex[®], previamente limpo em solução de HNO_3 2 % por 24 h e exaustivamente lavado com H_2O 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 para induzir a separação das fases. 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 então levadas a um balão de 250 mL, que foi aferido com água ultrapura. Um branco foi realizado seguindo o mesmo procedimento e utilizando

os mesmos reagentes, porém, na ausência de amostra. Este branco foi analisado e os resultados, em relação à concentração de metais, foram descontados daqueles obtidos a partir da amostra contendo o catalisador.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo iCAP 6500 Thermo Fisher Scientific®. O equipamento possui um detector de estado sólido (CID), 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 com 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, limite de quantificação de 1,000 µg.L⁻¹ e padronização interna com ítrio (Y) na concentração de 0,100 mg.L⁻¹[65].

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização físico-química do óleo de soja

As propriedades físico-químicas do óleo de soja são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2- PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA O ÓLEO DE SOJA.

Parâmetro	Método	Unidade	OSR	VRO
Índice de acidez	AOCS Ca 5a-40	mgKOH/g amostra	0,82	-
Acidez	AOCS Ca 5a-40	% ácido oleico	0,41	<0,3
Índice de saponificação	AOCS Cd 3-25	mgKOH/g	206,85	180-200
Densidade	-	g/cm ³	0,917	0,916-0,922
Massa molar média	-	g/mol	813	

OSR= Óleo de soja refinado VRO= Valores de referência para óleo de soja refinado de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), RDC n° 482 de 23/09/1999

O índice de acidez é definido pela quantidade de álcali, expressa em mg de KOH por g de amostra, que é necessário para atingir o ponto de viragem da titulação de amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original.

O índice de saponificação, expresso em mg de KOH necessária para saponificar 1 g de amostra, estima a quantidade de material graxo presente no óleo de soja refinado, que pode ser, teoricamente, transformado em monoésteres. Este também foi útil na determinação da massa molar média dos óleos (813 g/mol), valor este que serviu como parâmetro para estabelecer as relações molares adequadas às reações de interesterificação.

Os valores determinados para os índices de acidez e de saponificação para amostras de óleo de soja refinado sem adição de oxidantes se apresentaram acima dos valores de referência especificados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), enquanto a densidade apresentou-se coerente. No entanto estes valores são aceitáveis, visto que estas especificações são para fins alimentícios, o que não inviabiliza a utilização do óleo de soja refinado (OSR) para a produção de monoésteres para uso como biocombustível.

6.2. Composição e identificação de ácidos graxos do óleo de soja refinado

A mistura de ácidos graxos de soja é composta majoritariamente pelos ácidos linoleico, oleico e palmítico (88,18%), revelado pela análise por cromatografia em fase gasosa (Tabela 3) e apresentam-se de acordo com os dados descritos na literatura para o óleo de soja, dos quais a amostra de ácidos graxos de óleo de soja foi derivada [66].

TABELA 3-COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DOS ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA DETERMINADA POR GC.

Ácido Graxo	Nome	% (m/m)
C 16:0	Palmítico	10,85
C 18:0	Esteárico	3,86
C 18:1	Oleico	23,75
C 18:2	Linoleico	53,58
C 18:3	Linolênico	6,2
Outros*	-	1,7

*Considerados os ácidos graxos com concentração inferior a 0,5 %

6.3. Síntese e caracterização físico-química dos catalisadores

6.3.1. Hidróxido Duplo Lamelar Zn_2AlNO_3

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X do HDL, Zn_2AlNO_3 .

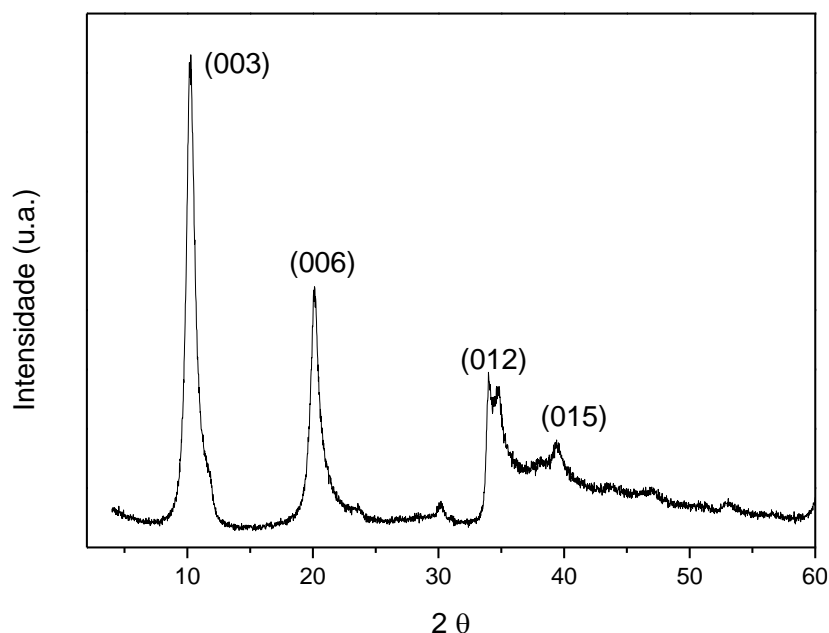
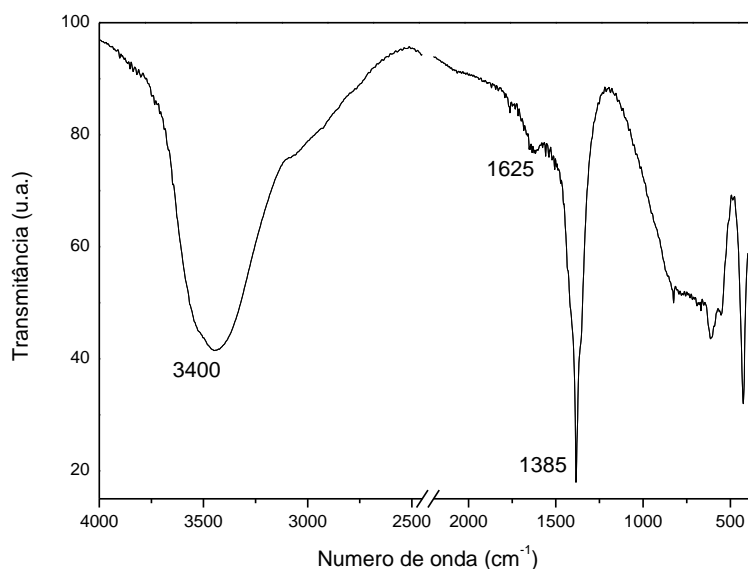


FIGURA 13- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO Zn_2AlNO_3 .

O material se apresenta com baixa cristalinidade e pequeno tamanho de cristais como observado pela largura dos picos de difração. O espaçamento basal para o HDL Zn_2AlNO_3 foi estimado pela inflexão do máximo do segundo pico basal (na região de 20°) como sendo de $8,7 \text{ \AA}$, coerente com a presença de íons nitrato no espaço interlamelar, condizente com a literatura [53,67].

No espectro de FTIR dos HDL Zn_2AlNO_3 (Figura 13), foi observada uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos O-H associados à estrutura do HDL e moléculas de água de hidratação dos íons intercalados. As bandas nas regiões de 1625 cm^{-1} também estão associadas à deformações angulares de moléculas de água. As bandas em número de onda inferiores a 500 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de ligações metal-oxigênio, enquanto que as bandas em 1385 a 1365 cm^{-1} correspondem às deformações axiais de íons nitrato [68], conforme sugerido pela difração de raios X (Figura 12).

FIGURA 14-ESPECTRO DE FTIR DO Zn₂AlNO₃.

Na Figura 14, são apresentadas as curvas de análise térmica (TGA/cDTA simultâneos) para o Zn₂Al-NO₃. Observa-se que até 220°C houve uma perda de massa de 10%, ocasionada pela remoção de moléculas de água, e a partir daí, uma perda de aproximadamente 50 % até 675 °C, atribuída a decomposição do nitrato intercalado, e formação de óxidos de zinco e alumínio que pode ser confirmada pelo pico em 248 °C. A massa do material restante foi aproximadamente 41 % até o final da análise, coerente com a massa teórica calculada para este composto e também relatada pela literatura, que é de aproximadamente 43 %.

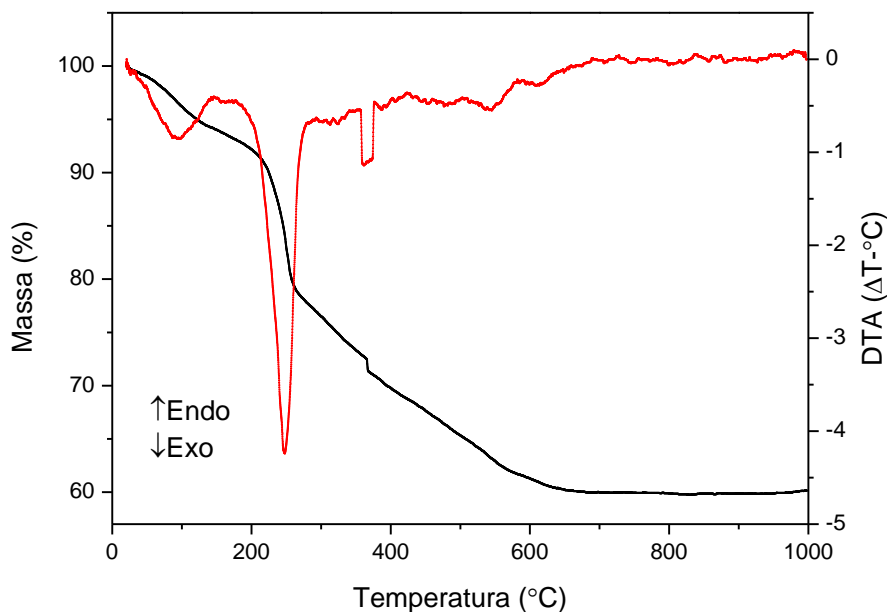


FIGURA 15-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA(TGA/cDTA) DO Zn_2AlNO_3 .

6.3.2- Hidróxido duplo lamelar- hidrotalcita

Observando o difratograma de raios X (Figura 15), constata-se que este material apresenta boa cristalinidade, com distorções ao longo do empilhamento das lamelas. Esse efeito é facilmente observado quando planos cristalográficos diagonais das lamelas são observados, os quais se apresentam alargados (ver picos de difração com índices 015 e 018). O espaçamento basal da hidrotalcita foi calculado em 7,8 Å, coerentes com a presença de íons carbonato no espaço interlamelar, com picos simétricos 7,8, 3,9, 2,5 Å consistente com a fase $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4(H_2O)$, identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS, apresentada pelo fabricante [69].

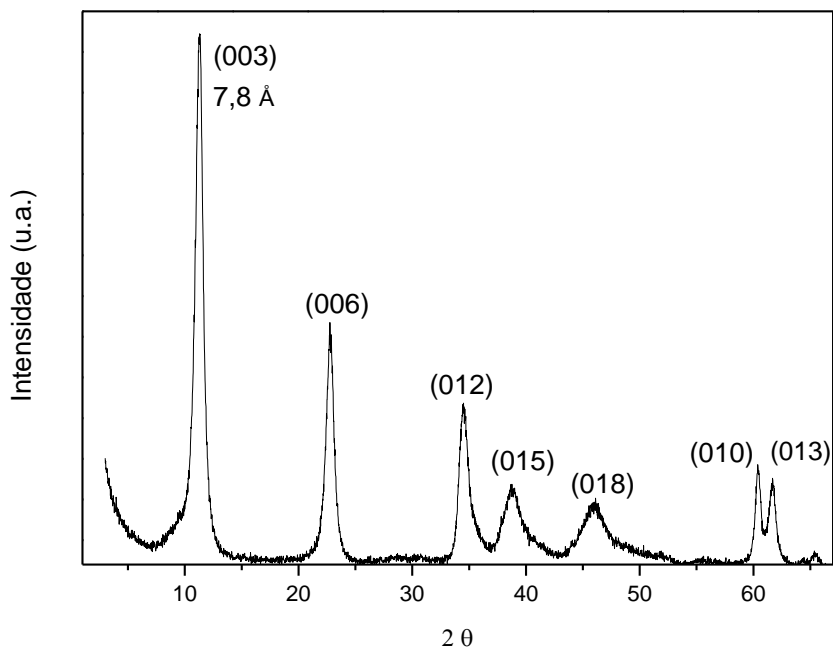


FIGURA 16-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA HIDROTALCITA.

No espectro de FTIR (Figura 16), foi observada uma banda larga na região de 3600 a 3400 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos O-H. Foram observadas bandas em 1490 e 1380 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial de íons carbonato. A banda na região de 1630 cm^{-1} está associada à deformação angular de moléculas de água [70].

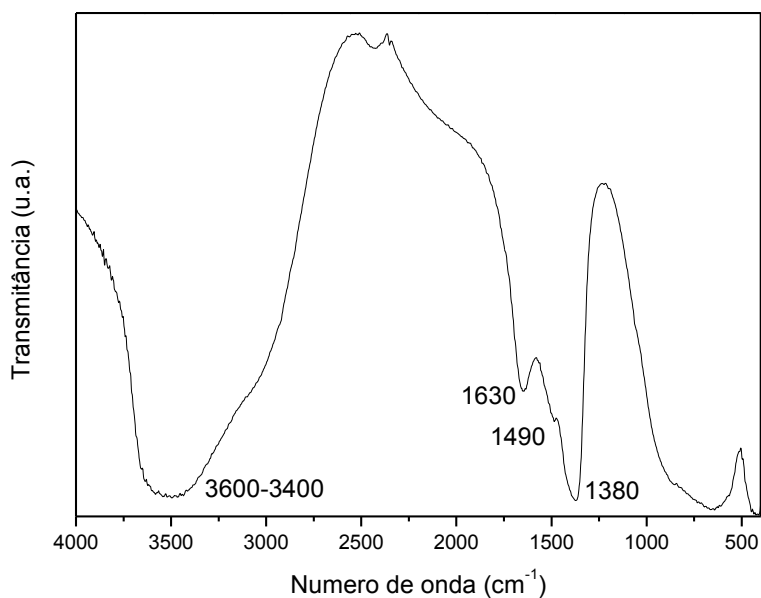


FIGURA 17- ESPECTRO DE FTIR DA HIDROTALCITA.

Na Figura 17, são apresentadas as curvas de análise térmica (TGA/cDTA simultâneos) para a hidrotalcita comercial. Observa-se que até 200 °C ocorrem as etapas de desidratação e desidroxilação, e entre 200°C e 600 °C a decomposição do carbonato resultando nos óxidos de magnésio e alumínio. Observa-se ainda a ocorrência de dois picos endotérmicos em aproximadamente 174°C e 376°C, associados aos eventos de perda de massa. A perda de massa final foi de aproximadamente 44 %, coerente com a perda de massa teórica e também relatada na literatura, que é de 45% [71].

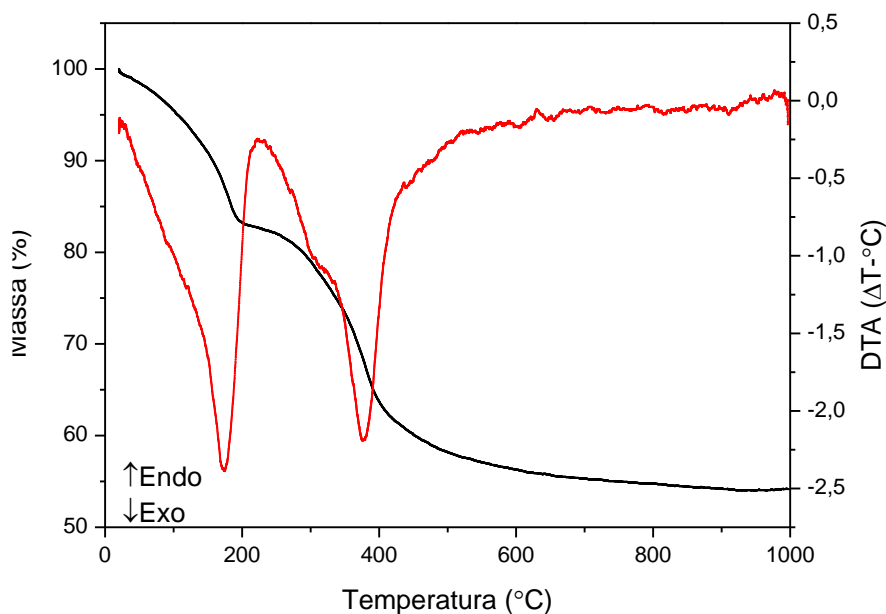


FIGURA 18-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/cDTA) DA HIDROTALCITA.

6.3.3. Hidroxissal lamelar- Hidroxinitrato de zinco (HNZ)

O padrão de difração de raios X para o hidroxinitrato de zinco $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ confirmou a formação de uma fase cristalina bastante ordenada, identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS (Figura 18). O espaçamento basal do HNZ foi calculado em 9,7 Å, característico do composto sintetizado.

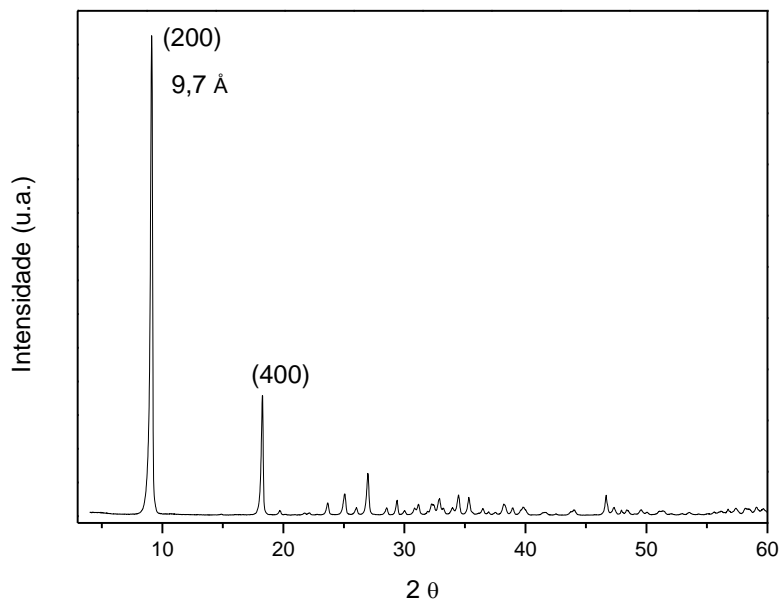


FIGURA 19-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ).

A Figura 19 mostra o FTIR para o HNZ. A banda na região de 3590 cm^{-1} foi atribuída à grupamentos hidroxila ligadas à lamela, e a banda na região de 3495 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de grupamentos hidroxila ligados à água. A região de 1620 cm^{-1} foi atribuída a vibração angular de moléculas de água fisissorvidas/intercaladas, enquanto que na região de 1390 cm^{-1} foi atribuída às deformações axiais da ligação N-O em íons nitrato (nitrato livre interlamelar). Bandas entre 1000 e 600 cm^{-1} , são atribuídas as deformações simétricas e assimétricas do íon nitrato. Números de onda inferiores a 600 cm^{-1} foram atribuídas às deformações axiais de ligações metal-oxigênio[72].

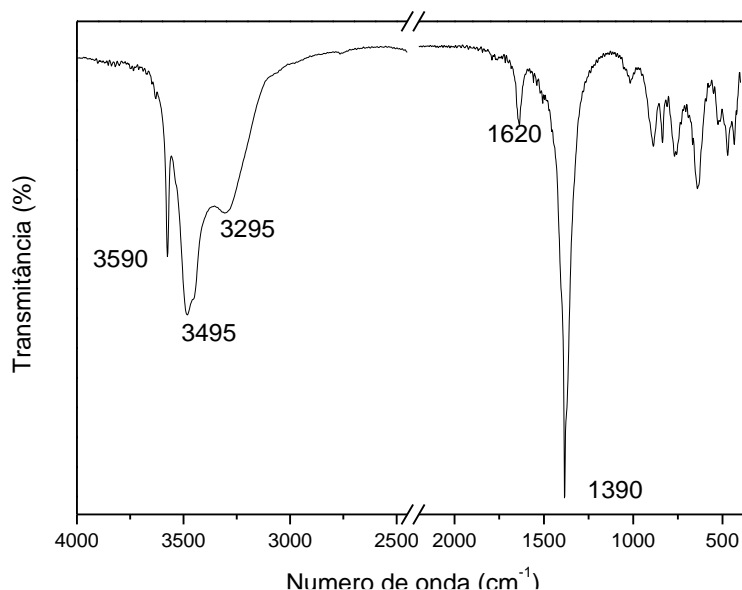


FIGURA 20-ESPECTRO DE FTIR DO $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ).

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de análise térmica (TGA/cDTA simultâneos) do HNZn, na qual observam-se dois eventos principais da amostra, com máximos em 98 e 170 °C. A perda de massa em aproximadamente 140 °C de 5,3%, ocorreu pode ser associados a perdas de moléculas de água fisissorvidas e estruturais. A partir de 140 °C a estrutura do HNZ inicia a desidroxilação com formação de $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ e ZnO, os quais se decompõe em ZnO, NO_2 , NO e O_2 até 800°C [73]. A perda de massa total foi de 35,2 % é consistente com a decomposição do HNZ (perda de massa =34,7%), com a diferença devida à massa de água fisissorvida.

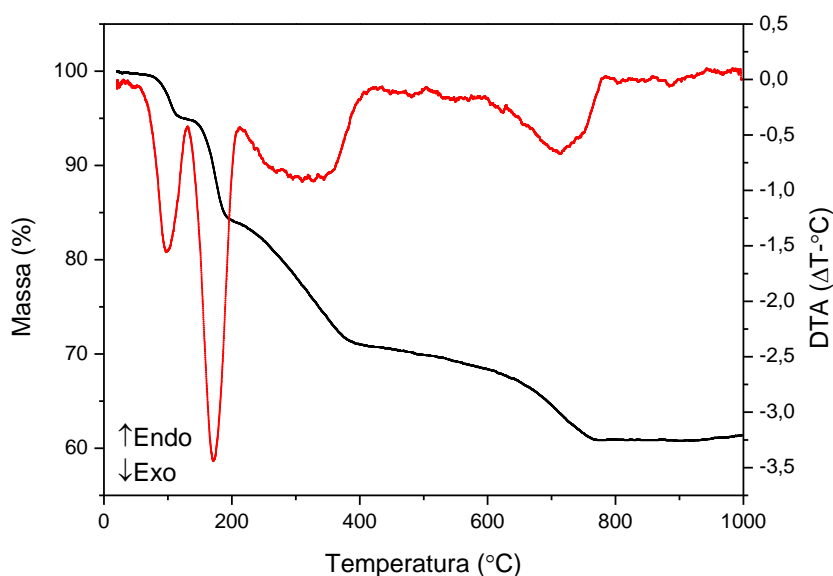


FIGURA 21-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (HNZ)

6.3.4. Carboxilato Lamelar- Estearato de Zinco Comercial (EZCom)

O estearato de zinco (EZCom) foi caracterizado por DRX (Figura 21). Geralmente esse tipo de composto apresenta íons estearato e palmitato simultaneamente intercalados, sendo a distância basal caracterizada pelo ânion de maior comprimento de cadeia, no caso o íon estearato com espaçamento basal de 42,57 Å. No entanto, o DRX para este composto apresenta um desdobramento de picos referentes à mistura de dois carboxilatos, com espaçamento basal de 41,3Å e 42,05Å respectivamente. [74].

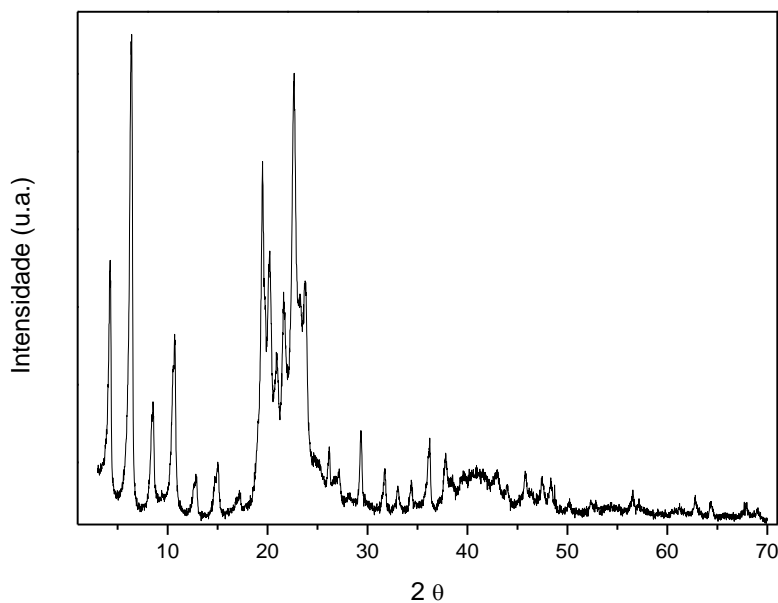


FIGURA 22-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ESTEARATO DE ZINCO (EZCom).

A análise por espectrometria na região do infravermelho do EZCom evidenciou um espectro típico de carboxilatos metálicos (Figura 22). Foram observadas bandas em 2850 e 2910 cm^{-1} , referente a deformações axiais de C-H de carbonos metílicos, e em 1445 cm^{-1} , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H. Em 1520 e 1400 cm^{-1} bandas referentes a modos de vibração de íons carboxilato [73, 75].

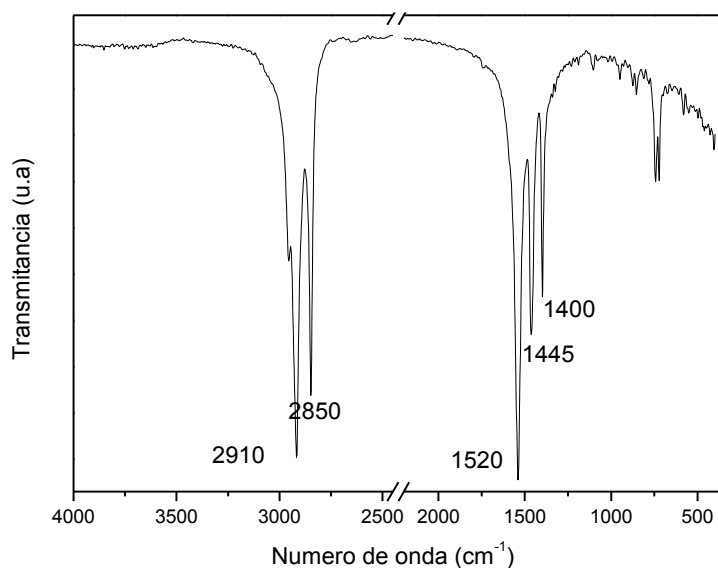


FIGURA 23-ESPECTRO DE FTIR DO ESTEARATO DE ZINCO (EZCom).

A medida de análise térmica dos EZCom (Figura 23) revelou uma perda de massa de 80 % entre 200 °C e 500 °C, %, ocasionada pela perda de moléculas de água fisissorvidas e ainda pela decomposição do material orgânico. A fusão do material pode ser observada no pico endotérmico em 125 °C, estando de acordo com o valor de 130 °C descrito na literatura para carboxilatos lamelares de zinco [76]. Também são observados picos exotérmicos na curva de cDTA em 371, 411 e 465 °C, referentes à queima de matéria orgânica presente na estrutura dos EZCom, gerando ZnO a partir de 500 °C. A perda de massa final foi 84,3 %, coerente com a perda de massa teórica que é de 86,3 %, com massa molecular média de 595 g.mol⁻¹.

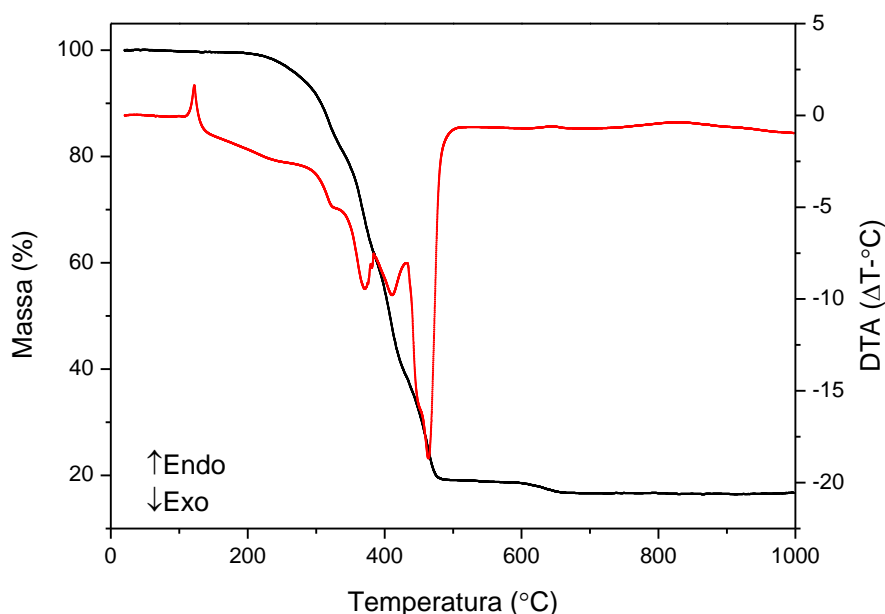


FIGURA 24-CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/cDTA) DO EZCom.

6.4. Síntese dos monoésteres graxos e caracterização dos materiais obtidos

Os produtos das reações de interesterificação dos testes iniciais foram analisados por GPC. Foi determinado que as reações catalisadas pelos HDL- $Zn_2Al_2O_3$ e pela hidrotalcita não apresentaram conversão nas condições testadas. Para as reações catalisadas pelo estearato de zinco comercial (EZCom), e hidroxinitrato de zinco (HNZ), foram observados pequenos valores de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, de 5,98 e 7,09 % respectivamente, como mostra a Tabela 4. Esses baixos valores se devem provavelmente pela utilização de baixa relação molar entre os reagentes.

TABELA 4 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÍLICOS COM DIFERENTES CATALISADORES.

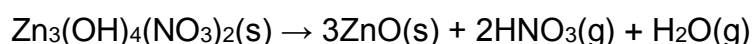
Amostra	% de conversão em éster
HDL (Zn ₂ AlNO ₃)	Não mensurável
EZCom	5,98
HNZ	7,09
HIDROTALCITA	Não mensurável

Temperatura= 140 °C, Agitação= 600 rpm, RM=1:3 Tempo de reação= 2 h, Concentração do catalisador= 5 % em relação à massa do óleo.

Diante desses resultados preliminares, foi realizado um conjunto maior de experimentos para os catalisadores HDL- Zn₂AlNO₃eestearato de zinco comercial-EZCom, aumentando-se a temperatura, tempo de reação, quantidade de catalisador e concentrações de acetato de metila. Todas essas variáveis atuam para a obtenção de um maior rendimento de ésteres metílicos.

Os experimentos utilizando HNZ foram descartados, já que o produto apresentou um aspecto escuro, já relatado em outros trabalhos [76, 77].

A decomposição do hidroxissal até ZnO pode ser observada pela análise térmica (Figura 20). Até 140°C, ocorre a perda das moléculas de água, levando à formação da espécie Zn₃(OH)₄(NO₃)₂que, próximo de 170 °C, decompõe-se conforme reação abaixo:



A reação sugere a liberação de HNO₃ em temperaturas mais elevada que as utilizadas nos experimentos preliminares, seja sob refluxo ou em sistema pressurizado. Porém, na análise não é considerado o ambiente químico proporcionando pela presença do acetato de metila, do óleo de soja, mono e diacilgliceróis, dos ésteres e de mono, di e triacetina, 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 HNO₃ que catalisou a reação de alcoólise e resultou na formação dos ésteres com uma cor escura.

Segundo Silva [76], o ambiente químico que vai se formando ao longo da reação, possivelmente faz com que ocorra a decomposição do HNZ em temperaturas mais baixas, liberando HNO₃ que catalisa a reação de alcoólise e

resulta na formação dos ésteres com uma cor escura. Goff e colaboradores [77], 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 RMO de 9:1 por até 24 h e também relataram a obtenção de ésteres totalmente escurecidos. 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 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. 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 [78].

6.4.1 Análise dos dados obtidos por cromatografia em fase gasosa

Todos os ésteres obtidos nos testes reacionais foram analisados por cromatografia em fase gasosa a fim de verificar a atividade catalítica do catalisador e a concentração em ésteres obtida. A concentração de monoésteres graxos nas amostras foi determinada de acordo com o procedimento descrito no item 5.5. Observa-se, na Figura 24, o cromatograma de uma amostra analisada por CG.

A Tabela 5 apresenta as conversões em ésteres metílicos para as reações catalisadas por EZCom e HDL (Zn_2AlNO_3), de acordo com o tempo de reação, e sem a presença de catalisador, reação denominada de branco.

TABELA 5 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS EM DIFERENTES TEMPO DE REAÇÃO.

Reação	Tempo (Horas)	% de conversão	% de conversão	% de conversão	% de conversão	% de conversão
		EZCom (GC)	HDL (GC)	conversão Branco	Triacetina EZCom	Triacetina HDL
R 1	1	4,5 ± 0,7	17,6 ± 2,1	-	-	-
R 2	2	9,3 ± 2,7	30,5 ± 2,5	-	-	-
R 3	3	12,3 ± 2,1	28,4 ± 3,3	-	-	-
R 4	4	20,6 ± 2,0	34,5 ± 7,4	-	-	-
R 5	6	29,4 ± 3,2	54,0 ± 6,3	-	-	-
R 6	10	64,5 ± 0,8	85,3 ± 2,9	5,7 ± 0,2	-	7,7 ± 2,3

Temperatura= 175 °C, Agitação= 600 rpm, RM óleo: acetato de 1:48, Concentração do catalisador= 15 % em relação à massa do óleo.

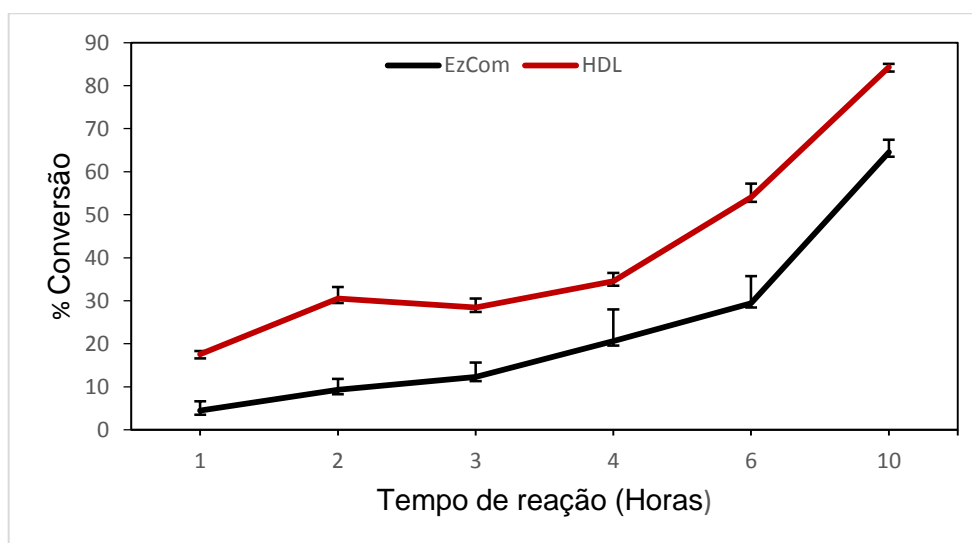


FIGURA 25- PORCENTAGEM DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS EM DIFERENTES TEMPO DE REAÇÃO.

A análise dos resultados da Tabela 5e Figura 24 respectivamente revela que houve um aumento significativo na conversão das reações catalisadas por EZCom e HDL com o aumento do tempo de reação. Observa-se também que houve um melhor desempenho do HDL (85,3 %) na obtenção de ésteres, comparado com as reações catalisadas por EZCom (64,5%). Além disso, é possível observar a presença de triacetina somente nas reações catalisadas com

HDL, que apresentaram conversões superiores a 85%. A análise do branco, apresentou baixa conversão confirmando que, de fato o catalisador é ativo e que a conversão observada não é apenas térmica.

Foi realizado um planejamento 2², variando a razão molar óleo: acetato de metila e concentração do catalisador, com ausência do ponto central, já que as análises foram realizadas em duplicata. As taxas de conversões em ésteres metílicos podem ser observadas na Tabela 6.

TABELA 6 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO EM ÉSTERES METÍLICOS EM DIFERENTES RAZOES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.

Reação	Cat.(%)	R M	% de conversão	
			% de conversão	Triacetina
EZCom 1	5	24:1	50,8 ± 4,2	
EZCom 2	5	48:1	20,7 ± 8,7	
EZCom 3	15	24:1	80,6 ± 12,4	
EZCom 4	15	48:1	64,5 ± 0,8	
HDL 1	5	24:1	82,9 ± 1,0	
HDL 2	5	48:1	60,0 ± 7,3	
HDL 3	15	24:1	89,0 ± 5,9	9,5 ± 1,8
HDL 4	15	48:1	85,9 ± 0,8	7,7 ± 2,3

Tempo de reação = 10 horas, temperatura= 175 °C, agitação= 600 rpm.

Analisando os resultados da Tabela 6, pode-se observar melhor condição reacional para o EZCom(80,6 %), utilizando 15 % de catalisador em relação à massa de óleo e uma RM de 24:1, ou seja, o aumento de catalisador influencia positivamente a taxa de conversão.

Os experimentos utilizando 5% e 15 % de HDL, não apresentaram diferença significativa nas taxas de conversão, considerando a margem de erro entre as amostras, 82,9 ± 1,0 e 89,0 ± 5,9, apresentando, portanto, melhor condição reacional utilizando 5% de catalisador em relação a massa de óleo e uma RM de 24:1, acetato de metila: óleo. Na figura 25, podemos observar o cromatograma da amostra R 6, catalisada por HDL.

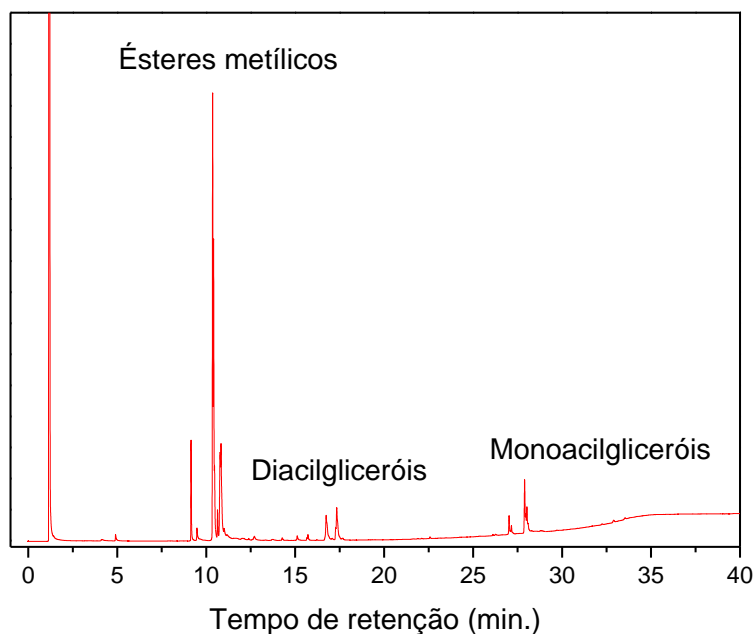


FIGURA 26-CROMATOGRAMA DA AMOSTRA R 6, CATALISADA POR HDL, DESTACANDO OS PICOS DOS ACILGLICERÓIS E DO ÉSTER METÍLICO FORMADO.

6.5. Caracterização dos catalisadores após o uso em reação de interesterificação.

Todos os catalisadores, após o uso, foram lavados com solução 1:1 de etanol:hexano, e secos a 70 °C até peso constante. Em seguida, os sólidos foram analisados por FTIR e DRX e TGA/cDTA simultâneos para verificar possíveis alterações em sua estrutura.

6.5.1. Hidróxido duplo lamelar- $Zn_2Al(OH)_6$

A Figura 26 mostra o difratograma do catalisador $Zn_2Al(OH)_6$ antes e após reação de interesterificação metílica. O espaçamento basal após reação é de 8,9 Å, o que mostra que o catalisador é compatível com a presença de íons nitrato no espaço interlamelar. Observa-se que após a reação o material se apresenta mais cristalino, fato que é explicado pelo tratamento térmico que a amostra foi submetida.

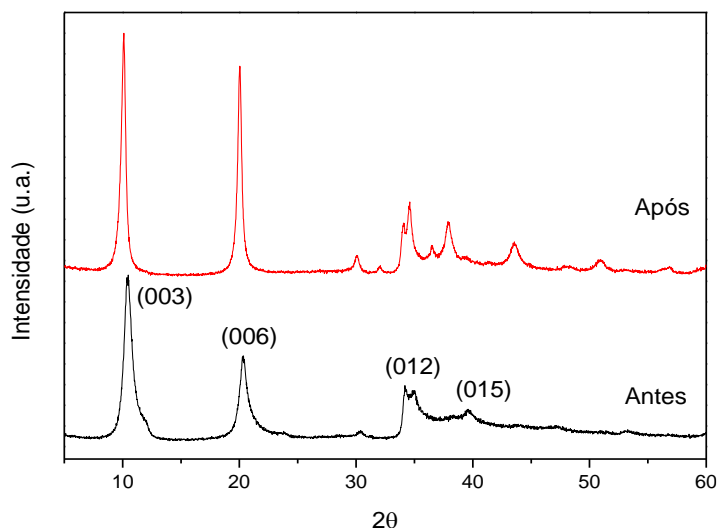


FIGURA 27-DIFRATOGRAMA DE DRX DO $Zn_2Al(NO_3)_6$, ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.

O FTIR do $Zn_2Al(NO_3)_6$ antes e após reação, é apresentada na Figura 27.

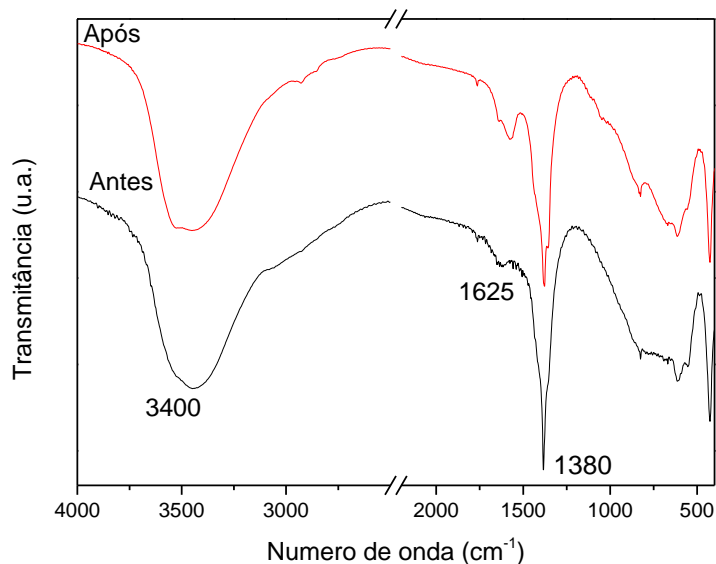


FIGURA 28-ESPECTRO DE FTIR DO $Zn_2Al(NO_3)_6$, ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.

O espectro mostra que após reação, o $Zn_2Al(NO_3)_6$, apresenta estrutura semelhante ao que o material apresentava anteriormente a reação, com picos nas regiões de 3400, 2230, 1600 cm^{-1} e o pico na região de 1380 cm^{-1} , corresponde às deformações axiais de íons nitrato.

6.5.2- Carboxilato lamelar- Estearato de zinco comercial (EZCom)

A Figura 28, mostra o DRX para o EZCom, em que se pode observar que após a reação, os picos coalescem e formam um único composto, cujo espaçamento basal calculado é de 41,01 Å, observa-se ainda que houve alterações na intensidade das reflexões encontradas entre 20° e 25° de 2 theta, observado também no parâmetro de rede basal, a qual indica uma baixa ordem estrutural, em que provavelmente a composição química em ácidos graxos foi alterada, conforme discutido no item 6,6.

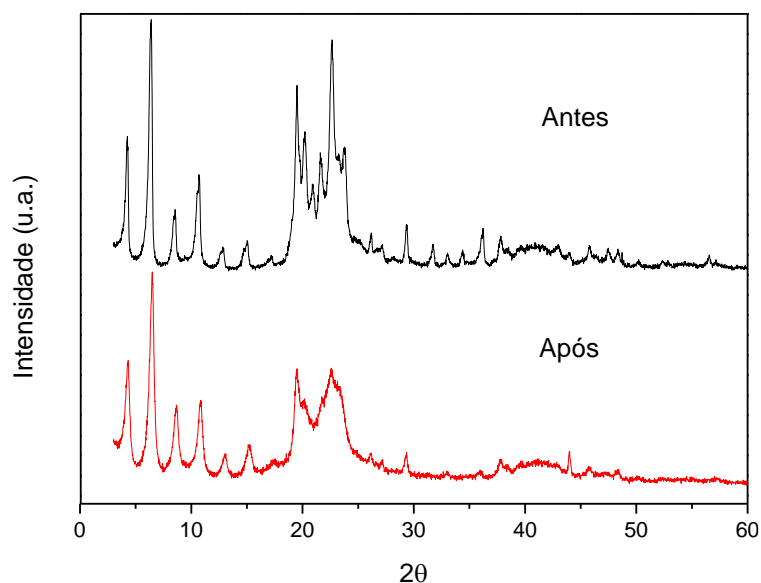


FIGURA 29-DIFRATOGRAMA DE DRX DO EZCom ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.

No espectro de FTIR (Figura 29) foram observadas, após reação, bandas em 2830 e 2910 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, e em 1480 cm^{-1} , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H. Em 1720 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao ácido graxo livre, proveniente do meio reacional, em 1510 e 1400 cm^{-1} , bandas referentes à deformação de ânions carboxilato.

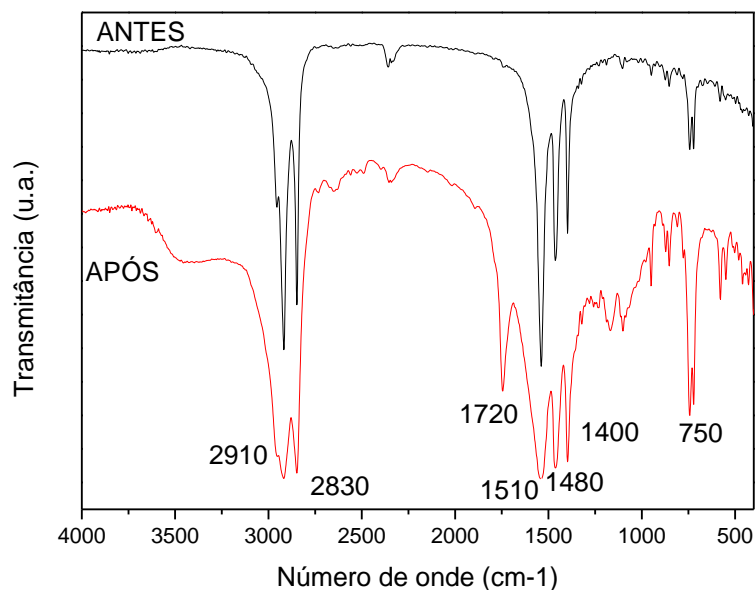


FIGURA 30-ESPECTRO DE FTIR DO EZCom ANTES E APÓS REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.

6.6. Identificação de ácidos graxos constituintes do carboxilato, estearato de zinco comercial (EZCom)

A composição do catalisador CZCom, antes e depois da reação, foi determinada pela transformação destes em ésteres metílicos para posterior análise por CG. É possível verificar que o CZCom contém na sua estrutura 59,7% de estearato, 33,8 % de palmítico e 5,5 % de outros carboxilatos, confirmando a avaliação qualitativa realizada por DRX.

Conforme observado em outros sistemas reacionais, a composição em ânions de ácidos graxos dos CZCom sofreu alterações após ter sido utilizado em na reação, principalmente em relação ao ácido palmítico. Já o ácido oleico e linoleico, mesmo estando em concentração elevada no meio de reação (77,3 %), passou a compor apenas 11,5 % dos CZCom após, provavelmente devido ao seu efeito sobre o processo de reestruturação dos sólidos [79]. No entanto, o espectro de FTIR do Escutem, apresenta uma banda em 1700 cm, referentes aos ácidos graxos livres, provenientes do meio reacional, o que interfere na análise dos carboxilatos presentes no EZCom após reação, assim a caracterização desse catalisador após reação, apresenta resultados da composição de carboxilatos com a amostra de EZCom contaminado com AGF do meio reacional.

TABELA 6-COMPOSIÇÃO DOS AGP E DO CZCOM ANTES E APOS DE REAÇÃO. AGP= ACIDOS GRAXOS DO OLEO DE SOJA. CZCom= ACIDOS GRAXOS DO EZCom ANTES DA REAÇÃO, Escuma= ACIDOS GRAXOS DO EZCom APÓS A REAÇÃO.

Ácido Graxo	Nome	AGP(%)	CZCom (%)	CZCom AP (%)
C 14:1	Miristoleico	-	2,3	-
C 16:0	Palmítico	10,8	33,8	39,1
C 18:0	Esteárico	3,9	59,7	47,1
C 18:1	Oléico	23,7	-	2,3
C 18:2	Linoléico	53,6	1,6	9,2
C 18:3	Linolênico	6,2	0,4	-
Outros	-	1,7	1,3	1,4

6.7. Teste de reuso do catalisador

Os produtos dos testes de reuso foram analisados por RMN com o intuito de obter informações preliminares que comprovem a conversão nos experimentos realizados. No entanto, ainda faz-se necessário a utilização de CG, pois esta apresenta maior precisão em análise de ésteres metílicos.

Conforme se observa na Tabela 8, o primeiro ciclo de uso do catalisador apresentou conversão de aproximadamente 29,7% para o EZCom e 60,3% para o HDL, perdendo atividade no segundo uso e conseqüentemente no terceiro e quarto usos. Isso se deve aos fatores inerentes à reação, como a modificação da estrutura dos catalisadores ou com a lixiviação de zinco para o meio reacional, diminuindo ou suprimindo os sítios ativos responsáveis pela atividade catalítica do sólido.

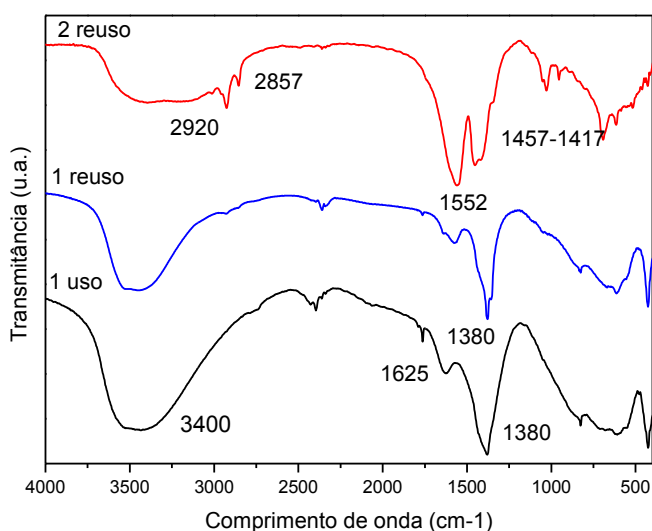
Para comprovar a mudança da estrutura desses sólidos, são apresentadas a seguir os espectros de FTIR e difratogramas para o HDL e EZCom após dois ciclos de reação.

TABELA 7 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO APÓS O REUSO DO CATALISADOR.

Amostra	N. de usos	% de conversão	
		EZCom(RMN)	HDL (RMN)
R	1 Uso	50,7	82,9
R 1	1 Reuso	29,7	60,3
R 2	2 Reuso	10,6	19,3
R 3	3 Reuso	10,1	1,0
R 4	4 Reuso	1,0	0,6

Temperatura= 175 °C, Agitação= 600 rpm, RM óleo: acetato de 1:24, Concentração do catalisador= 5 % em relação à massa do óleo.

Podemos observar no espectro de FTIR do primeiro e segundo reuso do HDL (Figura 30) que a estrutura lamelar sofre consideráveis modificações no segundo reuso, com a presença de bandas em 2920 e 2857 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ e em 1417 e 1457 cm^{-1} , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H, em 1552 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à deformação axial assimétrica de C=O, e desaparecimento da banda em 1380 cm^{-1} referente ao nitrato, indicando que a estrutura lamelar sofreu modificações.

FIGURA 31- ESPECTRO DE FTIR DO Zn_2AlNO_3 , APÓS O REUSO DE DOIS CICLOS.

A Figura 31, mostra o espectro de FTIR do EZCom após dois ciclos de reação, ao qual podemos observar mudança na estrutura do catalisador, que apresenta diminuição das bandas em 2927 e 2856 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, e o alargamento da banda em 1486 cm^{-1} , relativas às deformações angulares destas mesmas ligações C-H. Em 1790 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao ácido graxo livre, proveniente do meio reacional, observa-se também intensidade maior nas bandas em 856 e 713 cm^{-1} , referentes provavelmente aos modos de vibração de ligações metal-oxigênio.

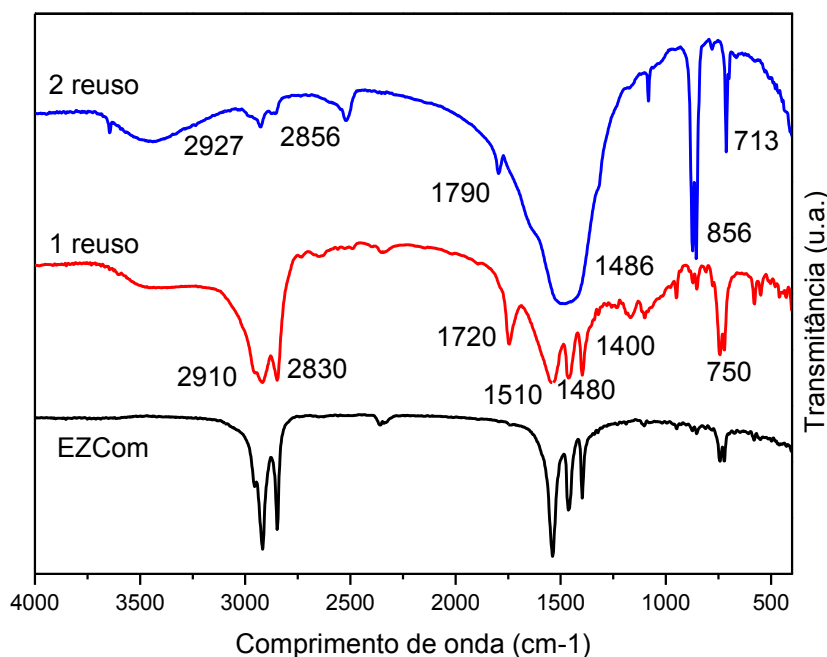


FIGURA 32-ESPECTRO DE FTIR DO EZCom, APÓS O REUSO DE DOIS CICLOS.

6.8. Análise de metais nos produtos da reação de interesterificação

A caracterização química dos sólidos após o uso faz-se necessária para que não se atribua à lixiviação de espécies químicas que promovam processos homogêneos a resultados errôneos, que atribuem por catálise em fase heterogênea. Devido a isto, foi realizado um estudo da possível lixiviação de zinco para os monoésteres.

Desta forma, foi realizado o experimento na melhor condição reacional para o EZCom e para o HDL, utilizando 15 % de catalisador em relação a massa de óleo e uma RM de 24:1 e uma fração foi coletada e submetida à abertura de amostra, conforme descrito em Materiais e Métodos (item 5.7).

Como resultado, foi constatado que a lixiviação de zinco para a fase éster foi mínima, as reações catalisadas com EZCom apresentou um teor de zinco de apenas 19,5 mg.kg⁻¹, salientando que o total de zinco adicionado neste experimento foi de aproximadamente 5,37 g.kg⁻¹ (g de zinco por quilograma de AGP), indicando que apenas 0,4 % do zinco presente no sólido de origem foi lixiviado para a fração de ésteres. As reações catalisadas com HDL apresentaram um teor de zinco de 79,1 mg.kg⁻¹, sendo que o total de zinco adicionado foi de aproximadamente 29,43 g.kg⁻¹, ou seja, apenas 0,3% do zinco foi lixiviado para a fração de ésteres. Este resultado evidencia que a desativação dos catalisadores não pode ser atribuída a lixiviação de zinco e sim pela mudança estrutural do composto lamelar, com a formação de ZnO, como confirmado pelos espectros de FTIR.

7- CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Preliminarmente, pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho e difratograma de DRX, pode-se afirmar que os catalisadores foram sintetizados corretamente, uma vez que as características observadas condizem com resultados apresentados na literatura.

Os dados obtidos por termogravimetria nos permitem concluir que os catalisadores HDL-Zn₂AlNO₃, hidrotalcita e estearato de zinco comercial- EZCom são termicamente estáveis até 200°C, enquanto o hidroxinitrato de zinco (HNZ) perde sua estabilidade a partir de 140 °C em atmosfera oxidante.

Os sólidos HDL-Zn₂AlNO₃ e a hidrotalcita não apresentaram atividade catalítica mensurável para a formação de ésteres graxos nas condições preliminares testadas, enquanto hidroxinitrato de zinco (HNZ) e estearato de zinco comercial (EZCom) apresentaram baixos valores de conversão. Esses baixos valores se devem, provavelmente, pela utilização de uma baixa proporção estequiométrica de reagentes em uma reação em equilíbrio.

Na reação catalisada pelo HNZ, os ésteres formados apresentaram um aspecto escuro, muito diferente do aspecto inicial do óleo de soja e que seria esperado para os produtos, devido, provavelmente, ao ácido que eventualmente se formou no meio de reação, caracterizando um processo catalítico homogêneo e não heterogêneo como inicialmente proposto.

Para os catalisadores HDL e EZCom houve uma maior investigação quanto aos efeitos de temperatura e razão molar e quantidade de catalisador. Pode-se observar que o melhor resultado para a obtenção de ésteres foi encontrado nas reações catalisadas pelo HDL, com uma conversão de 89%, e para o EZCom de 80%, em condições reacionais de 175 °C, agitação de 600 rpm, RM óleo: acetato de metila de 1:48, 15% de catalisador, com um tempo de reação de 10 h.

Os espectros de FTIR, DRX e identificação ácidos graxos constituintes no carboxilato após reação, confirmam modificações estruturais para o EZCom, deferida a fusão do material, onde a composição química em ácidos graxos foi alterada.

Em relação à estabilidade do catalisador para reuso, observa-se que ocorreu uma perda na atividade catalítica a partir do segundo ciclo de reação, associada a mudanças estruturais dos compostos lamelares evidenciados por FTIR, sendo que a lixiviação da espécie metálica foi mínima, comprovado pela análise de ICP.

8- REFERÊNCIAS

- 1- VERTÉS A. A; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P.; YUKAWA, H. Biomass to Biofuel: Strategies for Global Industries. **John Willy & Sons**, 2010.
- 2-GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e bicompostíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, v.3 (5), p.434-445, 2011.
- 3- GREENWELL, H. C.; SMITH, B.; WHITING, A. Catalytic upgrading of triglycerides and fatty acids to transport biofuels. **Energy Environmental Science**, v. 2, p. 262–271, 2009.
- 4- MONTERO, G.; STOYTCHIEVA M. Biodiesel – quality, emissions and by-products. InTech. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2011.
- 5- RAMOS, L. P., SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, 3 (5), p.385-405, 2011.
- 6- CORDEIRO, C. S.; SILVA, R.F.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v.34, p.477-486, 2011.
- 7- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.16, p.1313-1330, 2005.
- 8- AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados Estatísticos, Pagina <http://www.anp.gov.br> - Acesso em janeiro de 2015.

9- Disponível em, https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm, Acesso em novembro de 2014.

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

11- RUTS, D.; JANSSEN, R. Biofuels Technology Handbook. **WIP Renewable energies**, p. 1-149, 2007.

12- PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB); Programa Biodiesel. Pagina <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>, Acesso em janeiro de 2014.

13- GERPEN, J.V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, Golden (Colorado), 2004.

14-ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO, A. R.; ANTUNES, A. O. C.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolites catalysts for esterification reactions. **Journal Physical Organic Chemistry**, v.22, p.709-716, 2009.

15-VIEIRA, S.S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, Lavras, 2011. (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras.

16-RAMOS, L. P., SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**. 3 (5), p.385-405, 2011.

17-MELO, C. A. R. J. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas, Aracaju, 2008. (Mestrado em Engenharia de processos) - Universidade Tiradentes.

18- NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. J. Biobased Mater. **Bioenergy**, v.1, p.19, 2007.

19- SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA R.; VARGAS R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199, 1998.

20- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion Management**, v.50, p.14, 2009.

21-KHAN, A. K. Research into biodiesel: kinetics catalyst and development. Brisbane, Queensland, Australia, 2002. (Mestrado em Engenharia Química) Universidade de Queensland.

22- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. I.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n.3, p.776-792, 2009.

23- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.1702- 1709, 2011.

24- XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.32, p.241–245, 2005.

25-CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel**, v.106, p. 869–872, 2013.

26-RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALD, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Química Nova**, v.30, p.1295-1300, 2007.

27- CASAS, A., RUIZ, J. R., RAMOS, M. J., PÉREZ, A. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy Fuels**, v.24, p.4481-4489, 2010.

28- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, p.639-648, 2009.

29- ORÇAIRE, P.; BUISSON, A.C. PIERRE, Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.42, p.106–113, 2006.

30- USAI M.E.; REBESCO E.; GUALDI E, CALAPRICE C.; BATTISTEL. Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, p 149 – 157, 2010.

31- KUČEK, K. T., OLIVEIRA M. A., WILHELM, H. M., RAMOS L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides, **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.84, p.385, 2007.

32- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v.91, p. 289–295, 2004.

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

34-ZABETI, M., WAN DAUD W. M. A., AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, 90, 770, 2009.

35- ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPAÑES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, v.122, p.20-25, 2008.

- 36- GOODWIN, Jr. J. C., LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A. Syntesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p.5353-5363, 2005.
- 37- GHEST G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v.35, p.119-123, 2012.
- 38- SANTOS, V. C. Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais. Curitiba, 2010. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Paraná.
- 39- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.5, p. 63-73, 2013.
- 40- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, **Applied Catalysis A: General**, v.300, p. 67-74, 2006.
- 41- DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.61, p.35-45, 2006.
- 42-DI SERIO, M; TESSER, R; PENGMEI, L; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy and Fuels**, 22, p. 207-217, 2008.
- 43- SILVA, C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, 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, 2010.
- 44- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel:

An Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

45- SANTACESARIA, E.; SERIO, M. D.; TESSER, R. PENGMEI, L. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207-217, 2008.

46- SANTACESARIA, E.; SERIO, M. D.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

47- 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.

48- FRUSTERI, F.; CANNILLA, C.; BONURA, G.; ROMBI, E.; ARENA, F.; Highly effective MnCeOx catalysts for biodiesel production by transesterification of vegetable oils with methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 158–166, 2010.

49- 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.

50- CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.3, p.21, 1998.

51- SANTOS, S. S., CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

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

53- KOOLI, F.; DEPEGE, C.; ENNAQADI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v.45 (1), p.92-98, 1997.

54- ARIGAZA, 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.

55- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorganic Chemistry**, v.32, p.209, 1993.

56- NIELSEN, R. B.; KONGSHAUG K. O.; FJELLÅG H. Delamination synthesis crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound Zn (C₁₂H₁₄O₄). **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1002-1007, 2008.

57- WANJUN, T.; DONGHUA, C. A simple and clean process for the synthesis of M (C₁₇H₃₅COO)₂ (M=Zn, Pb). **Powder Technology**, v. 181, p. 343-346, 2008.

58- BONET, J., COSTA, J.; SIRE, R.; RENEAUME, J. M.; PLESU, A. L.; PLESU, V.; BOZGA, G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis, food and bioproducts processing. **Química Nova**, v.8 7, p.171–178, 2007.

59- GRANT, J. **Hackh's Chemical Dictionary**. p. 688, 1972

60- HARTMAN, L., LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. **Laboratory Practice**, London, v.22, p.475-476, 1973.

61-YANG, Q. Z.; YANG, J.; ZHANG, C. K. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg/Al-nitrate layered double hydroxides. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 326, p. 148-152, 2006.

62- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, vol.21, no.3, 1998.

63- YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 631–638, 2007.

64- ARIZAGA, G. G. C.; MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn/Al-layered double hydroxide with carboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.320, p.168- 176, 2008.

65-DUGO, G.; LA PERA, L.; LO TURCO, V.; MAVROGENI, E.; ALFA, M. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 3722, 2003a.

66- XU, Z. P.; ZENG, H. C. Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite- like Compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a Continuous Function of Nitrate Anions. **Journal of Physical Chemical B**, v. 105, p. 1743-1749, 2001.

67- LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; Roy, A.; BESSE, J. P. Synthesis and characterisation of a new stable organo-mineral hybrid nanomaterial: 4- Chlorobenzenesulfonate in the zinc–aluminium layered double hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 1763-1774, 2006.

68- BENITO, P.; GUINEA, I.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J.; RIVES, V. Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite- like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 292-302, 2007.

69- WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; MARANGONI, R. F.; GUIMARÃES, J. L. Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, p. 445–451, 2000.

70- LONGA, Q.; XIAA, Y.; LIAOA, S.; LI, Y.; WUA, W.; HUANGA, Y. Facile synthesis of hydrotalcite and its thermal decomposition kinetics mechanism study with masterplots method. ***Thermochimica Acta***, v. 579, p.50–55, 2014.

71- Valente, J. S.; Lima, E.; Toledo-Antonio, J. A.; Cortes-Jacome, M. A.; Lartundo-Rojas, L.; Montiel, R.; Prince, J., Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, (5), p. 2089-2099.

72- REYES, I. C.; SALMONES, J.; ZEIFERT, B.; CONTRERAS, J. L.; ROJAS, F. Transesterification of canola oil catalized by calcined Mg–Al hydrotalcite doped with nitratine. ***Chemical Engineering Science***, v. 119, p. 174–181, 2014.

73- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. ***Journal of Physical Chemistry B.***, v. 110, p. 22407-22414, 2006.

74- 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.

75- 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, 2005.

76- SILVA, F.R. Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres etílicos para a produção de biodiesel. Curitiba, 2013. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná.

77- 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.

78- NGUYEN, D. N.; DOVER CHEMICAL COMPANY. Nitrated extreme pressure additives and blends. **WO 2008144691 A1**, 27 Nov, 2008. 14p.

79- 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.