

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP

Faculdade de Engenharia Química – FEQ

Área de Concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais – ACCTM

Departamento de Tecnologia de Polímeros - DTP

Síntese de Insumos Químicos a partir de Biodiesel Produzido pela Transesterificação de Gordura Animal

Autor: Thiago Carneiro Ribeiro

Orientador: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Ribeiro, Thiago Carneiro

R354s Síntese de insumos químicos a partir de biodiesel
produzido pela transesterificação de gordura animal / Thiago
Carneiro Ribeiro. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gordura. 2. Biodiesel. 3. Matérias-primas. 4.
Resinas epoxi. 5. Biocombustível. I. Mei, Lucia Helena
Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis of intermediary chemicals produced from biodiesel
by animal fat

Palavras-chave em Inglês: Fat, Biodiesel, Raw-materials, Epoxy ring, Biofuel

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Rubens Maciel Filho, Denise Freitas Siqueira

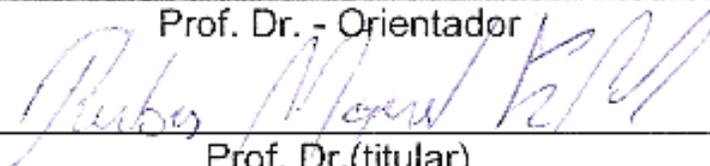
Data da defesa: 26/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

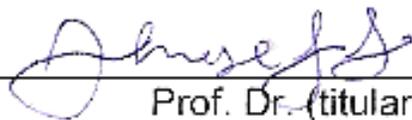
Dissertação de Mestrado defendida por Thiago Carneiro Ribeiro e aprovada em 26 de fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. - Orientador



Prof. Dr.(titular)



Prof. Dr.(titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Orientador

Dedicatórias

À minha mãe, Divina, ao meu pai, Wandelcy, ao meu irmão, Michel e especialmente ao meu avô, Pedro.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pelo privilégio da vida para realizar este trabalho, à Professora Lucia Mei, pelo espaço concedido e orientação oferecida, a todos os amigos do laboratório de Biomateriais, por toda a ajuda, paciência, companheirismo em todos os momentos acadêmicos e da vida pessoal, aos eternos amigos do curso de Química da Unicamp, turma 2002 e a todos que não foram citados, mas de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Epígrafe

“Seja a mudança que você gostaria de ver no mundo”

Mahatma Gandhi

Resumo

Por razões de natureza técnica e econômica, a produção de biodiesel a partir de gordura animal, para utilização como biocombustível, é desvantajosa em relação a alguns processos que têm como fonte matérias-primas de origem vegetal. Porém, o biodiesel derivado de gordura animal possui características químicas que permitem sua utilização como insumo para uma ampla gama de derivados com alto valor agregado. Podem ser utilizados como bases para produção de resinas poliméricas, óleos lubrificantes alternativos aos derivados de petróleo, emulsificantes em setores industriais ligados a cosméticos, plastificantes em blendas poliméricas, setor têxtil; em geral, substituindo matérias-primas que possuem como desvantagem uma menor oferta e um impacto ambiental mais negativo.

No presente trabalho, foi obtido biodiesel através do processo de transesterificação de gordura suína, utilizando etanol como reagente, variando o catalisador empregado e as condições reacionais e separando devidamente o biodiesel e a glicerina obtidos.

As amostras de biodiesel e glicerina obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- H^1), para avaliação da formação dos produtos e determinação do grau de conversão da gordura suína em biodiesel, respectivamente. A técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) será utilizada em determinações qualitativas e quantitativas do biodiesel para avaliação da composição do produto que será utilizado na síntese de novos materiais.

Também serão avaliadas propriedades e especificações físicas e químicas dos produtos da transesterificação, segundo métodos e normas técnicas definidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A partir da determinação da composição do biodiesel, foram realizadas etapas de separação através da técnica de adsorção química, utilizando uréia como adsorvente e separando os componentes de interesse por diferença de temperatura de congelamento.

Os componentes separados foram quimicamente transformados através de reações de epoxidação, produzindo insumos químicos que podem ser usados como intermediários na síntese de novos materiais com valor agregado, através da reação dos epóxidos com substâncias que possuem funcionalidades relacionadas às aplicações específicas.

Palavras-chave: *gordura animal, biodiesel, epóxido*

Abstract

Due to technical and economic reasons, the biodiesel production from animal fat, to be used as biofuel, is disadvantageous when compared to some processes that utilize raw materials from vegetables origin. However, biodiesel derived from animal fat has chemical characteristics that allow its use as an input for a wide range of products with high added value.

In general, biodiesel can be used as base for the production of polymeric resins, alternative lubricants to petroleum derivatives, industrial emulsifiers in cosmetics, plasticizers in polymer blends, textile industry, substituting raw materials with lower market supply and more negative environmental impact.

In this study, biodiesel was obtained through the process of pork fat transesterification, using ethanol as reagent, varying the catalyst used and the reactions' conditions, focusing on both the efficiency of the separation between the biodiesel and the glycerin, and the product yield.

Samples of biodiesel and glycerin were characterized by the techniques of Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance Hydrogen (¹H-NMR) to evaluate the products obtained and to determine the conversion of swine fat into biodiesel, respectively.

The technique of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was used in qualitative and quantitative determinations of biodiesel, to confirm the composition of the products that will be used as raw materials in the future.

The properties and also the physical and chemical specifications of the products of transesterification will be evaluated, in accordance with methods and technical standards defined by the National Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

After determining the biodiesel composition, separation steps of the components were performed by chemical adsorption technique, using urea as adsorbent, and by difference in freezing temperature to separate the substances of interest.

The components that were separated suffered epoxidation reaction to produce chemical products which can be used as intermediates in the synthesis of new materials of high added value and for specific applications.

Key words: *animal fat, biodiesel, epoxy ring, raw-materials.*

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	6
2.1. Objetivos Gerais.....	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1. Óleos e Gorduras como fonte de biomassa	7
3.2. Composição química de gorduras e óleos vegetais	7
3.3 Biodiesel de Gordura Animal.....	14
3.3.1. Propriedades e especificações técnicas.....	15
3.4. Considerações sobre a Gordura Suína	19
3.5. Produção de biodiesel a partir de gordura suína.....	20
3.5.1. Escolha do álcool reagente	21
3.5.1.1. O uso de etanol	22
3.5.2. Efeito do ácido graxo livre e da umidade.....	23
3.5.3. Escolha dos catalisadores.....	23
3.5.3.1. Catálise Homogênea	23
3.5.3.2. Catálise Heterogênea.....	27
3.5.3.2.1. Catálise por Óxidos Metálicos	27
3.5.3.2.2. Catálise Enzimática	28
3.5.3.2.3. Catálise por resinas de troca iônica.....	28
3.5.3.2.4. Catálise por Argilas e Zeólitos.....	29
3.5.3.3. Comparações entre os tipos de catálises.....	29
3.5.4. Relação molar entre álcool e o triglicerídeo	31

3.5.5. Efeito do tempo e da temperatura de reação.	31
3.5.6. Intensidade da mistura.	31
3.5.7. Armazenagem da matéria-prima e do biodiesel	31
3.5.8. Otimização do processo	32
3.6. Potencial de utilização dos ésteres do biodiesel de gordura suína.	32
3.7. Avaliação e separação dos ésteres de interesse	34
3.8. Modificações Químicas dos Ésteres de Biodiesel de Gordura Suína.....	35
3.8.1. Reações na cadeia carbônica	36
3.8.2. Reações no grupo carbonílico.....	38
3.8.3. Reações na posição insaturada	38
3.8.3.1. Hidrogenação Catalítica	39
3.8.3.2. Isomerização	40
3.8.3.3. Clivagem Oxidativa.....	41
3.8.3.4. Metátese.....	41
3.9. Reação de epoxidação de ésteres do biodiesel	41
3.9.1. Rotas de produção de epóxidos.....	42
3.9.2. Transformação química dos epóxidos.....	43
3.10. A Glicerina.....	44
4. Metodologias Experimentais	46
4.1. Equipamento e reagentes utilizados	46
4.1.1. Escolha do catalisador	48
4.1.2. Preparo dos Catalisadores.....	48
4.1.2.1. Catalisadores homogêneos.....	48
4.1.2.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores Heterogêneos.....	49

4.2. Determinação das condições reacionais	49
4.3. Tratamento do biodiesel	51
4.4. Caracterização do biodiesel de gordura animal	52
4.4.1. Análises por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H ¹)	52
4.4.2. Análises por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).....	52
4.4.3. Análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	53
4.4.4. Medidas de propriedades físico-químicas do biodiesel	53
4.5. Separação dos ésteres insaturados por adsorção química em uréia	54
4.6. Caracterização dos ésteres separados	54
4.7. Epoxidação dos ésteres separados	54
4.7.1. Caracterização dos ésteres epoxidados.....	54
5. Resultados e Discussões	55
5.1. Caracterização e Avaliação dos Catalisadores	55
5.1.1. Catalisadores Homogêneos	55
5.1.2. Catalisadores Heterogêneos	55
5.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	55
5.1.2.2. Medida da área Superficial (BET)	58
5.2. Avaliação dos parâmetros reacionais otimizados.....	59
5.3. Caracterização por RMN-H ¹	64
5.3.1. Medida do rendimento da transesterificação	66
5.4. Caracterização por CG-MS	68
5.5. Caracterização por FT-IR	70
5.6. Propriedades físico-químicas do biodiesel	71

5.7. Separação dos ésteres insaturados	73
5.8. Epoxidação dos ésteres separados	75
6. Conclusões.....	77
7. Sugestões de trabalhos Futuros.....	78
8. Referências Bibliográficas	79
ANEXOS	87

Índice de Figuras

Figura 1: Projeção ao longo dos anos para consumo e quantidade remanescente de fontes de energia e matérias-primas renováveis e não-renováveis.	2
Figura 2: Variedade de fontes geradoras de biomassa utilizadas na produção de biodiesel	4
Figura 3: Quantidades de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	5
Figura 4: Hidrólise de um triglicerídeo	7
Figura 5: Representação estrutural de um triglicerídeo modelo.....	8
Figura 6: (1) Estrutura do ácido linoléico; (2) sistema de representação padrão dos ácidos graxos.	8
Figura 7: Representação da estrutura do ácido esteárico.....	9
Figura 8: Representação da estrutura do trans-9-ácido oléico.....	9
Figura 9: Representação da estrutura do ácido linonênico.	9
Figura 10: Representação da estrutura do fosfatídeo, um tipo de lecitina.....	13
Figura 11: Representação geral da estrutura do colesterol.....	13
Figura 12: Representação geral da estrutura do Alfa - tocoferol.....	14

Figura 13: Representação da reação de transesterificação.	21
Figura 14: Transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador básico homogêneo	24
Figura 15: Transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador ácido homogêneo.	25
Figura 16: Possíveis reações secundárias. que podem interferir na reação de transesterificação.	26
Figura 17: Representação estrutural do trans-9- oleato de etila.....	36
Figura 18: Representação da estrutura do trans-9-oleato de etila.	37
Figura 19: Representação da reação de redução do trans-9-oleato de etila.....	39
Figura 20: Sistema simples de hidrogenação em reator de batelada.....	40
Figura 21: Representação da reação de isomerização do trans-9-oleato de etila.	40
Figura 22: Representação da reação de metátese de um material graxo insaturado.	42
Figura 23: Reação de epoxidação utilizando a rota de peróxidos.....	43
Figura 24: Reação de abertura de epóxido	44
Figura 25: Principais setores industriais que utilizam a glicerina.....	45
Figura 26: Aproveitamento da glicerina	46
Figura 27: Reator utilizado na produção de biodiesel de gordura animal.....	47
Figura 28: Gordura Suína industrializada.....	47
Figura 29: Catalisador de NaOH/Al ₂ O ₃	56
Figura 30: Difratoograma de raios-X de NaOH/Al ₂ O ₃	56
Figura 31: Catalisador de ZrO ₂ /SO ₄	57
Figura 32: Difratoograma de raios-X de ZrO ₂ /SO ₄	57
Figura 33: Distribuição os produtos da transesterificação e o catalisador.....	61

Figura 34: Espectro de RMN-H1 obtido para gordura animal.	64
Figura 35: Espectro de RMN-H ¹ obtido para catálise ácida heterogênea.....	65
Figura 36: Modificação do sinal do espectro de RMN-H1 pela transesterificação de gordura animal por catálise ácida heterogênea.....	65
Figura 37: Representação das áreas dos hidrogênios considerados no cálculo do rendimento da reação de transesterificação.	67
Figura 38: Espectro de GC obtido para o biodiesel de catálise ácida heterogênea.	69
Figura 39: Comparação entre espectros de glicerina, biodiesel e gordura suína..	71
Figura 40: Espectro de GC obtido para produto da separação dos ésteres insaturados.	74
Figura 41: Espectro de FT-IR dos ésteres epoxidados.	75
Figura 42: (1), espectro de CG-MS dos ésteres insaturados separados; (2), espectro de CG-MS dos ésteres epoxidados.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 1: Ácidos Graxos de óleos e gorduras e suas fontes	10
Tabela 2: Valores médios da composição de ésteres graxos em diversas fontes	11
Tabela 3: Valores médios da composição de ésteres graxos em fontes de gordura animal.....	12
Tabela 4: Normas técnicas obtidas de acordo com a Resolução ANP N° 7, de 19.3.2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	16
Tabela 5: Distribuição dos ácidos graxos por local de depósito de gordura suína..	20
Tabela 6: Vantagens de desvantagens dos álcoois utilizados na produção de biodiesel.	22

Tabela 7: Vantagens de desvantagens dos catalisadores utilizados na produção de biodiesel.	28
Tabela 8: Comparações entre os tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.	29
Tabela 9: Exemplos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.	29
Tabela 10: Técnicas de caracterização estrutural.	33
Tabela 11: Relação entre sítios da molécula de trans-9- oleato de etila e suas funcionalidades.	36
Tabela 12: Reações possíveis em cada sítio da molécula de trans-9- oleato de etila.	36
Tabela 13: Rotas mais comuns para produção de epóxidos.	42
Tabela 14: Relação de catalisadores testados e escolhidos para as reações.	48
Tabela 15: Parâmetros e avaliações para determinação das condições reacionais.	50
Tabela 16: Condições reacionais testadas na produção de biodiesel.	51
Tabela 17: Propriedades físico-químicas do biodiesel.	53
Tabela 18: Valores das áreas superficiais dos catalisadores utilizados.	58
Tabela 19: Tipos de catálise e catalisadores utilizados na conversão de gordura suína a biodiesel.	60
Tabela 20: Perfil dos produtos da transesterificação de gordura animal por diferentes rotas catalíticas.	62
Tabela 21: Observações experimentais para as amostras de biodiesel obtidas.	63
Tabela 22: Rendimentos obtidos para cada catálise.	67
Tabela 23: Teores dos principais ésteres em cada catálise.	70
Tabela 24: Propriedades e especificações técnicas do biodiesel.	72
Tabela 25: Valores totais de insaturados separados por tipo de catálise.	74
Tabela 26: Valores totais de ésteres epoxidados por tipo de catálise.	76

Siglas e Nomenclaturas

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

GC-MS – Gas Chromatography – Mass Spectrometry

RMN-H¹ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

FT-IR – Fourier Transformed - Infrared

RPM – Rotações por minuto

ABIEPCS - Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína

1. Introdução

O uso de fontes alternativas de energia e matéria-prima derivada é alvo de pesquisas há mais de cem anos, devido à sua abundância na natureza e baixo custo da matéria-prima em relação às fontes origem de fóssil, amplamente utilizadas^[1].

Devido à necessidade de novas matrizes energéticas para absorver a demanda mundial, as principais pesquisas estão concentradas na área de novos combustíveis^[2].

O processo teve início representativo com Rodolf Diesel utilizando óleo de amendoim (1900) como combustível em motores de combustão interna^[3].

Razões de natureza técnica, envolvendo o custo de produção e posteriormente econômica, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis à época. Óleos vegetais possuem alta viscosidade em relação ao diesel mineral (até 17 vezes maior), gerando consequências desfavoráveis ao seu uso, como entupimento nos injetores de combustível em motores convencionais. O custo para viabilizar processos envolvendo óleos vegetais era consideravelmente maior do que o de produção do diesel mineral^[4].

Entretanto, na década de 70, o mercado de petróleo e derivados foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1º e 2º Choques do Petróleo. Em respostas a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia e matéria-prima derivada^[4].

Entre 1983 e 1985, o aumento da produção do petróleo e derivados conduziu a uma acentuada queda do preço do petróleo no mercado internacional. Como consequência, vários países, inclusive o Brasil, tiveram diversos projetos para produção e uso fontes naturais^[4].

No início de 2000 e final de 2008, houve uma nova alta do petróleo no mercado internacional e, no início deste ano, o preço se estabilizou em níveis mais baixos^[4].

A instabilidade econômica e apelo ambiental vigente ainda contrastam com a maioria das necessidades de energia e exploração de matérias-primas, ainda fornecidas em sua maioria por fontes finitas como as petroquímicas, carvão e os gases naturais e com as atuais e elevadas taxas de uso, logo serão consumidas, havendo também um aumento gradativo no preço dos seus derivados.

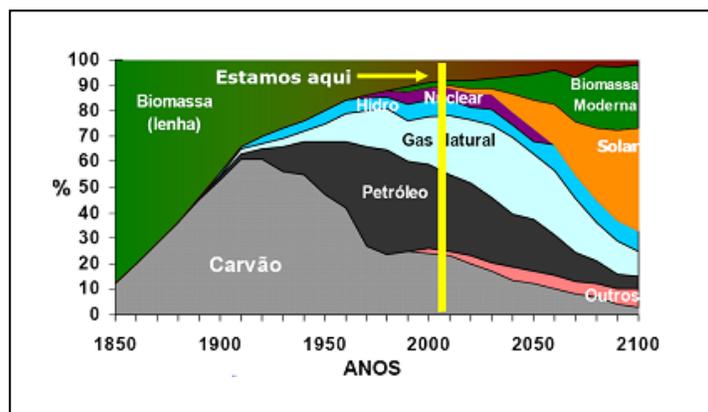


Figura 1: Projeção ao longo dos anos para consumo e quantidade remanescente de fontes de energia e matérias-primas renováveis e não-renováveis^[6].

Quanto ao problema ambiental derivado do uso das fontes ainda majoritárias, a importância da necessidade dessas novas fontes envolve também as mudanças climáticas atuais, influenciadas em grande parte pelo uso de matérias-primas fósseis, juntamente com a preocupação com o desenvolvimento sustentável^[7].

Essa preocupação atual está sendo discutida oficialmente há muitos anos em diversos eventos internacionais, destacando-se a Convenção Marco sobre Mudança Climática – Rio ECO-92, Tratado de Kyoto em 1997 e a Convenção de Copenhague – COP15 no ano de 2009, entre outros eventos, todos visando mudanças drásticas, sobretudo na economia dos países desenvolvidos que mais poluem, e o desenvolvimento de processos renováveis e com menor caráter poluidor^[8].

Dentre as novas fontes propostas para a solução de problemas ambientais, destacam-se as derivadas de biomassa. Atualmente o Brasil encontra-se em situação privilegiada no que se refere a suas fontes primárias de oferta de biomassa. Verifica-se que a maioria da energia consumida no país é proveniente de fontes renováveis (hidroeletricidade, biomassa em forma de lenha e derivados da madeira, como serragem, carvão vegetal, derivados da cana-de-açúcar e outras mais, com potencial estimado em 300 milhões de toneladas).

A biomassa é geralmente considerada uma fonte de energia estratégica devido a sua versatilidade, podendo ser utilizada diretamente pela sua queima ou indiretamente pela sua transformação em combustíveis através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos, tais como pirólise, gaseificação, liquefação, extrações com fluido supercrítico, digestão anaeróbica, fermentação, hidrólise ácida ou enzimática e esterificação ou transesterificação^[8].

O processo de transesterificação é o principal método de obtenção do biodiesel, definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal.

Essa ampla variedade de fontes geradoras de biomassa que originam o biodiesel o torna um destaque como matriz alternativa do presente e do futuro.

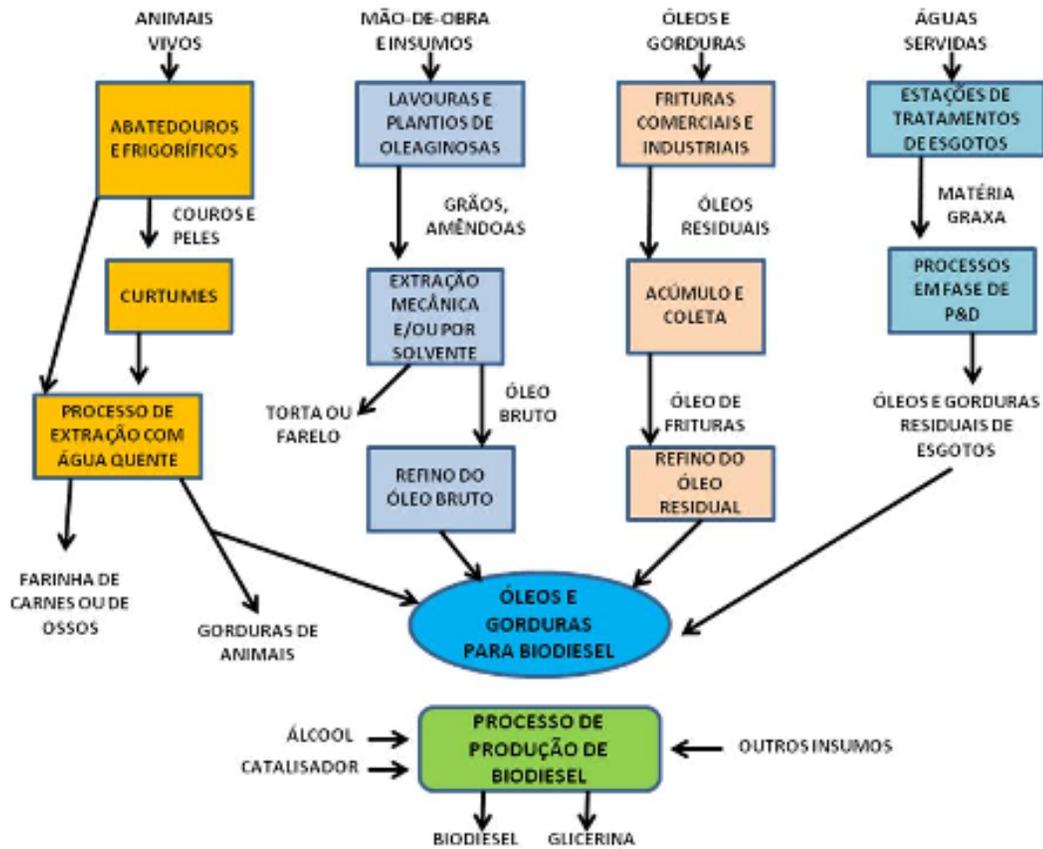


Figura 2: Variedade de fontes geradoras de biomassa utilizadas na produção de biodiesel.

A utilização do biodiesel na área de combustíveis apresenta várias características positivas em relação ao Protocolo de Kyoto, contribuindo com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental pela substituição do óleo diesel e outros derivados do petróleo^[9].

Porém, a produção de biodiesel a partir de gordura animal para uso como biocombustível ainda não é um processo consolidado, possuindo desvantagens técnicas e econômicas em relação às fontes vegetais, como plantas e sementes oleaginosas, com destaque para a soja. Essa conclusão inclui área útil utilizada na produção da matéria-prima, quantidade de produto gerado em relação às fontes

vegetais, custos e propriedades físico-químicas adequadas para utilização como biocombustível^[9].

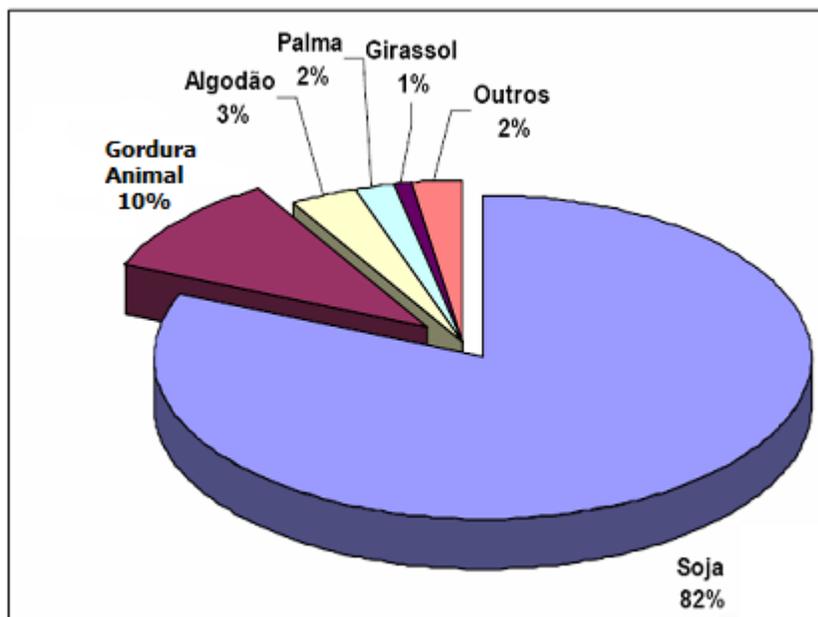


Figura 3: Quantidades de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel^[10].

Atualmente, os rejeitos de gordura animal, gerados em torno de 400 mil toneladas/ano, possuem aplicações na fabricação de rações animais, sabões, tintas, cosméticos, explosivos, farmacêuticos, couro, têxteis e de lubrificantes^[10].

A utilização da gordura transesterificada, através de mistura direta ou modificação química, tem sido alvo de novas pesquisas. O biodiesel é formado por uma mistura de ésteres graxos que ao serem quimicamente modificados, podem ser utilizados como insumos básicos para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado. Esses derivados têm utilização na produção de polímeros e álcoois de cadeia carbônica longa, em óleos lubrificantes alternativos aos derivados de petróleo, em emulsificantes nos setores industriais ligados a cosméticos, como plastificantes em blendas poliméricas, em têxteis, entre outras^[11].

A utilização do biodiesel como fonte para produção de insumos químicos deve ser feita considerando técnicas de produção praticáveis, economicamente viáveis e competitivas, ambientalmente aceitáveis, e prontamente disponíveis.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Síntese de biodiesel a partir de gordura suína utilizando diferentes tipos de catálise, caracterização e espectroscópica físico-química da gordura e do biodiesel formado pelas diferentes rotas, identificação e separação de componentes do biodiesel, síntese e caracterização de epóxidos graxos.

2.2. Objetivos Específicos

Avaliar e otimizar as condições reacionais da transesterificação da gordura suína, variando o tipo de catálise em básica, ácida, homogênea e heterogênea, testando diferentes tipos de catalisadores, sintetizados e comerciais para comparação, variando a proporção molar entre reagentes e outros parâmetros relevantes, como temperatura, agitação e tempo de reação.

Caracterizar o biodiesel quanto a propriedades físico-químicas relevantes para possíveis aplicações do material e análises espectroscópicas para determinação qualitativa e quantitativa.

A partir da caracterização do biodiesel, realizar etapas de separação através da técnica de adsorção química, utilizando uréia como adsorvente e separar os componentes de interesse por diferença de temperatura de congelamento.

Transformar quimicamente os componentes separados através de reações de epoxidação, produzindo insumos químicos que podem ser usados como intermediários na síntese de novos materiais com valor agregado, através da reação dos epóxidos com substância com funcionalidades relacionadas às aplicações específicas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Óleos e Gorduras como fonte de biomassa

Os óleos e as gorduras, provenientes de plantas e sementes oleaginosas e sebo de animais, respectivamente, são as principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel atuante como matriz energética e insumo para produção de derivados oleoquímicos. Atualmente, existem muitas pesquisas envolvendo novas fontes de matéria-prima para produção de biodiesel, como as microalgas, por exemplo, além de pesquisas relacionadas à utilização de óleos e gorduras residuais, oriundas de processos industriais e domésticos^[12].

3.2. Composição química de gorduras e óleos vegetais

No início do século XIX, o químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul, iniciou pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras. Experimentos mostraram que ao hidrolisar óleos e gorduras, eram obtidos ácidos graxos e glicerina^[13].

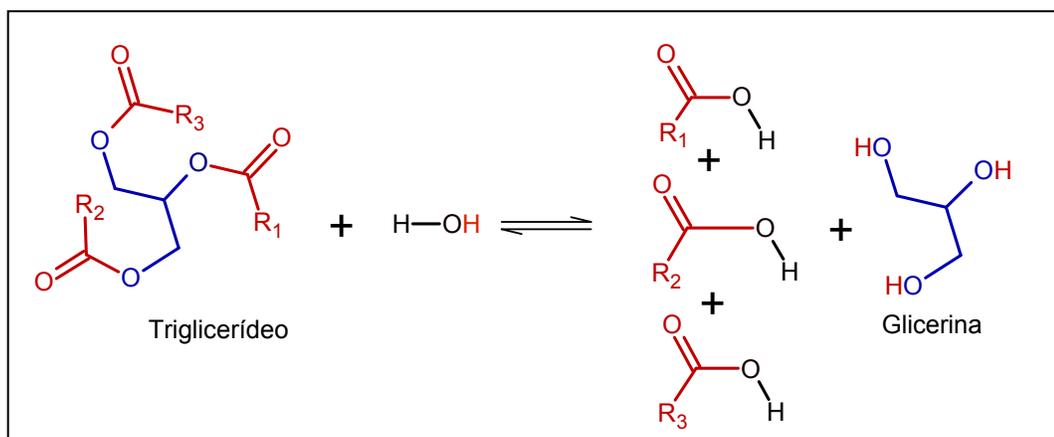


Figura 4: Hidrólise de um triglicerídeo.

A diferença entre óleos e gorduras é encontrada no comprimento das cadeias de carbônicas que variam entre 4 e 24 átomos de carbonos, podendo conter uma ligação dupla entre os mesmos (ácidos graxos monoinsaturados), ou ao menos duas duplas ligações, conjugadas ou não (ácidos graxos poliinsaturados) ou apenas ligações simples (ácidos graxos saturados)^[13].

A partir dessa observação, definiu-se a estrutura química dos óleos e gorduras como composta por ésteres de glicerina (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos) e ácidos graxos^[14].

Os triglicerídeos são representados pela estrutura modelo abaixo:

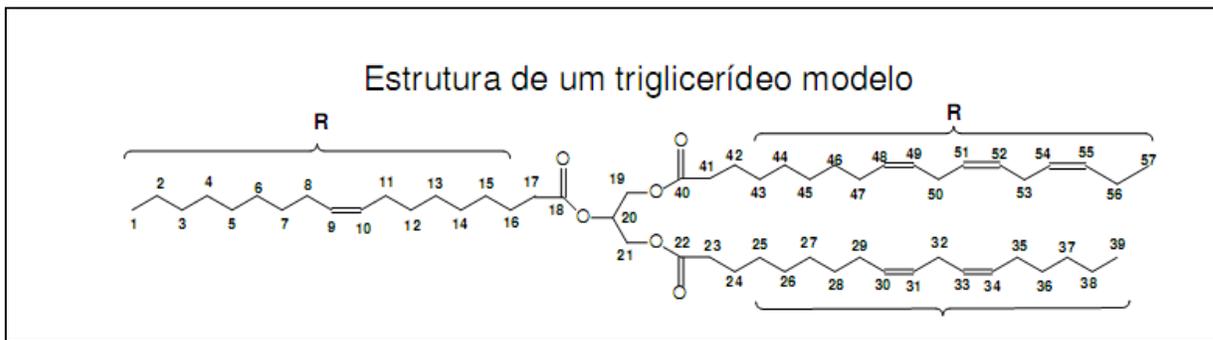


Figura 5: Representação estrutural de um triglicerídeo modelo.

Adotou-se um sistema de representação padrão para os diversos tipos de ácidos graxos derivados dos triglicerídeos:

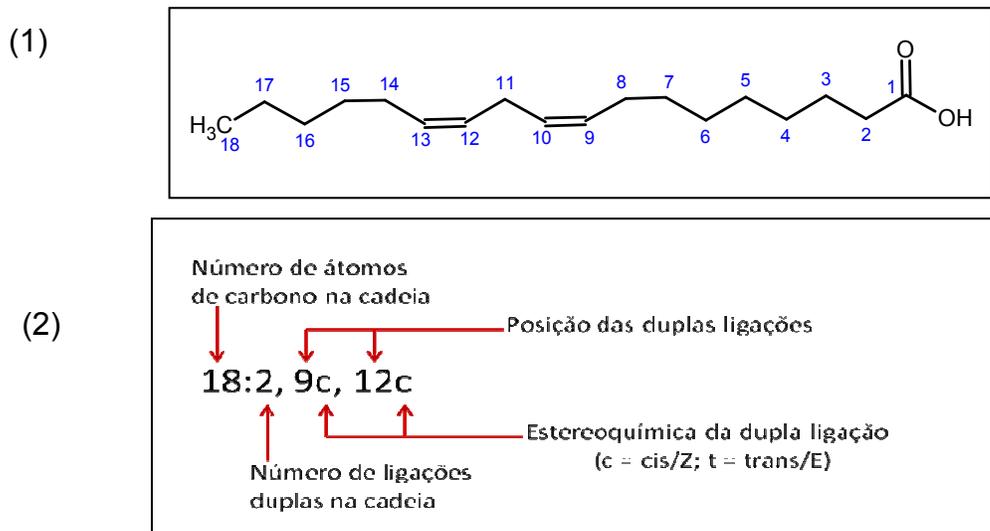


Figura 6: (1) Estrutura do ácido linoléico; (2) sistema de representação padrão dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos saturados predominantes em óleos e gorduras são: láurico (C-12:0), mirístico (C-14:0), o palmítico (C-16:0), o esteárico (C-18:0), araquídico (C-20:0), o behênico (C-22:0) e o linhocérico (C-24:0)^[14].

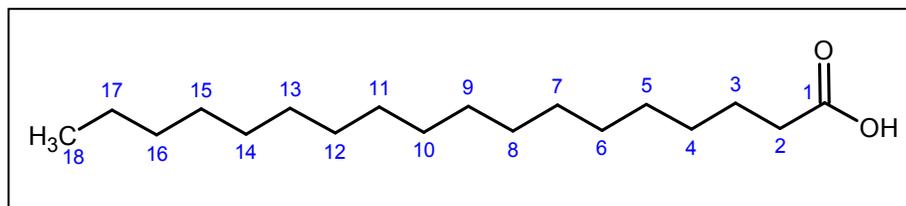


Figura 7: Representação da estrutura do ácido esteárico.

Os ácidos graxos mono-insaturados mais importantes são o ácido oléico (C-18:1) e o erúcido (C-22:1)^[14].

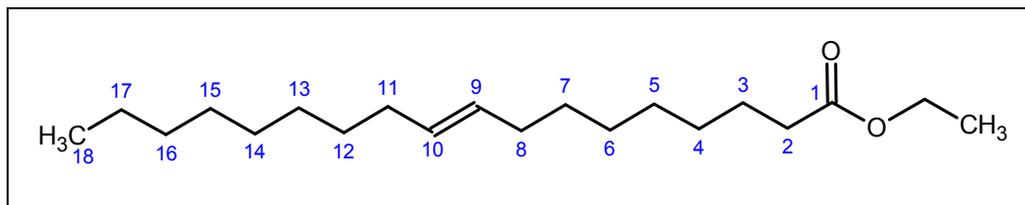


Figura 8: Representação da estrutura do trans-9-ácido oléico.

Os ácidos graxos poli-insaturados mais comuns são o ácido linoléico (C-18:2) e o linolênico (C-18:3)^[14].

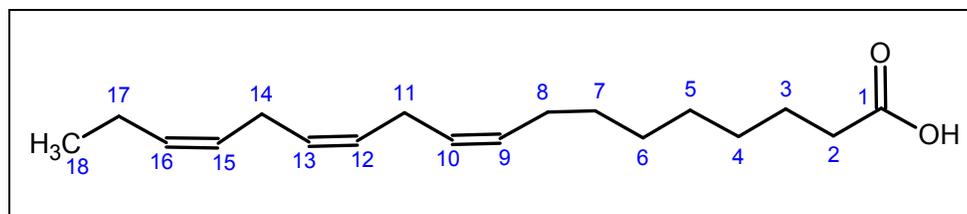


Figura 9: Representação da estrutura do ácido linonênico.

A Tabela 1 mostra alguns dos principais ácidos graxos, relacionando suas nomenclaturas conhecidas e suas principais fontes de obtenção.

Tabela 1: Ácidos Graxos de óleos e gorduras e suas fontes^[15]

Ácido Graxo	Nome usual	Principais Fontes
butanóico	Butírico (C4:0)	manteiga
hexanóico	Capríico (C6:0)	manteiga
octanóico	Caprílico (C8:0)	coco
decanóico	Cáprico (C10:0)	coco
dodecanóico	Láurico (C12:0)	coco, dendê (caroço)
tetradecanóico	Mirístico (C14:0)	coco, dendê (caroço), manteiga
hexadecanóico	Palmitico (C16:0)	dendê, algodão, manteiga, óleo de peixe e gordura animal
octadecanóico	Esterárico (C18:0)	manteiga, gordura animal
Cis-9-octadecenóico	Oléico (C18:1 9c)	oliva, amendoim, manteiga, óleo de peixe, gordura animal
Cis,cis-9,12-octadecadienóico, (ω -6)	Linoléico (C18:2 6c)	soja, milho, girassol, algodão
Cis, cis, cis -9, 12, 15 - octadecatrienóico, (ω -3)	Linolênico (C18:3 9c, 12c, 15c)	linhaça
Cis - 9-eicosanóico	Godoléico (C20:1 9c)	óleo de peixe
docosanóico	Behênico (C22:0)	óleo de peixe
tetracoisanóico	Lignocérico(C24:0)	colza

Considerando o aspecto físico, os óleos e as gorduras são diferentes em temperaturas semelhantes. À temperatura ambiente, por exemplo, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. As diferenças de propriedades são geralmente determinadas pela composição total dos ácidos graxos, considerando comprimento da cadeia e grau de insaturação, posição e configuração espacial das moléculas^{[13] [14]}.

Geralmente, as gorduras sólidas caracterizam-se por uma predominância de ácidos graxos saturados, enquanto que nos óleos líquidos é comum um teor elevado de ácidos graxos insaturados^[14].

Devido à enorme variedade de ácidos graxos, fica evidente que os óleos e gorduras são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturação^[14].

A Tabela 2 mostra alguns tipos de óleos provenientes de sementes ou plantas oleaginosas e também um valor médio para composição de sebo animal^[15].

Tabela 2: Valores médios da composição de ésteres graxos em diversas fontes^[15].

Biodiesel	Composição Percentual de Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos														
	C14:0	C15:0	C16:1	C16:0	C17:0	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C20:1	C20:0	C22:1	C22:0	ΣS	ΣI
Sebo	3,3	1,3	3,4	25,5	1,5	0,6	2,2	38,7	21,6	-	0,1	-	-	53,30	44,9
Soja	0,1	-	0,1	10,6-13,2	-	1,8-7,6	51,5-56,2	22,9-24,4	3,9-4,2	-	0,3	0,3	-	16,5	83
Girassol	0,1	-	-	6,5	-	-	63,1	19,8	4,3	-	-	-	-	10,9	82,9
Oliva	-	-	-	12,4	-	0,9	7,0	76	3,8	-	-	-	-	16,2	83,9
Nozes	-	-	-	8,6	-	11,5	59	18,0	2,9	-	-	-	-	11,5	88,5
Colza	-	-	-	2,7	-	8,0	12,10	12,6	0,9	7,4	-	49,8	0,7	4,3	89,6
Algodão	1,1	-	0,7	22	-	-	49,3	21	2,6	-	-	-	-	25,7	71
Canola	-	-	-	4-5	-	9-10	20-31	55-63	1-2	-	-	1-2	-	6	95,5
Linhaça	-	-	6,7	-	-	50	18,2	20,7	4,6	-	-	-	-	4,6	95,6
Amendoim	0,5	-	-	6-12,5	-	-	13-41	37-61	2,5-6	-	-	1	-	14	76
Mamona*	-	-	-	0,5-1	-	0,5-1	1-5	2-6	0,5-1	-	-	-	-	14,9	82
Palma	0,6-2,4	-	-	32-46,3	-	-	6-12	37-53	4-6,3	-	-	-	-	45,8	54

* Mamona possui 85-95% de ácido ricinoléico (C18:1-OH)

ΣS: Total de Saturados

ΣI: Total de Insaturados

Se considerarmos apenas a gordura animal, os valores das composições de ésteres não variam consideravelmente entre as diversas fontes de gordura, o valor total de compostos saturados é superior ao de insaturados.

Tabela 3: Valores médios da composição de ésteres graxos em fontes de gordura animal^[16].

Biodiesel de Sebo	Composição Percentual de Ésteres Etilícos de Ácidos Graxos de Sebo Animal														
	C14:0	C15:0	C16:1	C16:0	C17:0	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C20:1	C20:0	C22:1	C22:0	ΣS	ΣI
Bovino*	4,36	1,62	2,23	26,42	1,54	nd	0,86	28,5	34,47	nd	nd	nd	nd	68,41	31,59
Frango	0,7	nd	5,4	20,9	nd	1,07	20,5	40,9	5,6	nd	nd	nd	nd	27,2	67,87
Suíno	1,3	nd	2,6	23,5	0,4	nd	10,7	41,7	13,5	nd	nd	nd	nd	38,7	55
Pato	0,6	nd	9	39,8	nd	nd	nd	8,6	13,2	nd	nd	nd	nd	53,6	17,6

Na composição total de óleos e gorduras também existem quantidades consideráveis de outras substâncias, também chamadas de não-glicerídeos, por exemplo, de ácidos graxos livres, que são ácidos graxos na forma hidrolisada ou não esterificada, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis, ceras (palmitato de cetila), hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno), carotenóides, clorofila, lactonas e metilcetonas (10). Os óleos brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2% desses componentes^[16].

No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido^[16].

A seguir, citaremos os tipos mais relevantes de compostos não-glicerídeos encontrados em óleos vegetais e gorduras.

Os fosfolipídios (ou fosfatídios) se apresentam de muitas formas e compõem de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais e gorduras animais. São removidos durante o processo de refino e recuperados como um subproduto, conhecido como

lecitina; uma mistura de fosfolipídios e triacilglicerídeos com propriedades tensoativas interessantes^[17].

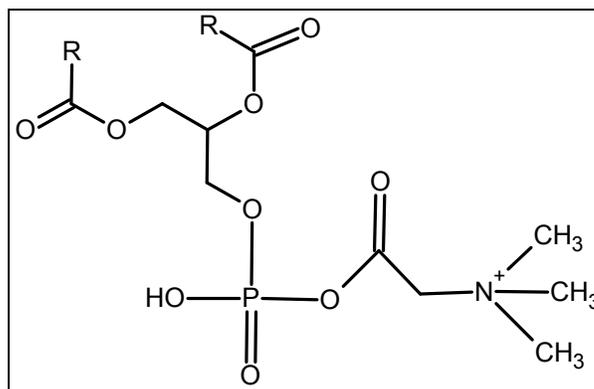


Figura 10: Representação da estrutura do fosfatídeo, um tipo de lecitina.

Os esteróis estão presentes na forma livre ou de ésteróides graxos. A maioria dos óleos vegetais e gorduras animais contém de 100 a 500 mg de esteróides para cada 100g de material. Na gordura animal, o tipo mais comum encontrado é o colesterol^[18].

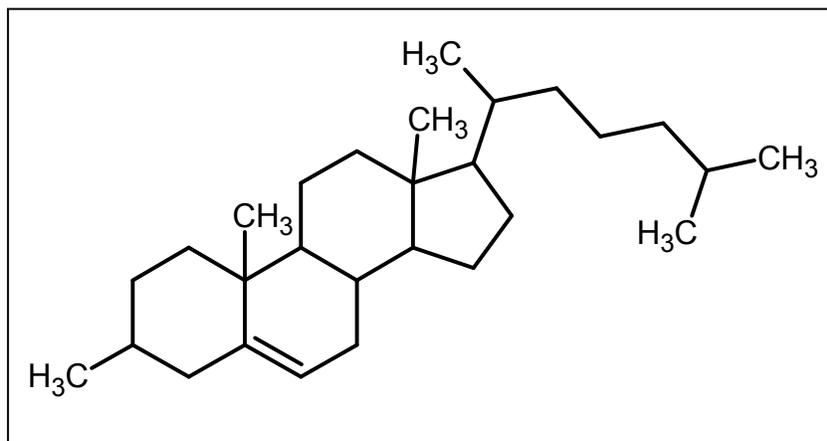


Figura 11: Representação geral da estrutura do colesterol.

O uso de gorduras animais como insumos para produção de biodiesel se destaca também pela questão ambiental, uma vez que pode evitar o destino impróprio desses resíduos e minimizar os impactos negativos ao meio ambiente de abatedouros e graxarias.

Apesar do grande potencial de utilização, a produção de biodiesel a partir de resíduos de gordura animal ainda não é um processo bem consolidado. Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre este e muitos parâmetros estão sendo avaliados pelo fato de a maioria dos estudos envolverem plantas e sementes oleaginosas. Muitos estudos estão sendo feitos para determinar condições ideais para o processo, principalmente sobre variáveis que afetam a cinética de reação.

3.3.1. Propriedades e especificações técnicas

Não existem muitos limites em especificações técnicas para o biodiesel de origem animal, gerando uma limitação ao aproveitamento desse material como biocombustível, geralmente incorporado em formulações com o diesel convencional ou lubrificantes. Isso acontece porque as origens das especificações não são definidas de um único modo, podendo ser obtidas a partir processos de produção ou características intrínsecas da própria matéria-prima^{[21] [22] [23]}.

Devido à maior concentração de ácidos graxos saturados, em relação aos óleos vegetais em que predominam ácidos insaturados, (conforme a tabela geral de tipos de ésteres acima), observa-se a influência principalmente em propriedades como poder de combustão (índice de cetano), viscosidade, densidade, ponto de fulgor, entre outros que podem vir a causar problemas no desempenho de motores, quando o biodiesel de gordura animal é utilizado como biocombustível^{[24] [25] [26]}.

Essas limitações técnicas, juntamente com os preços de produção elevados, devido à falta de incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biodiesel a partir de gordura animal, tornam viáveis os surgimentos de novos segmentos para utilização do biodiesel^{[25] [26]}.

Considerando os aspectos citados, algumas propriedades são relevantes para determinação da utilização do biodiesel de gordura animal em segmentos diferentes de biocombustíveis. A Tabela 4 mostra algumas especificações regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008^[29].

Tabela 4: Normas técnicas obtidas de acordo com a Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis^[29].

Parâmetros	Unidades	Alguns Métodos	Limites
Densidade	Kg/L	ASTM D4052	0,882
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	ASTM D445	5,3
Índice de Acidez	%	ASTM D664	1
Umidade	%	EN 12937	1
Índice de lodo	-	EN 14111	60
Teor de Sabão	mg/Kg	EN 14538	3
Oxidação -110°C	H	EN 14112	9
Entupimento	°C	ASTM D6371	14,3
Teor de éster, mín	% massa	EN 14103	96,5
Glicerina livre, máx.	% massa	EN 14105	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	EN 14105	0,38
Mono, di, triglicerídeo	% massa	EN 14105	0,25
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	EN 14110	0,5

A densidade ou massa específica, definida como a propriedade da matéria correspondente à massa contida por unidade de volume, possui na maioria de suas fontes de matéria-prima para produção de biodiesel, um valor maior do que a do produto final, tornando o óleo obtido um potencial lubrificante^[30].

A viscosidade cinemática, definida em termos gerais como resistência do óleo ao escoamento, tem grande influência quando se utiliza óleos e gorduras transesterificadas como biocombustível ou lubrificante. No biodiesel, os valores de viscosidade são próximos aos do diesel de petróleo. O cuidado com a utilização se deve a alta viscosidade de matérias graxas não transesterificadas que conduzem a sérios problemas operacionais. Dessa forma, o processo de obtenção do biodiesel e sua purificação devem ser eficientes para evitar alterações na viscosidade regulamentada^[31].

Índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, utilizada na neutralização dos ácidos livres, presentes em um grama de amostra de óleo ou a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, gasta na saponificação de um grama de amostra de óleo neutro. Nesta definição não está incluída a massa de hidróxido de potássio gasta na neutralização dos ácidos livres presentes na amostra de óleo^[32].

Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos^{[32] [33]}.

Para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a AGL^{[34] [35]}.

A saponificação é a formação de sabão, isto é, sais de ácidos graxos. O uso dessas matérias-primas é também possível para a produção de biodiesel; entretanto, mudanças no procedimento de reação devem ser feitas devido à presença de água ou de altos teores de ácidos graxos livres^[36].

A formação de sabão implica em dois problemas químicos: esta reação consome a base utilizada na catálise da transesterificação do óleo vegetal ou animal com álcool de cadeia curta; a presença de sabão na mistura reacional estabiliza a emulsão biodiesel/glicerol, como observado no caso da emulsão (b), da Parte A, onde havia óleo de soja, água e detergente. Há ainda um problema técnico relacionado ao uso do biodiesel com alto teor de sabão: danos nos motores devido à formação de depósitos e corrosão^[36].

A oxidação de biodiesel é um processo muito complexo e susceptível a variações de composição, condições de armazenamento, dentre outras. Os diferentes ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no biodiesel geram variados produtos de degradação. De modo geral, a avaliação do estado de oxidação do biodiesel é relacionada ao período de indução da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação^[37].

O ponto de entupimento corresponde à temperatura mais baixa na qual é possível operar com o biodiesel sem que ocorram problemas operacionais de escoamento^[38].

A redução do tamanho da molécula e/ou o aumento da ramificação melhoram as propriedades de escoamento do biodiesel^[39].

O biodiesel de gordura possui maiores quantidades de ácidos graxos saturados do que os de óleos, como o da soja, apresentam maior ponto de entupimento, devido à maior tendência a precipitação a baixas temperaturas^{[39] [40]}.

O índice de iodo é utilizado é determinado a partir do grau de insaturação de óleos, gorduras e biodiesel. O complexo de iodo utilizado na medida reage com as duplas ligações, portanto, quando maior o grau de insaturação, maior o índice de iodo. No biodiesel, este índice pode ser utilizado para estimar a relação entre ésteres saturados e insaturados^{[41] [42]}.

O índice de peróxido é determinado pelo estado de oxidação dos óleos e gorduras. A rancidez ou deterioração oxidativa, que é a oxidação de insaturações dos triglicerídeos pelo oxigênio atmosférico, promove o aparecimento de peróxidos, cujo teor deve estar dentro de uma faixa especificada na em sua norma regulamentada ANP, para que a matéria prima possa ser utilizada^[42].

Os parâmetros medidos em porcentagem mássica estão diretamente ligados à qualidade do biodiesel, quando a eficiência na conversão de triglicerídeos e pureza do produto final^[43].

O teor de ésteres irá medir a porcentagem de desses componentes presentes em uma amostra de biodiesel. A porcentagem complementar se refere a produtos que não foram devidamente separados em etapas anteriores de separação e purificação do biodiesel, como a glicerina e alguns subprodutos^[43].

Também são medidas porcentagens de triglicerídeos não transesterificados ou subprodutos de reações incompletas, como dos diglicerídeos e os monoglicerídeos^[43].

A glicerina residual é medida na forma de glicerina livre, cujo teor depende da eficiência da separação entre biodiesel e glicerina e de glicerina total, que é considerada como a soma entre glicerina livre e a glicerina ligada, na forma de mono-, di- e triglicerídeos^[43].

A porcentagem de álcool residual também é medida, pois a presença desse composto pode acarretar problemas como retenção de umidade no biodiesel, diminuição da lubricidade e alteração no ponto de congelamento do óleo^[43].

3.4. Considerações sobre a Gordura Suína^[20].

A carne de suínos é a mais produzida no mundo, atingindo, segundo a FAO, 100,32 milhões de toneladas, ou seja, 39,0% de toda a produção de carnes no ano 2000. O Brasil ocupa o quarto lugar no ranking mundial, tendo produzido no ano 2009, de acordo com dados da ABIPECS, 3,2 milhões de toneladas, ficando atrás apenas da China, União Européia e Estados Unidos.

Essa produção gera uma quantidade de rejeitos de gordura em torno de 600 mil toneladas/ano com aplicações na fabricação de rações, sabões, tintas, cosméticos, explosivos, farmacêuticos, couro, têxteis e de lubrificantes e, recentemente, tem despertado o interesse em relação ao aproveitamento e transformação desse material graxo em biodiesel.

A maior parcela da gordura (70-90% de triglicerídeos) em porcos está depositada na região subcutânea em todo o corpo do animal. O resto da gordura está localizado principalmente em cavidades intramusculares.

A gordura de porco é composta de quantidades próximas de ácidos graxos saturados e insaturados, mas a quantidade de cada componente varia de acordo com diversos fatores que geralmente não são considerados quando se analisa a gordura ou se deseja aplicações específicas para a mesma.

A composição da gordura no porco varia com fatores como localização e disposição, idade e sexo do animal, raça, se é castrado ou não e o tipo de alimentação.

Considerando apenas a localização da gordura, podemos definir a composição média dos principais ácidos graxos em gordura suína conforme a tabela a seguir.

Tabela 5: Distribuição dos ácidos graxos por local de depósito de gordura suína.

Local de depósito	Composição percentual média de ácidos graxos de gordura suína						
	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2
Subcutânea	1,5	23,8	3,4	0,4	12,2	42,0	12,8
Interna	1,6	27,5	3,2	0,3	18,1	34,0	13,0
Intermuscular	1,5	23,9	4,1	0,5	11,9	43,1	12,6

3.5. Produção de biodiesel a partir de gordura suína

Antes de ser utilizada na produção de biodiesel, a gordura suína deve ser pré-tratada para eliminação de umidade, que pode promover a reação paralela de hidrólise do triglicerídeo, formando ácidos graxos livres, que geram subprodutos como sabões,

remover impurezas macroscópicas por filtração, diminuir o índice de acidez, geralmente mais alto na matéria-prima bruta, usar desodorizadores, antioxidantes, além de emulsificantes, tensoativos e solventes, que ajudam na melhora do aspecto físico da gordura^{[44] [45]}.

Mas a principal transformação dos óleos no biodiesel utilizável é feita através da reação de transesterificação, em um processo similar à hidrólise, exceto pela utilização do álcool, em vez da água. Este processo também reduz a viscosidade elevada dos triglicerídeos^[46].

A reação de transesterificação é mostrada na Figura 13 e depende de alguns fatores presentes na mesma^[45].

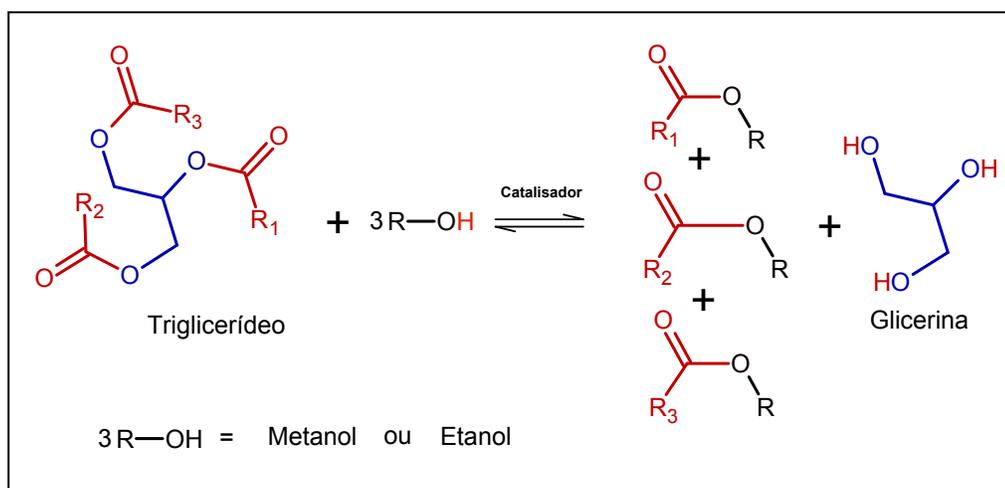


Figura 13: Representação da reação de transesterificação.

3.5.1. Escolha do álcool reagente ^{[47] [48]}

As matérias-primas reagem de formas diferentes com o álcool na transesterificação. A escolha do tipo de álcool utilizado é determinada por fatores que incluem custos anteriores e de pós-produção desse reagente, tratamentos prévios, fatores socioeconômicos, além das vantagens no rendimento do processo de

transesterificação. A Tabela 6 resume as vantagens e desvantagens de cada álcool que influenciam na escolha do mesmo.

Tabela 6: Vantagens e desvantagens dos álcoois utilizados na produção de biodiesel.

Metanol	Etanol
👍 Menor custo	👍 Origem renovável
👍 Separação imediata da Glicerina	👍 Produção nacional e ampla e consolidada
👍 Menor tempo e temperatura de reação	👍 Não tóxico
👍 Custos e volume de plantas de produção e menores	👍 Vantagens socioeconômicas no meio rural
👎 Tóxico	👎 Mais úmida; precisa ser desidratado
👎 O país é importador do produto	👎 Problemas com o volume utilizado na formação e separação da glicerina

3.5.1.1. O uso de etanol^[49]

No Brasil, após as novas regulamentações e incentivos à produção de cana-de-açúcar para produção de etanol, passamos a ter algumas vantagens importantes da rota etílica frente a metílica para produção de biodiesel. A crescente oferta desse álcool gera diferenciais nos custos de fretes para o abastecimento de etanol em relação ao metanol, diminuindo o custo final de produção.

Do ponto de vista ambiental, o uso do etanol derivado da cana-de-açúcar, por exemplo, leva vantagem sobre o do metanol quando este último é obtido de derivados do petróleo e sua obtenção a partir de biomassa ainda é um processo desvantajoso em relação a produção do etanol.

Os outros países que produzem biodiesel em grande escala ainda adotam quase em sua totalidade a rota metílica, pelo domínio de diferentes tecnologia de

obtenção de metanol e menor capacidade de produção de etanol a partir de fontes de biomassa.

3.5.2. Efeito do ácido graxo livre e da umidade^{[50] [51]}.

Os índices de ácidos graxos livres e de umidade são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação. Para ocorrer a reação, devemos ter uma quantidade inferior a 3 % de ácidos graxos livres, gerando uma maior eficiência de conversão e diminuindo a formação secundária de sabões. A redução da quantidade de água inibe a hidrólise dos glicerídeos.

3.5.3. Escolha dos catalisadores. ^[52]

Um catalisador, segundo definiu Jöns Jacob Von Berzelius em 1835, é um composto capaz de aumentar a velocidade de reações químicas, sem alterar a termodinâmica e o equilíbrio e sem ser consumido durante o processo.

A escolha do catalisador é um fator importante para obtenção de um bom rendimento da reação química. Basicamente, os catalisadores são divididos quanto a natureza química, em ácidos e básicos, e quanto a forma de ação nas reações químicas, como homogêneos e heterogêneos.

3.5.3.1. Catálise Homogênea

Os catalisadores básicos mais utilizados nesse tipo de catálise são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio^{[53][54]}.

Na Figura 14 é mostrado o mecanismo de transesterificação catalisada por bases.

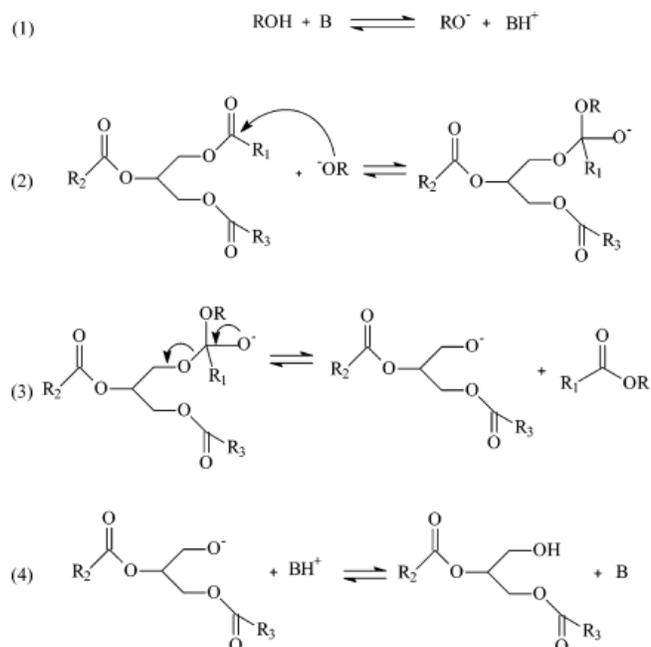


Figura 14: Transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador básico homogêneo^[55].

O primeiro (1) passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico (2) a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (3). Através de um rearranjo de cargas, ocorre saída do grupo éster e o oxigênio resultante com uma carga negativa se liga ao próton gerado na etapa (1), formando o diglicerídeo e regenerando o catalisador que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico (4)^[56].

Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

Na catálise ácida homogênea, os ácidos de Brønsted são os mais utilizados^[57]^[58]. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 16.

O primeiro passo é a ativação da carbonila, tornando-a susceptível ao ataque nucleofílico do álcool (1). Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo do primeiro fragmento éster e formação do diglicerídeo (2).

A reação é finalizada quando a carbonila é desprotonada - regeneração do catalisador (3). Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol^[59].

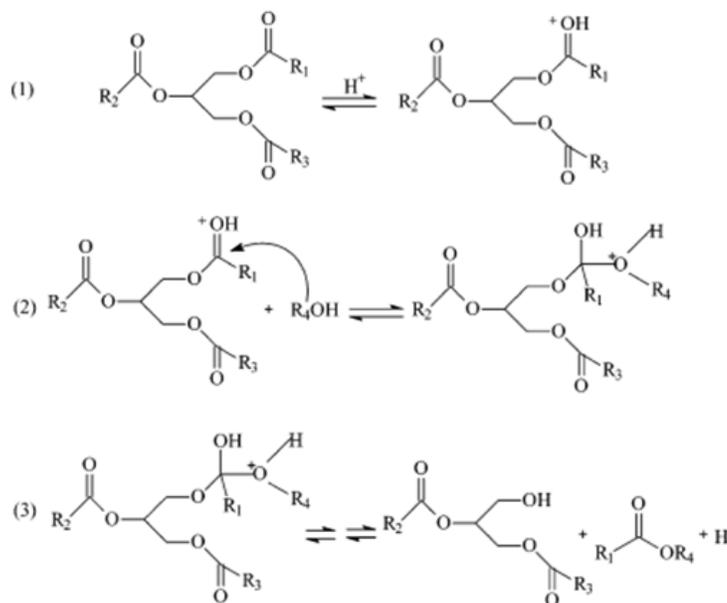
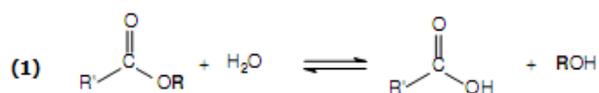


Figura 15: Transesterificação de um triglicerídeo utilizando um catalisador ácido homogêneo^[55].

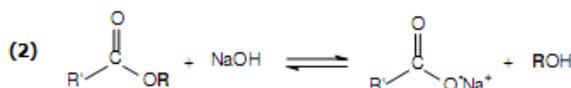
Os mecanismos apresentados para as catálises básica e ácida homogênea só será possível se o meio reacional estiver livre de impureza e umidade e as condições reacionais e estequimétricas estiverem corretas.

Se houver água no meio reacional uma possível reação secundária que pode ocorrer durante a transesterificação é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos (Figura 16, reação 1). Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos^[60].

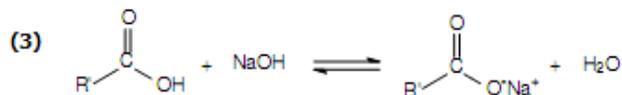
As reações de transesterificação de gordura animal em meio alcalino podem produzir sabões e emulsões, pela saponificação dos triglicerídeos (Figura 16, reação 2) e pela neutralização dos ácidos graxos livres (Figura 16, reação 3). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador e diminuem o rendimento da transesterificação, dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel^{[52] [60]}.



Reação de hidrólise do triglicerídeo



Reação de saponificação do triglicerídeo



Reação de neutralização de ácidos graxos livres

Figura 16: Possíveis reações secundárias. que podem interferir na reação de transesterificação.

3.5.3.2. Catálise Heterogênea

O uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a quantidade de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina^{[52][62][63]}.

Os catalisadores heterogêneos são considerados uma boa alternativa para minimizar ou eliminar os impactos causado por esses problemas partindo do princípio que neste tipo de catálise, o o catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que facilita a remoção do catalisador, assim como sua possível recuperação e reutilização^{[62][63]}.

Existe um grande número de catalisadores heterogêneos referidos na literatura; poliácidos, enzimas, óxidos, zeólitos, resinas de troca iônica, argilas, entre outros^[52].

3.5.3.2.1. Catálise por Óxidos Metálicos

Muitos óxidos metálicos têm sido usados em processos industriais, tais como oxidações^[64], reduções e reações catalisadas por ácidos ou bases. Citando como exemplo os óxidos de zircônio e de alumínio, ambos são conhecidos por apresentarem atividade catalítica para todas essas reações, seja na forma pura ou quimicamente modificada, no caso do zircônio, ou como suporte para outros catalisadores, como a alumina^{[65][66]}.

O arranjo estrutural (tetragonal, no óxido de zircônio e octagonal no óxido de alumínio) e a grande área superficial desses óxidos, são fatores que promovem o aumento da acidez ou basicidade da forma catalítica em que foram transformados, promovendo altos rendimentos nas reações de transesterificação^{[65][66][67][68]}.

3.5.3.2.2. Catálise Enzimática

Diversos processos utilizam catálise enzimática como ferramenta em sínteses orgânicas e bioprocessos pelo fato das enzimas serem facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis, freqüentemente tolerantes a solventes orgânicos, regioseletivas e/ou enantiosseletivas^[69].

Na transesterificação, os triglicerídeos são inicialmente hidrolisados pela lipase; os ácidos graxos formados reagem com o álcool gerando ésteres monoalquílicos^[70]. A transesterificação de triglicerídeos pode ser promovida por diversas lipases sob temperaturas amenas (30 e 40 °C), com ou sem solventes e na presença de diferentes álcoois^{[71] [72]}.

Algumas desvantagens desse processo envolvem o mecanismo de ação das enzimas, que podem hidrolisar ácidos graxos livres e diminuir o rendimento da reação, uma vez que as enzimas deveriam reagir apenas com o triglicerídeo. Também há o problema do tempo despendido nesse tipo de catálise, geralmente muito elevado, em torno de 48 a 72 horas, e o custo do catalisador^[70].

3.5.3.2.3. Catálise por resinas de troca iônica^[74]

Diversos exemplos de reações de esterificação e transesterificação envolvendo o uso de catalisadores poliméricos têm sido descritos na literatura. Em geral, são utilizados polímeros reticulados funcionalizados, principalmente aqueles contendo grupos sulfônicos. A reticulação do material e as cargas dos grupos inorgânicos auxiliam o processo de difusão de reagentes e produtos no interior das resinas e são fundamentais para a eficiência da catálise.

3.5.3.2.4. Catálise por Argilas e Zeólitos^[75]

Recentemente, pode-se observar um aumento na utilização de argilas e zeólitos como catalisadores para transformações orgnânicas. As vantagens de sua utilização estão ligadas à sua ampla variedade de espécies e facilidade com que esses materiais, com estrutura baseada em aluminossilicatos, podem ser modificados, aumentando sua especificidade. Outros motivos são o custo baixo da matéria-prima, e o caráter não corrosivo e reciclável.

3.5.3.3. Comparações entre os tipos de catálises^{[52][76]}

A escolha de bons catalisadores deve obedecer alguns critérios como alta estabilidade às condições reacionais, baixo custo, inércia aos reagentes, grande área superficial (catalisadores suportados) e vida útil, pequena quantidade utilizada durante o processo.

No caso da produção de biodiesel, as Tabelas 7 e 8 fazem comparativos entre catalisadores ácidos e básicos e também sobre os tipos homogêneos e heterogêneos, que podem influenciar na escolha do material para o processo.

Tabela 7: Vantagens de desvantagens dos catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

Catálise básica	Catálise ácida
↪ Reação mais rápida	↪ Matérias-primas mais baratas
↪ Condições reacionais mais brandas	↪ Eliminação de reações paralelas como a saponificação e hidrólise
↪ Menor custo energético	↪ Temperaturas mais elevadas
↪ Saponificação e hidrólise	↪ Plantas industriais mais sofisticadas
↪ Condições anidras	

Tabela 8: Comparações entre os tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

Catálise Homogênea	Catálise Heterogênea
↪ Boa conversão de produto	↪ Menos etapas
↪ Fácil manipulação	↪ Reutilizáveis
↪ Maior número de etapas de produção	↪ Menos resíduos e corrosão
↪ Maior quantidade de resíduos da neutralização do catalisador, purificação do produto e separação da glicerina	↪ Maior tempo e temperatura de reação
	↪ Plantas industriais mais sofisticadas

Existe uma grande disponibilidade de catalisadores dos tipos citados nas Tabelas 7 e 8. Alguns tipos já consolidados, outros em processo de substituição e alguns em desenvolvimento. A Tabela 9 mostra de forma geral alguns exemplos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

Tabela 9: Exemplos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

	Homogênea	Heterogênea
Ácidos	HCl, H ₂ SO ₄ , Ácidos Sulfônicos	Óxidos e sais de metais de transição (ZrO ₂ , Al ₂ O ₃) livres ou suportados
Básicos	Hidróxidos de Sódio e Potássio, Carbonatos, Alcóxidos de Na e K	Óxidos e hidróxidos de metais alcalinoterrosos (CaO, Ba(OH) ₂) livres ou suportados
Outros	BF ₃ , H ₃ PO ₄	Enzimas, argilas e zeólitos

3.5.4. Relação molar entre álcool e o triglicerídeo^[77].

Uma das variáveis as mais importantes que afetam o rendimento do éster é a relação molar entre álcool e o triglicerídeo. A relação estequiométrica para a reação de transesterificação exige um excesso de álcool para conduzir à reação direita.

3.5.5. Efeito do tempo e da temperatura de reação^[77] ^[78].

A taxa de conversão está relacionada ao tempo e temperatura de reação. O controle do tempo é importante para que não se tenha formação incompleta de produtos com uma reação muito rápida ou formação de produtos secundários e deterioração de produtos primários com um tempo muito longo de reação.

O controle da temperatura direciona a formação dos produtos das reações diretas. Deve-se optar por faixas que não deteriore a gordura suína e também que não a solidifiquem.

3.5.6. Intensidade da mistura^[77] ^[78].

Em alguns processos catalisados por bases homogêneas e algumas heterogêneas, a obtenção de ésteres etílicos pode ser dificultada pela formação de emulsões estáveis e localizadas durante a etanólise.

Uma agitação vigorosa e constante auxilia a transferência de fases e os catalisadores, ácidos e básicos, homogêneos e heterogêneos, são distribuídos de maneira mais uniforme pelo *bulk* da reação.

3.5.7. Armazenagem da matéria-prima e do biodiesel.

Algumas fontes de triglicerídeos com alto grau de insaturação (tal como, a soja), são suscetíveis a processos de oxidação e fotoclivagem, dificultando assim, a armazenagem do mesmo^[79].

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos^{[80][81]}.

3.5.8. Otimização do processo^[82]

A otimização do processo de produção do biodiesel de gordura suína pode ser feita através do estudo e controle das variáveis citadas anteriormente, utilizando métodos de simulação de processos químicos ou planejamentos experimentais estatísticos completos.

3.6. Potencial de utilização dos ésteres do biodiesel de gordura suína^[83]

Como já foi visto anteriormente, o biodiesel, independentemente da origem da matéria-prima, vegetal ou animal, é composto por uma mistura de ésteres com tamanho de cadeia carbônica variável, assim como o grau de insaturações e possui potencial de utilização como insumo para uma ampla gama de derivados, agregando valor ao produto final.

A finalidade do uso do biodiesel produzido a partir de gordura suína depende de uma série de propriedades estruturais, físico-químicas e especificações técnicas. Cada parâmetro medido remete a uma característica do material associada à sua aplicação, como estrutura molecular quanto a tamanho da cadeia, estereoquímica e presença de insaturações, níveis de acidez e sabão, temperaturas de trabalho úteis, por exemplo.

No caso da caracterização estrutural, pelo fato do biodiesel ser composto por uma mistura de ésteres, algumas técnicas fornecem informações sobre o biodiesel e não sobre cada componente da mistura, sendo necessário a utilização de padrões desses componentes para uma avaliação mais detalhada.

Já as propriedades físico-químicas e especificações técnicas (Tabela 10) são medidas tanto para matéria-prima, quanto para o biodiesel produzido, sem discriminar a composição do mesmo.

A Tabela 10 mostra algumas metodologias utilizadas para obtenção dos parâmetros de avaliação do potencial de utilização dos ésteres.

Tabela 10: Técnicas de caracterização estrutural

Técnica	Resposta esperada
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	<ul style="list-style-type: none"> - Presença de insaturações e grupos carbonílicos na mistura de ésteres; - Ausência de umidade ou glicerina livre; - Mudança estrutural com a agregação da estrutura molecular do álcool utilizado às moléculas dos ésteres
Ressonância Magnética Nuclear do Próton (RMN- H^1)	<ul style="list-style-type: none"> - Porcentagem de conversão de triglicerídeos em biodiesel; - Quantidade e posição de insaturações em ésteres isolados
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)	<ul style="list-style-type: none"> - Identificação e quantificação dos ésteres componentes da mistura que forma o biodiesel

3.7. Avaliação e separação dos ésteres de interesse

O ponto de partida está na matéria-prima a ser estudada. Conforme a literatura, existe um alto teor de ácido oléico (C18:1) e outros insaturados com porcentagens relevantes na gordura suína, que posteriormente transformar-se-á no éster oleato de etila. A grande quantidade desse éster na gordura suína direciona o estudo do potencial de utilização através de modificação química e estrutural.

Porém, para utilização do oleato de etila e outros insaturados como insumo químico, é necessário separá-lo dos demais ésteres saturados componentes do biodiesel de gordura suína.

Algumas metodologias são propostas para obtenção seletiva do éster durante ou após a reação de transesterificação e em processos químicos e físicos de separação dos ésteres.

Piazza e col. (2006) propuseram metodologias de catálise enzimática utilizando lipases específicas, isto é, reagem seletivamente apenas com determinados ácidos graxos componentes dos triglicerídeos, facilitando transesterificações específicas, como na produção de oleato de metila utilizando a lipase *Candida antártica*^[84].

Riha e Brunner (1999) utilizaram fluido supercrítico de CO₂ para separação de ésteres de etila provenientes da transesterificação de óleo de peixe, em que obtiveram bons resultados para componentes entre C18-C20^[85].

Torres e col. propuseram a mesma metodologia de separação para o produto da transesterificação do óleo de laticínios em uma faixa mais ampla, C4 – C18:2^[86].

Ambos os processos promovem um fracionamento dos ésteres etílicos através da passagem de fluido de CO₂ em alta temperatura e pressão. Os ésteres separados são retidos em células seqüenciais e depois caracterizados através de métodos cromatográficos.

Bernhardt e col. (1995) propuseram um método de separação dos ésteres com extração em fase sólida (SPE) utilizando uma coluna de aminopropilsilica^[87].

Bist e col. (2005) descrevem um processo simples e interessante envolvendo a utilização de adsorção química e utilização de temperatura de congelamento para separação dos ésteres. Este método é utilizado para separar compostos saturados de insaturados. Consiste na adsorção química dos ésteres em uréia e resfriamento da mistura. Em uma determinada temperatura abaixo da ambiente, os ésteres saturados estarão em fase sólida e os insaturados em fase líquida, sendo facilmente separados por centrifugação e filtração. A uréia pode ser recuperada por evaporação com água^[88].

3.8. Modificações Químicas dos Ésteres do Biodiesel de Gordura Suína

A Figura 17 abaixo mostra a estrutura básica do trans-9- oleato de etila, produto majoritário da reação de transesterificação de gordura suína.

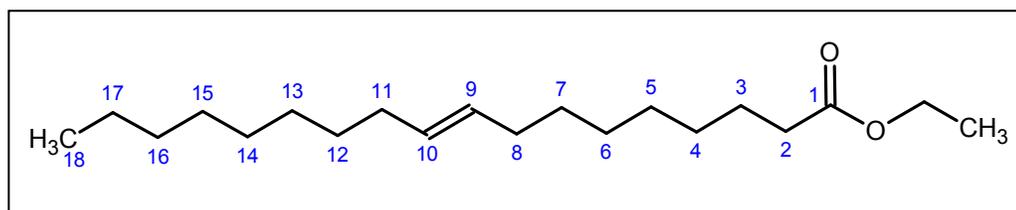


Figura 17: Representação estrutural do trans-9- oleato de etila.

Observamos nesta estrutura alguns sítios suscetíveis às reações químicas, cuja modificação estrutural permite a obtenção de produtos com propriedades e funcionalidades relacionadas às aplicações específicas.

A Tabela 11 relaciona os sítios da molécula da Figura 17 e as denominações de suas funcionalidades^[89].

Tabela 11: Relação entre sítios da molécula de trans-9- oleato de etila e suas funcionalidades.

Posição	Funcionalidades modificáveis
1	Carbonila
2	Carbono α
9 e 10	Dupla-ligação
8 e 11	Carbono Alílico
18	Carbono ω

Basicamente, as reações envolvendo a molécula de referência podem ser divididas em três grupos: reações no grupo carbonílico, reações na dupla ligação e reações da cadeia carbônica adjacente aos grupos anteriores.

Tabela 12: Reações possíveis em cada sítio da molécula de trans-9- oleato de etila^[89].

	Grupo carbonílico	Dupla ligação	Cadeia carbônica
Reações	Reações de redução de ésteres a alcoóis graxos	Epoxidação, hidrogenação catalítica, polimerização, isomerização, clivagem oxidativa e metátese	Substituições, Halogenações, Hidroxilações

3.8.1. Reações na cadeia carbônica

Considerando a estrutura condensada de uma cadeia carbônica do éster de estudo, oleato de etila, com os sítios reativos numerados:

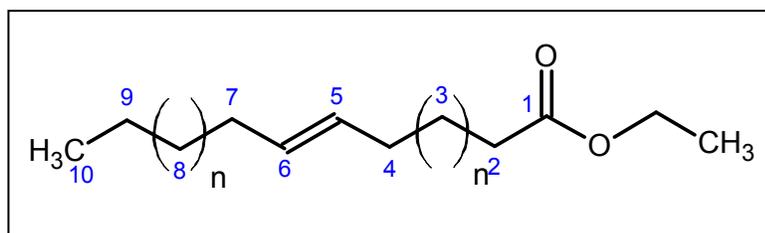


Figura 18: Representação da estrutura do trans-9-oleato de etila.

A posição 10, também conhecida como ω , possui o menor impedimento estérico para reagir com outras moléculas, mas sua energia de dissociação é muito alta, isto é, energia necessária para se romper uma ligação, no caso, visando à formação de outra com funcionalidade diferente se torna um ponto contra a reação neste sítio. Apenas enzimas conseguem reduzir tal barreira energética e promover a reação química neste sítio. Yi e Rio utilizaram o fungo *Candida tropicalis* para converter ácido oléico em ácido dicarboxílico, obtendo rendimentos entre 23 e 50%^[90].

Konem e col. demonstraram que é possível promover substituições na posição 9, especialmente halogenações^[91].

Nas posições representadas por 3 e 8, em que $n=5$, temos típicos grupos parafínicos que assim como as posições 9, podem sofrer reações de substituição. Porém na posição 3, devido a maior proximidade com a carbonila do éster, existe um maior impedimento estérico e eletrônico, diminuindo estatisticamente a possibilidade de reação nestes sítios em relação às representadas pela posição 8^[92].

As posições com carbonos alílicos 4 e 7, são basicamente de substituição envolvendo a ressonância com a dupla ligação no carbono adjacente e entrada, principalmente, de grupos halogenados e hidroxilados^[92].

3.8.2. Reações no grupo carbonílico

As principais reações envolvendo o grupo carbonílico dos ésteres etílicos envolvem reações orgânicas de redução da carbonila, alterando a funcionalidade da molécula para álcoois de cadeia longa (alcoóis graxos).

Rao e Pantulu (2006) reduziram a alcoóis graxos uma série de ésteres metílicos, utilizando borohidreto de sódio em refluxo com uma mistura de t-butanol e metanol. As insaturações contidas em alguns ésteres da série não foram afetadas durante a reação. O teste foi realizado utilizando diversos tipos de óleos vegetais e gorduras e o percentual de redução dos ésteres ficou entre 72 – 89%^[93].

A Figura 19 representa a reação de redução de éster de ácido graxo a álcool graxo a partir do oleato de etila.

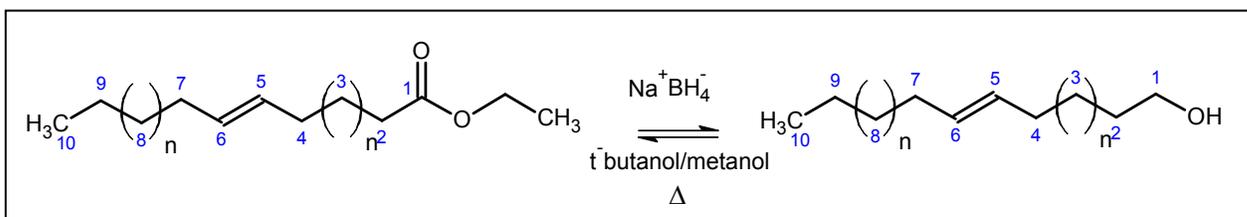


Figura 19: Representação da reação de redução do trans-9-oleato de etila^[94].

3.8.3. Reações na posição insaturada^[89]

As posições insaturadas de ésteres de ácidos graxos possuem um grande potencial de modificação química devido à diversidade de rotas reacionais possíveis nos sítios das duplas ligações. Industrialmente, nos ácidos graxos a modificação química preferencial é realizada no grupo carboxílico. Já em ésteres graxos, vantagem

de se realizar modificações na insaturação é maior do que no grupo carbonílico, devido às limitações de reações possíveis nesta posição.

No caso das insaturações, diversos tipos de modificações químicas são possíveis. As mais comuns envolvem epoxidação, hidrogenação catalítica, polimerização, isomerização, clivagem oxidativa e metátese, sendo as duas primeiras mais utilizadas em escala industrial.

A epoxidação de ésteres graxos será tratada separadamente, devido a sua importância na modificação do produto de interesse deste trabalho.

3.8.3.1. Hidrogenação Catalítica

Um dos processos mais importantes de tratamento de ácidos graxos e ésteres insaturados é a hidrogenação, pois além de modificação química, promove a solução de problemas de estocagem, propriedades lépticas e aromáticas, conservação e uso comercial^[95].

O processo se baseia na conversão de diversos radicais insaturados dos ácidos graxos ou ésteres graxos mediante a adição de hidrogênio em presença de um catalisador. No caso da gordura suína, a conversão é realizada principalmente no ácido linoléico (C 18:2), oléico (C 18:1) e palmitoléico (C 16:1).

A quantidade de hidrogênio necessária é função da redução da insaturação é medida pela diminuição do número de iodo durante a hidrogenação. Para ocorrer a hidrogenação é necessário que hidrogênio gasoso, material graxo e catalisador estejam juntos a uma pressão e temperatura adequados, pois trata-se de uma catálise heterogênea, onde o catalisador não entra em solução, mas catalisa uma reação entre um gás e um sólido. Os catalisadores mais utilizadas na hidrogenação de materiais graxos são Co, Ni, Ru, Pd e Pt^[98].

A Figura 20 mostra um esquema de hidrogenação em batelada para ácidos graxos.

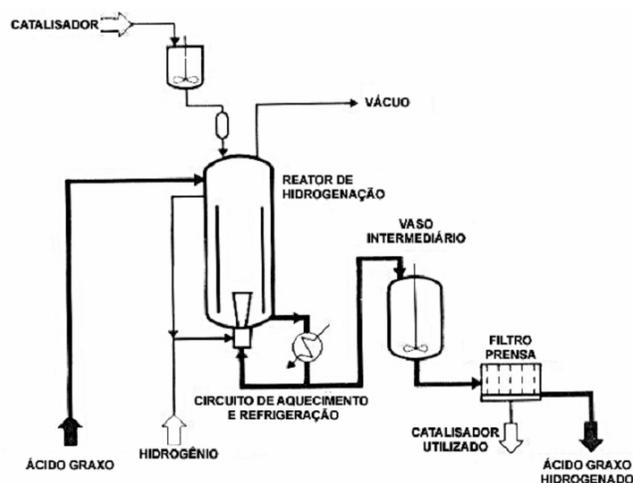


Figura 20: Sistema simples de hidrogenação em reator de batelada.

3.8.3.2. Isomerização

A isomerização ocorre nas duplas ligações transformando isômeros *cis* em isômeros *trans*, termodinamicamente mais estáveis. A isomerização *cis-trans* pode ocorrer de diversas formas; na utilização de catalisadores ácidos, como argilas, ácido fosfórico e perclórico, hidrogenação parcial^[97] ou adição de radicais contendo enxofre^[98].

A transformação entre isômeros provoca alterações físico-químicas relevantes, como por exemplo, a mudança de ponto de fusão do ácido oléico de 14°C na forma *cis* (C18:1 9c) para 44°C na forma *trans* (C18:2 9t).

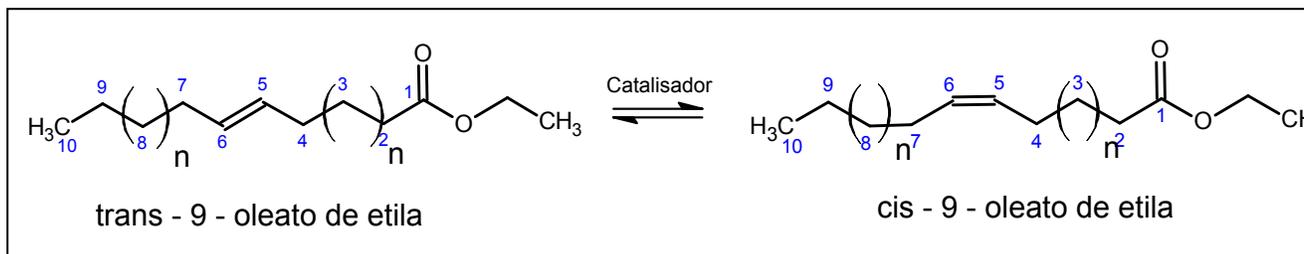


Figura 21: Representação da reação de isomerização do trans-9-oleato de etila^[94].

3.8.3.3. Clivagem Oxidativa

A clivagem da dupla ligação pode levar à formação de ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois.

Industrialmente, a ozonólise é o único tipo de clivagem oxidativa empregado. Os ácidos graxos e ésteres são convertidos em novos compostos com a mesma funcionalidade, sem a necessidade de catalisadores, apenas utilizando ozônio de forma contínua *in situ*^[99]. Em escala laboratorial, peróxidos também são utilizados com bons resultados de oxidação.

3.8.3.4. Metátese

A metátese é um tipo de reação catalítica envolvendo a troca de grupos ligados à dupla ligação, com uma cicloadição de um metal de transição ligado ao grupo que se deseja trocar pelo inicialmente encontrado na insaturação. O composto intermediário é um metalo-ciclobutano, que transformar-se-á em uma nova insaturação com ligantes diferentes^[100].

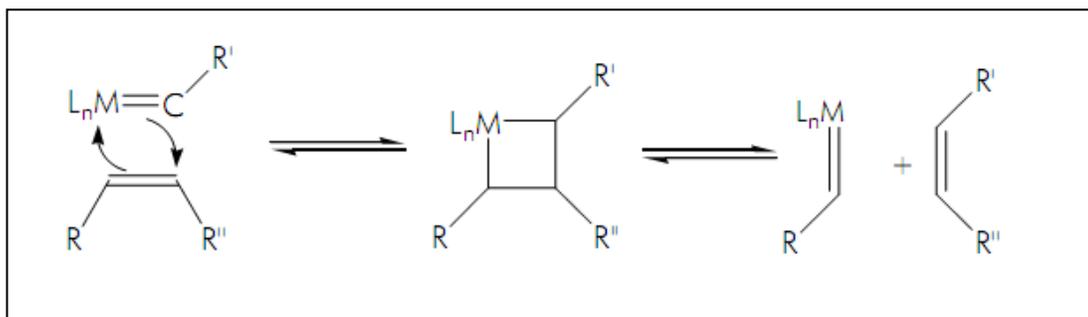


Figura 22: Representação da reação de metátese de um material graxo insaturado.

3.9. Reação de epoxidação de ésteres do biodiesel^{[15] [101]}

Os epóxidos são compostos caracterizados pela formação de um anel de três membros, contendo as unidades C-O-C, grupo oxirano, um éter cíclico.

O anel possui alta tensão, o que termodinamicamente favorece sua reatividade e conversão dos epóxidos em outros compostos através de um ataque nucleofílico, com posterior abertura do anel.

As reações de epoxidação são estereosseletivas, pois insaturações do tipo *cis* são transformadas em epóxidos com mesma estrutura *cis*; o mesmo se observa para insaturações na posição *trans*. Também se observa regioseletividade nas reações de epoxidação, uma vez que insaturações internas são epoxidadas mais facilmente do que as insaturações terminais.

A facilidade e especificidade das reações envolvendo epóxidos, torna-os materiais com grande potencial de utilização em diversos segmentos da indústria química.

3.9.1. Rotas de produção de epóxidos^{[15] [101]}

Existem diversas rotas para produção de epóxidos graxos, mas as três tecnologias mostradas na Tabela 13 se destacam industrialmente.

Tabela 13: Rotas mais comuns utilizadas na produção de epóxidos.

Rota	Breve descrição
Epoxidação com oxigênio molecular	- Melhores conversões para olefinas de baixo peso molecular; - Usa prata como catalisador
Epoxidação com ácidos percarboxílicos	- Método mais utilizado na indústria; - Catalisado por ácidos ou enzimas
Epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos	- Atrativos ambientais e econômicos em termos de matéria-prima; - Catalisadores e processo ainda são desvantajosos em escala industrial

A Figura 23 exemplifica a reação utilizando uma das rotas.

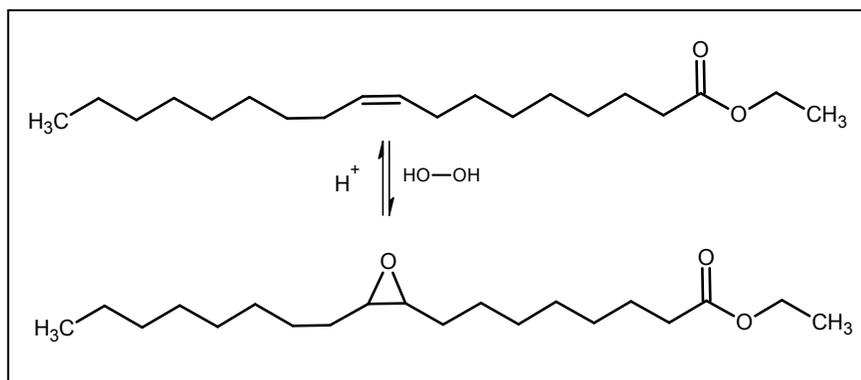


Figura 23: Reação de epoxidação utilizando a rota com peróxidos.

3.9.2. Transformação química dos epóxidos^{[15] [101]}

As reações envolvendo epóxidos ocorrem pela abertura do anel etéreo em uma clivagem nas ligações entre carbono e oxigênio. Essa abertura é influenciada quando se reage o epóxido com algum grupo contendo um forte nucleófilo. O carbono com maior suscetibilidade termodinâmica e cinética irá iniciar a abertura do anel por inversão de configuração da ligação, segundo uma reação de substituição do tipo S_N2.

No caso de substituição por nucleófilos fracos, como água e alcoóis, o epóxido precisa ser ativado para diminuir, por indução eletrônica, o impedimento dos carbonos que serão atacados pelos nucleófilos, formando um intermediário carbocátion anterior a substituição.

A Figura 24 exemplifica uma reação de abertura do anel e mudança da funcionalidade da molécula.

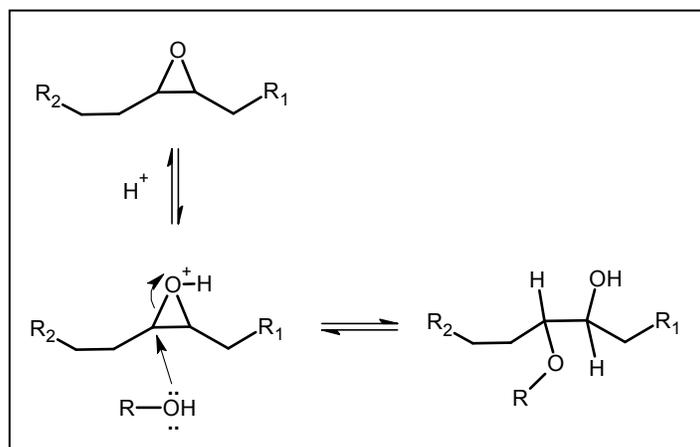


Figura 24: Reação de abertura de epóxido.

3.10. A Glicerina

Além do biodiesel, no processo de transesterificação de gordura animal, também há geração de glicerina bruta como co-produto principal, conforme mostra a Figura 4. A Glicerina (1, 2, 3- propanotriol) tem sido motivo de muita preocupação, pois corresponde em média a 10%, em massa do biodiesel produzido^[102].

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Biodiesel que regulamenta a adição deste ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Ainda para este ano está previsto o aumento deste percentual para 5% (B5). Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina, o que projeta uma produção de cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2010, com a introdução do B5. Essa estimativa é superior ao consumo nacional atual, estimado em cerca de 30 mil toneladas anuais. Em escala de produção nacional, a glicerina pode ser considerada um excedente de produção com a viabilização comercial do biodiesel^[103].

Hoje, a principal aplicação da glicerina é na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos, setores incapazes de sozinhos, absorverem o volume de glicerina gerado com a produção do biodiesel^[103].

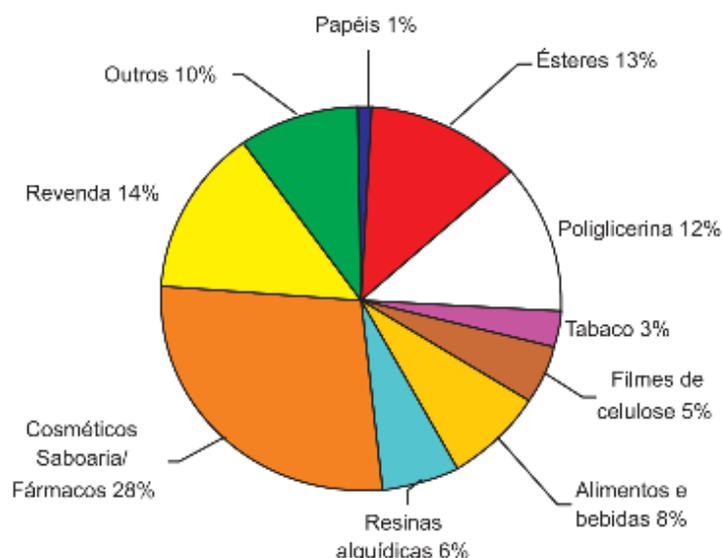


Figura 25: Principais setores industriais que utilizam a glicerina.

A glicerina terá como consequência um acúmulo e um problema no mercado devido à falta de propostas de reutilização deste material. Essa situação chamou a atenção para uma busca por novos usos para este 1,2,3-propanotriol. Novos materiais sintetizados a partir dele geram mais uma possibilidade de substituição de materiais convencionais por outros oriundos de fontes renováveis^[103].

Há um grande potencial para se desenvolver uma variedade de processos e de linhas de novos produtos a partir da glicerina, conservando as vantagens de sua estrutura e propriedades originais^[103].

A maioria dos produtos é baseada em glicerina não modificada, ou em modificações simples da molécula da glicerina. De um ponto de vista técnico, a estrutura multifuncional da glicerina pode ser explorada por diversos meios diferentes.

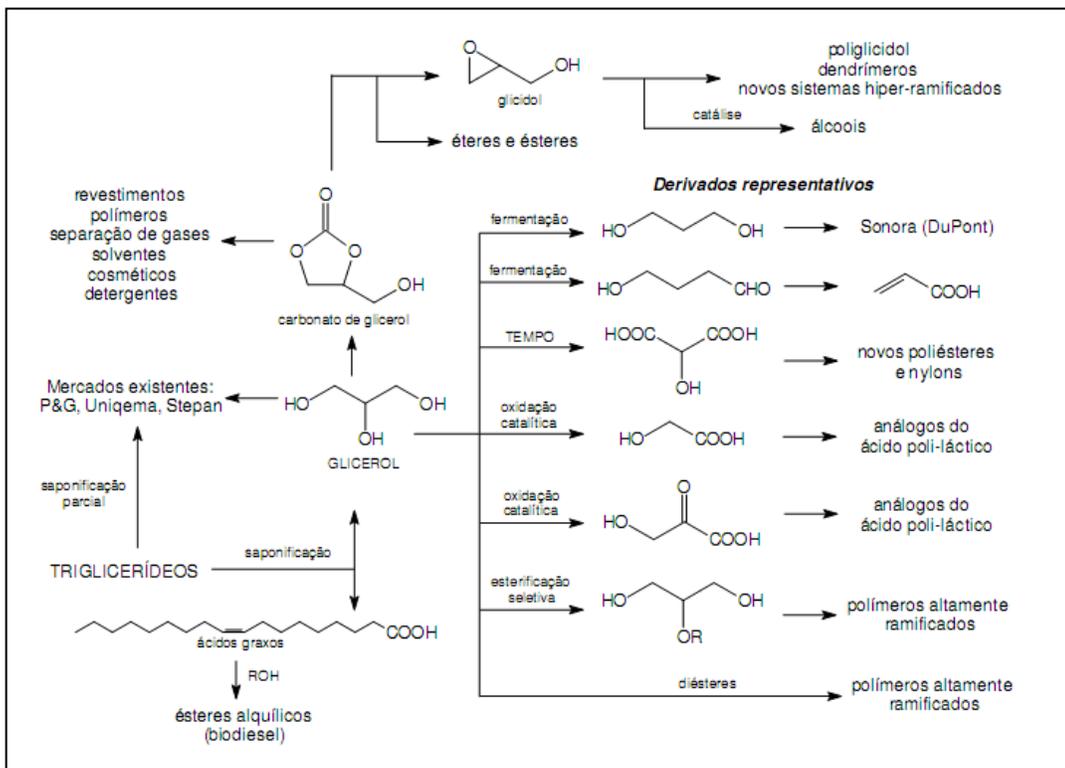


Figura 26: Aproveitamento da glicerina^[104].

4. Metodologias Experimentais

4.1. Equipamento e reagentes utilizados

Para as reações de transesterificação de gordura suína, foi utilizado um reator de batelada com volume operacional máximo de 2 litros, agitação até 2000 rpm, controle digital de funções e banho termostaticado com circulação.



Figura 27: Reator utilizado na produção de biodiesel de gordura animal.

Foram utilizados na transesterificação, Álcool Etílico Anidro 99,8% Synth®, Hidróxido de sódio P.A Nuclear, Ácido Sulfúrico 98% Synth, Óxido de Cálcio P.A Vetec, Ácido Clorídrico 1M Synth, Oxidocloreto de Zircônio (IV) Octahidratado Riedel- de Haën, Sulfato de Amônio P.A Synth e Gordura Suína industrializada fornecida pela UniAmerica Brasil.



Figura 28: Gordura Suína industrializada.

4.1.1. Escolha dos catalisadores

Diversos catalisadores foram testados, conforme mostra a Tabela 14. Os catalisadores foram escolhidos após comparação com desempenhos descritos na literatura e observações experimentais em testes imediatos de caracterização, conforme descrito em no item 4.4 adiante, que eliminaram catalisadores que proporcionaram baixo rendimento da reação ou formação de subprodutos indesejados, como emulsões.

Tabela 14: Relação de catalisadores testados e escolhidos para as reações.

Tipo	Catalisadores testados	Catalisadores escolhidos
Catalisadores Básicos Homogêneos	NaOH, KOH, NaOCH ₂ CH ₃	NaOCH ₂ CH ₃
Catalisadores Básicos Heterogêneos	MgO, CaO, NaOH/Al ₂ O ₃	NaOH/Al ₂ O ₃
Catalisadores Ácidos Homogêneos	HCl, H ₂ SO ₄ , ácido p-toluenosulfônico	H ₂ SO ₄
Catalisadores Ácidos Heterogêneos	ZrO ₂ /SO ₄ , MeONa-Basf	ZrO ₂ /SO ₄

4.1.2. Preparo dos Catalisadores

4.1.2.1. Catalisadores homogêneos^[83]

- NaOCH₂CH₃:

Misturou-se, durante 1 hora e à temperatura ambiente, através de um agitador magnético e uma barra magnética, álcool etílico anidro anidro e hidróxido de sódio 1 mol/L, cujas quantidades foram calculadas no item 4.2 para reação com o triglicerídeo.

- H₂SO₄:

Para cada proporção de catalisador calculada, conforme mostrado em 4.2, misturou-se ao ácido sulfúrico 98%, um volume duas vezes maior de álcool etílico anidro, apenas para que este catalisador não fosse adicionado diretamente à reação, devido sua periculosidade de manipulação.

4.1.2.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores Heterogêneos

Preparação:

- NaOH/Al₂O₃^[66]:

Misturou-se 2g de NaOH e 100 mL de água destilada. Adicionou-se 6 g de Al₂O₃ e a mistura foi agitada por 30 minutos. O material obtido foi seco em estufa 110°C por 1h e depois calcinado a 500°C por 5h.

- ZrO₂/SO₄^[68]:

Misturou-se 10g ZrOCl₂.8H₂O e 24,6g (NH₄)₂SO₄, em um almofariz, por 20 minutos. A amostra foi deixada em repouso por 10 horas e depois calcinada a 600°C por 6h.

Caracterização:

- Difração de Raios-X (DRX):

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Philips X'Pert, operando com radiação CuK_α a 45kV e 30mA, com um monocromador de grafite. A região analisada deverá ser de 2θ = 1,5 a 50⁰ em uma velocidade de 2⁰. min.⁻¹.

- Medida de Área Superficial (BET):

As análises de área superficial (adsorção e dessorção física) com nitrogênio foram obtidas a -196⁰C usando o aparelho Micromeritics ASAP 2010. As medidas de área superficial utilizaram o método para um único ponto.

4.2. Determinação das condições reacionais

Foram avaliados os parâmetros que influenciam na reação de transesterificação e através de observação experimental e estudo de casos em literatura envolvendo

planejamento experimental estatístico, conforme estudaram Moura e col. (2007) para sebo bovino, cuja maioria das propriedades de processamento e reação transesterificação se assemelham à da gordura suína.

Tabela 15: Parâmetros e avaliações para determinação das condições reacionais.

Parâmetro	Avaliação
Razão molar Etanol/Gordura	Variou-se a razão pela observação do tempo de reação e dificuldade de separação entre biodiesel e glicerina residual
Tempo	Retirada de alíquotas para medida de conversão
Temperatura	O fator limitante é a temperatura máxima do banho termostatzado do reator. As reações não ultrapassaram 100°C
Agitação	Limitante apenas nas catálises heterogêneas, com rotações suficientes para se manter o catalisador em contato com todo o <i>bulk</i> da reação.
Concentração do catalisador	Escolhidos os catalisadores, conforme método relatado em item anterior, foram feitas triplicatas com concentrações variando em torno de um valor médio sugerido em literatura

Após a avaliação dos parâmetros, foram definidas as condições reacionais, todas realizadas em triplicata em torno de um valor intermediário de partida, conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16: Condições reacionais testadas na produção de biodiesel

Catálise	Ácida Homogênea			Básica Homogênea			Ácida Heterogênea			Básica Heterogênea		
Catalisador	H ₂ SO ₄			NaOCH ₂ CH ₃			ZrSO ₄			NaOH/Na ⁰ /Al ₂ O ₃		
Temperatura (°C)	100	90	80	80	70	60	90	80	70	90	80	70
Tempo (h)	6	4	2	4	3	2	10	8	6	10	8	6
Razão Molar	12:1	9:1	6:1	9:1	6:1	5:1	15:1	12:1	9:1	20:1	15:1	9:1
% cat. (w/w)*	5	4	2	2	1,5	1	3	2	1	1,5	1	0,5
Agitação (rpm)	500	400	300	500	400	300	400	300	200	400	300	200

4.3. Tratamento do biodiesel

Após a realização da reação de transesterificação, conforme as condições reacionais mencionadas na Tabela 16, o biodiesel obtido passa por etapas de tratamento antes de ser utilizado ou quimicamente modificado.

- i) Lavagem com água e hexano para separação de emulsões, glicerina livre e mono, di e triglicerídeos não reagidos e separação por funil apropriado;
- ii) Evaporação por destilação simples do excesso de álcool não reagido;
- iii) Neutralização dos catalisadores ácidos e básicos homogêneos com óxido de cálcio e ácido clorídrico, respectivamente e filtração de catalisadores heterogêneos;
- iv) O biodiesel é deixado em repouso por 24 horas para obter uma maior separação do seu co-produto, a glicerina;
- v) Armazenagem em frasco escuro e local arejado, para evitar fotoclivagem e clivagem oxidativa das insaturações de alguns ésteres.

4.4. Caracterização do biodiesel de gordura animal

4.4.1. Análises por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹)

As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹), para determinação do grau de conversão da gordura suína saturada em biodiesel, através da medida da área relativa dos picos dos ésteres em relação aos picos da matéria-prima gordura.

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Bruker 250 (250 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio dos triglicerídeos e dos ésteres de ácidos graxos e glicerina foram analisados pelo software MestreC, versão 4.5.2.0.

4.4.2. Análises por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

Também foram feitas análises, pela técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), para determinação qualitativa dos ésteres etílicos componentes do biodiesel, comparando os picos identificados na análise com referências disponíveis na biblioteca do equipamento. A determinação quantitativa foi realizada através das análises de padrões dos ésteres, seguindo as mesmas condições utilizadas para o biodiesel.

As análises foram efetuadas utilizando um equipamento Shimadzu modelo QP5050A equipado com coluna capilar Carbowax (30m x 0,25mm x 0,25 µm). A programação de temperatura se iniciou com uma isoterma de 2 minutos a 160°C e rampa de 10°C/min. até 280°C, com uma isoterma de 10 minutos no final. O injetor *split/splitless* operou em modo *split* (razão 1:100) e o gás de arraste foi o Hélio, em fluxo de 1 mL/min. em modo SCAN.

4.4.3. Análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada apenas para comparação entre diferentes intensidades de picos com a substituição da estrutura da glicerina pela estrutura do álcool nos ácidos graxos que formam o triglicerídeo. Os outros sinais não fornecem resultados significativos por se tratar de um éster (triglicerídeo) sendo transformado em outros ésteres (biodiesel).

As análises foram realizadas em FT-IR Bruker, pelo método de transmissão de feixe de laser através de um acessório de ATR para líquidos e óleos. Foram realizadas varreduras de espectro na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

4.4.4. Medidas de propriedades físico-químicas do biodiesel

As propriedades foram medidas segundo as normas técnicas da ANP já citadas.

Tabela 17: Propriedades físico-químicas do biodiesel

Parâmetros	Unidades	Alguns Métodos
Densidade	Kg/L	ASTM D4052
Viscosidade	mm^2/s	ASTM D445
Índice de Acidez	%	ASTM D664
Umidade	%	EN 12937
Índice de Iodo	-	EN 14111
Teor de Sabão	mg/Kg	EN 14538
Oxidação -110°C	H	EN 14112
Entupimento	°C	ASTM D6371
Teor de éster, mín	% massa	EN 14103
Glicerina livre, máx.	% massa	EN 14105
Glicerina total, máx.	% massa	EN 14105
Mono, di, triglicerídeo	% massa	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	EN 14110

4.5. Separação dos ésteres insaturados por adsorção química em uréia

O biodiesel obtido foi misturado à uréia e aquecido a 60°C. Depois foi resfriado a uma taxa de 1°C/min. até 10°C. As fases líquida (rica em ésteres saturados) e sólida (rica em ésteres insaturados) foram separadas por uma centrífuga FANEM Baby 206, com uma rotação de 2000 rpm por 5 minutos e filtração à vácuo.

4.6. Caracterização dos ésteres separados

Após o procedimento de separação dos ésteres, conforme descrito no item 4.5, foi feita a análise por GC-MS para confirmação da separação e presença dos ésteres insaturados de interesse no material a ser epoxidado. Os procedimentos de análises foram os mesmos descritos em 4.4.2.

4.7. Epoxidação dos ésteres separados

Do material posteriormente analisado, foram pesados 30g e este foi epoxidado utilizando 10g peróxido de hidrogênio e a reação foi catalisada por 300mg de alumina dispersa em 10 mL acetato de etila. A reação ocorreu por 24 horas a 80°C. A água formada na reação foi recolhida por um aparelho de Dean-Stark acoplado ao sistema e o excesso de peróxido retirado por destilação simples.

4.7.1. Caracterização dos ésteres epoxidados

Foram feitas análises por FT-IR e CG-MS para confirmação da formação de epóxidos e avaliação do rendimento da reação de interesse no material a ser epoxidado. Os procedimentos de análises de CG-MS e FT-IR foram os mesmos descritos em 4.4.2 e 4.4.3.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização e Avaliação dos Catalisadores

5.1.1. Catalisadores Homogêneos

Tanto o $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$, quanto o H_2SO_4 , foram facilmente neutralizados utilizando ácido clorídrico 1M e óxido de cálcio, respectivamente, formando fases dispersas no biodiesel e na glicerina, que foram separadas por centrifugação e removidas através de um funil de separação.

Os fatores negativos desse tipo de catálise estão relacionados ao maior tempo e temperatura de reação e leve corrosão de pontos do reator, no caso do ácido sulfúrico, independentemente da fração utilizada, e formação de sabões e emulsões de difícil remoção em alguns ensaios feitos com quantidades maiores de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$.

5.1.2. Catalisadores Heterogêneos

5.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX):

Os espectros de DRX para os catalisadores $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2/SO_4 apresentaram formas menos cristalinas em relação aos espectros NaOH e ZrO_2 estudados^[52].



Figura 29: Catalisador de $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$

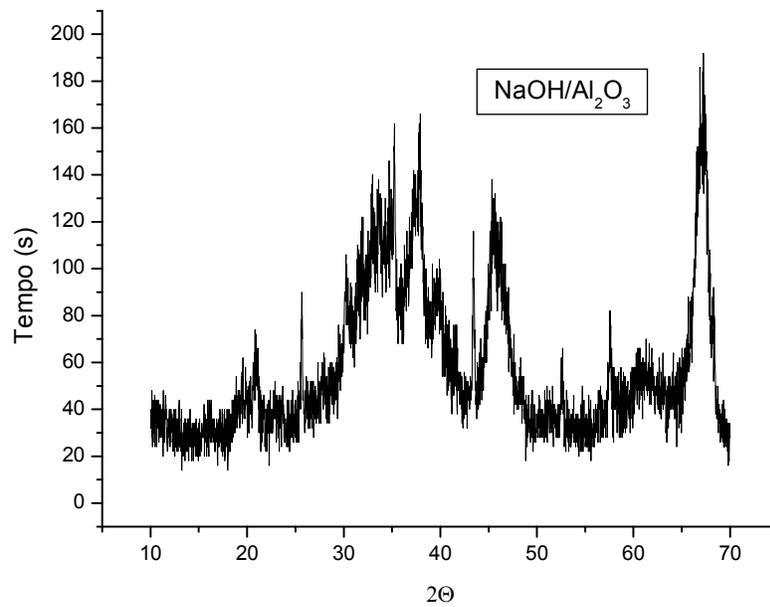


Figura 30: Difratoograma de raios-X de $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Figura 31: Catalisador de ZrO_2/SO_4

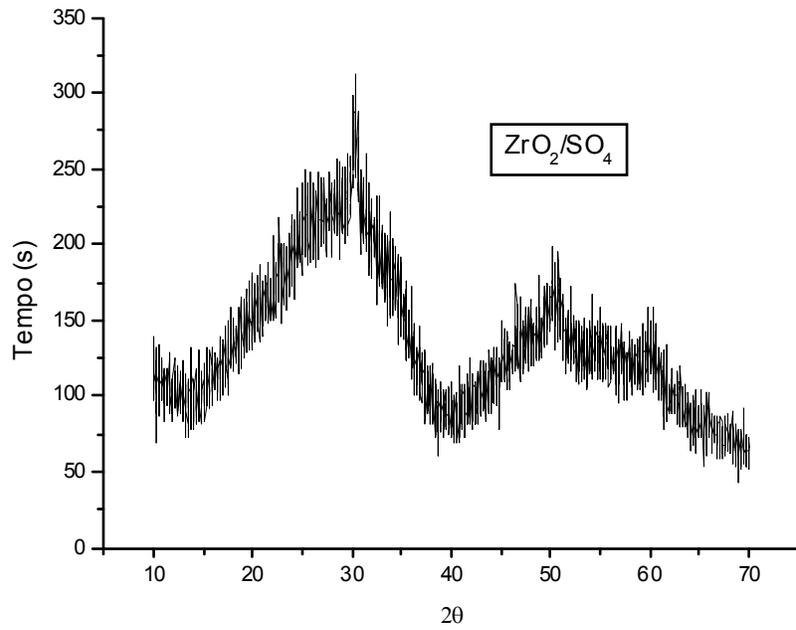


Figura 32: Difratoograma de raios-X de ZrO_2/SO_4

5.1.2.2. Medida da área Superficial (BET)

A medida da área superficial determinou o espaço útil disponível nas superfícies dos catalisadores para ocorrer a reação de transesterificação da gordura suína. Os valores obtidos foram comparados à valores encontrados na literatura, conforme mostra a Tabela 18.

Tabela 18: Valores das áreas superficiais dos catalisadores utilizados e literatura.

Catalisador	BET Experimental (m ² /g)	BET Literatura (m ² /g)
NaOH/Al ₂ O ₃	35,4	49,6
ZrO ₂ /SO ₄	88,9	165.1

Os dois valores obtidos estão abaixo dos valores encontrados na literatura e no caso do catalisador básico heterogêneo, a área superficial é quase 3 vezes menor do que a da alumina isolada (135 m²/g). Considerando os resultados obtidos pela DRX, observamos que os materiais obtidos apresentam estruturas diferentes das reportadas na literatura, mas ambas possuem eficiência semelhante quando utilizadas como catalisador^[52]. Provavelmente, o tipo de estrutura cristalina diferente influenciou na dimensão superficial, mas não alterou a eficiência do catalisador.

A análise das áreas, juntamente com a análise dos difratogramas de raios-X, mostrados nas Figuras 30 e 32, indicam que a estrutura octagonal da alumina e tetragonal da zircônia foram significativamente alteradas, implicando redução da área do material puro. Porém, as novas estruturas, não identificadas, intensificaram os caracteres básico e ácido da mistura, respectivamente.

A influência da quantidade de catalisador utilizado em cada reação também foi considerada como fator determinante do rendimento da reação. Foram testadas faixas com valores próximas aos encontrados na literatura e os melhores rendimentos foram observados para as quantidades intermediárias testadas, isto é, há limites mínimos e máximos de quantidade a ser utilizada para que o catalisador possua atividade significativa.

Os catalisadores foram lavados com hexano, para retirada de glicerídeos e álcool não reagidos e foi repetido o procedimento de calcinação para reativação estrutural dos catalisadores. Após serem reativados e testados, descobriu-se que a tentativa de reutilização desses catalisadores é um fator limitante no processo, principalmente se este for contínuo, já que a área superficial diminuiu em torno de 30% do valor inicial e o rendimento da reação 20% para o ZrO_2/SO_4 e diminuiu cerca de 50% da área e 30% do rendimento para o $NaOH/Al_2O_3$ na segunda utilização.

Uma das razões para a desativação desse catalisador pode ser atribuída à perda do sulfato, no catalisador de zircônia e da saída de $NaOH$ suportado em alumina durante o processo ou ainda durante a regeneração do catalisador, bem como a transformação da estrutura cristalina, para uma forma de catalítica menos ativa^[52].

5.2. Avaliação dos parâmetros reacionais otimizados

A Tabela 19 mostra os valores obtidos para as reações com as maiores conversões de triglicerídeos em biodiesel, conforme os procedimentos realizados em 4.2.

Tabela 19: Tipos de catálise e catalisadores utilizados na conversão de gordura suína a biodiesel.

Catálise	Ácida Homogênea	Básica Homogênea	Ácida Heterogênea	Básica Heterogênea
Catalisador	H ₂ SO ₄	NaOCH ₂ CH ₃	ZrSO ₄	NaOH/Na ⁰ /Al ₂ O ₃
Temperatura	100°C	70°C	80°C	80°C
Tempo*	4h	3h	8h	8h
Razão Molar*	9:1	6:1	12:1	15:1
% cat. (w/w)*	4%	1,5%	2%	1%
Agitação	400 rpm	400 rpm	300 rpm	300rpm

* Valores obtidos experimentalmente para amostras com maior conversão de triglicerídeos em biodiesel.

Os parâmetros mostrados na Tabela 19 indicaram as condições reacionais mais favoráveis para se obter maiores rendimentos na transesterificação da gordura suína.

Os valores de temperatura e agitação não variaram entre os diferentes tipos de catálises, assim como suas influências no processo não se mostraram tão relevantes.

Os parâmetros tempo e razão molar foram mais altos nas catálises heterogêneas, devido à necessidade de um tempo maior de contato entre catalisador e substrato e uma maior quantidade de álcool para auxiliar a transferência de massa e de fases na superfície do catalisador durante o processo.

Quanto às quantidades de catalisadores utilizadas, nas catálises heterogêneas os valores foram próximos. Na catálise homogênea, observou-se um valor maior para o ácido sulfúrico, provavelmente pelo menor tamanho do próton em relação íon alcóxido, utilizado na catálise básica.

A Figura 33 mostra como estão distribuídos os produtos da transesterificação de gordura suína e o catalisador ácido heterogêneo.

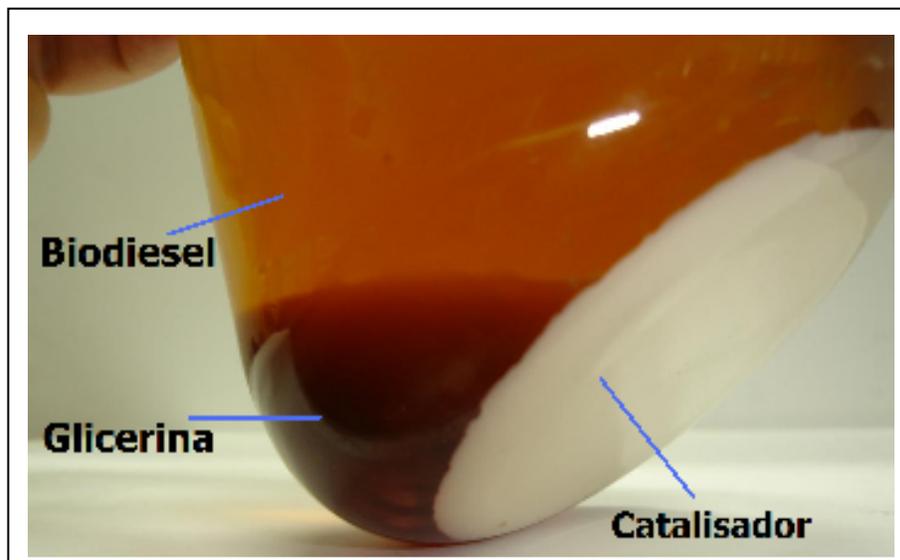


Figura 33: Distribuição dos produtos da transesterificação de gordura suína e o catalisador ácido heterogêneo.

A Tabela 20 apresenta as amostras de biodiesel, bem como a glicerina bruta na etapa anterior à separação. Para as catálises heterogêneas, os catalisadores antes da separação e reativação.

Tabela 20: Ilustração dos produtos da transesterificação de gordura animal por diferentes rotas catalíticas.

Catálise	Condições testadas	Condição otimizada
Ácida Homo		
Básica Homo		
Ácida Hetero		
Básica Hetero		

Na Tabela 20 é possível fazer uma caracterização visual das amostras de biodiesel obtidas para todos os tipos de catálises analisadas. A Tabela 21 mostra os resultados observados visualmente, através de avaliação do volume de biodiesel, glicerina e produtos de reações paralelas e separação de fases.

Tabela 21: Observações experimentais para as amostras de biodiesel obtidas.

Catálise	Biodiesel	Glicerina	Subprodutos	Separação de fases
Ácida Homo	formado	formada	não possui	completa
Básica Homo	formado	formada	sabão e emulsões	incompleta
Ácida Hetero	formado	formada	não possui	completa
Básica Hetero	formado	formada	um pouco de emulsão	incompleta

A Tabela 21 indica um favorecimento visual das catálises ácidas, com amostras mais livres de subprodutos de reações paralelas, maior volume de produto principal devido à reações mais completas e cores mais escuras, devido a oxidação facilitada pela presença de catalisadores com algum poder de oxidação mais pronunciado em relação aos básicos para um mesmo período de tempo.

5.3. Caracterização por RMN-H¹

As análises das amostras de gordura suína e biodiesel por RMN-H¹ permitiram determinar quais condições reacionais e proporções entre os reagentes forneceram a maior conversão para cada tipo de catálise testada.

A Figura 34 mostra o espectro de RMN-H¹ obtido para amostra de gordura animal.

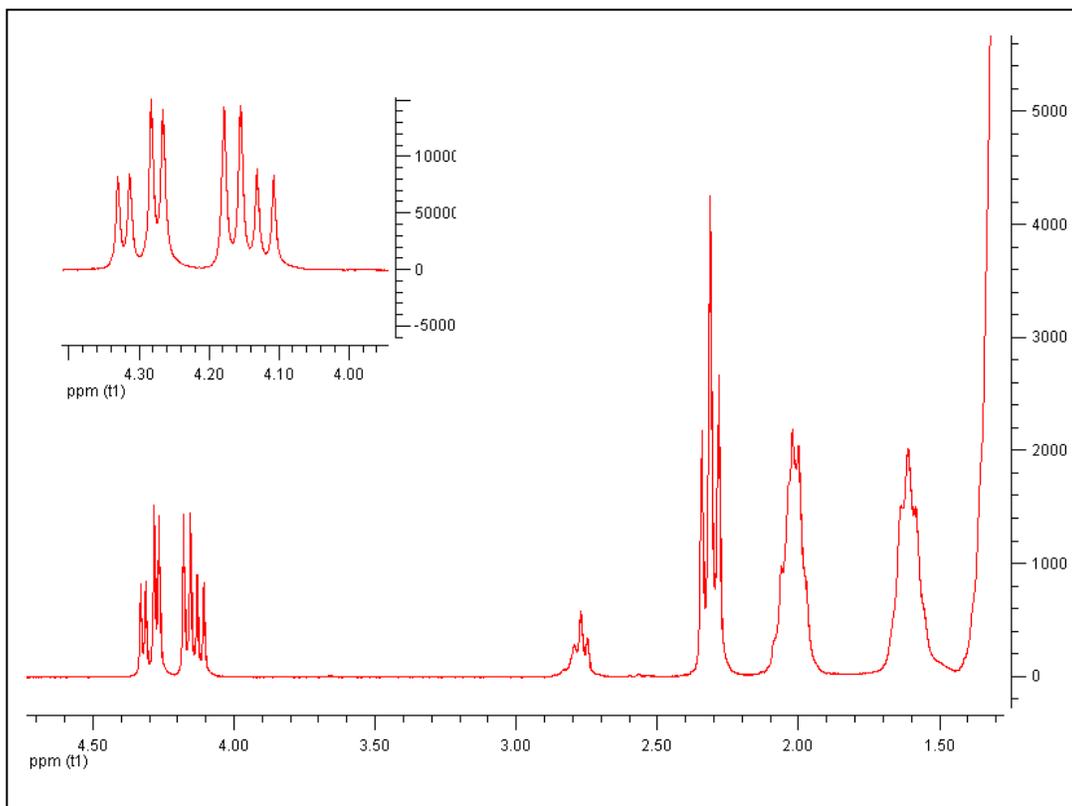


Figura 34: Espectro de RMN-H¹ obtido para gordura animal.

Os espectros de RMN-H¹ obtidos para as amostras testadas em cada tipo de catálise são muito semelhantes, pelo fato do biodiesel formado apresentar a mesma composição em todos os tipos de catálise, variando apenas a proporção entre os componentes. Os espectros de RMN-H¹ são representados na Figura 35, pelo espectro da catálise ácida heterogênea.

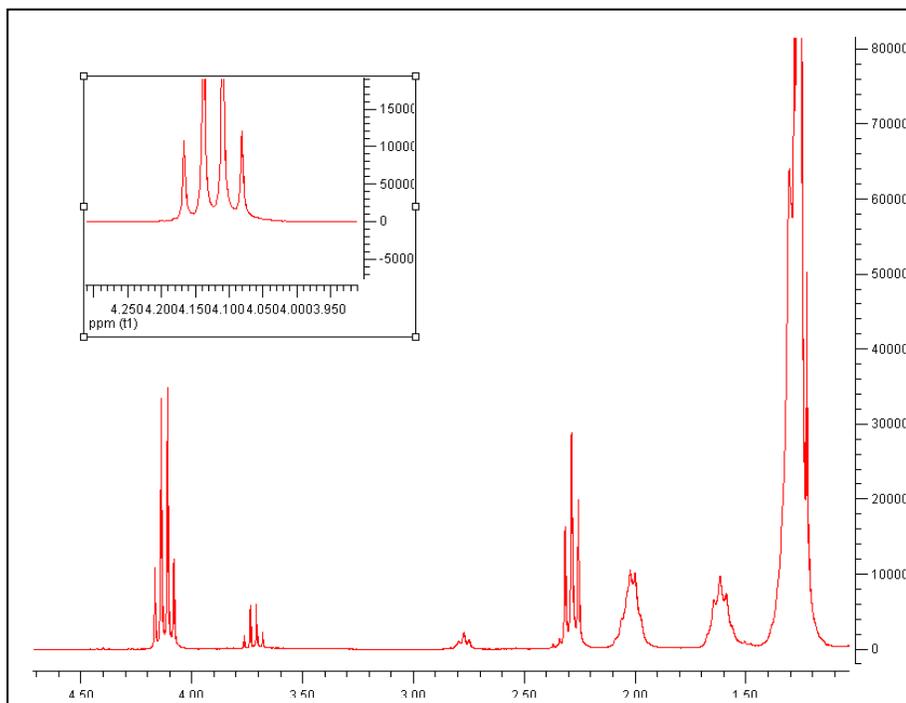


Figura 35: Espectro de RMN-H¹ obtido para catálise ácida heterogênea.

Em todas as reações, a evidência da conversão de triglicerídeo em biodiesel pode ser observada nesses espectros através da transformação do sinal de deslocamento entre 4.08 e 4.35 ppm, representado por um duplo duplete, em um sinal entre 4.07 e 4.18 ppm representado por quarteto, conforme mostra a Figura 36.

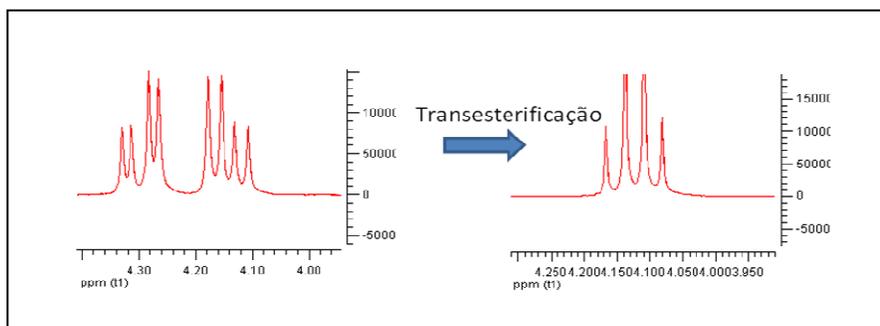


Figura 36: Modificação do sinal do espectro de RMN-H¹ pela transesterificação de gordura animal por catálise ácida heterogênea.

Os demais sinais não se alteram, pois representam o restante da molécula do éster, que anteriormente era considerada a estrutura de um ácido graxo ligado à glicerina, conforme mostra a Figura 4. Esses sinais representam sítos das moléculas como em 5,2 ppm, para hidrogênios vinílicos (dupla ligação), em 2,3 ppm, para hidrogênios α -carbonílicos (carbono adjacente à carbonila) e em 0,7 ppm, para hidrogênios do carbono ω .

5.3.1. Medida do rendimento da transesterificação

Em 1995, Gelbard e col.105 relataram a utilização de RMN- H^1 como ferramenta analítica para a quantificação de reações transesterificação de óleos vegetais utilizando uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios mostrados em negrito no grupo α -carbonílico ($-\text{OCOCH}_2-$) e a área dos hidrogênios etoxílicos ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}-$), conforme mostrado na Figura 37.

O princípio dessa relação está no fato dos hidrogênios etoxílicos terem origem na substituição da estrutura original, considerando os hidrogênios da glicerina ligada à ácidos graxos, conforme mostra da Figura 4, e a sua área ser alterada (**A2**).

Durante essa substituição, a área dos hidrogênios α -carbonílicos (**A1**) também é alterada, dessa forma, a modificação das áreas dos grupos fornece a relação que indica a fração de hidrogênios que foram modificados, isto é, a quantidade de hidrogênio acoplado em duplo duplete que foi convertida em hidrogênio de quarteto.

Essa fração representa a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos na reação de transesterificação. O valor em porcentagem ou rendimento é obtido através da equação mostrada no Anexo 11.

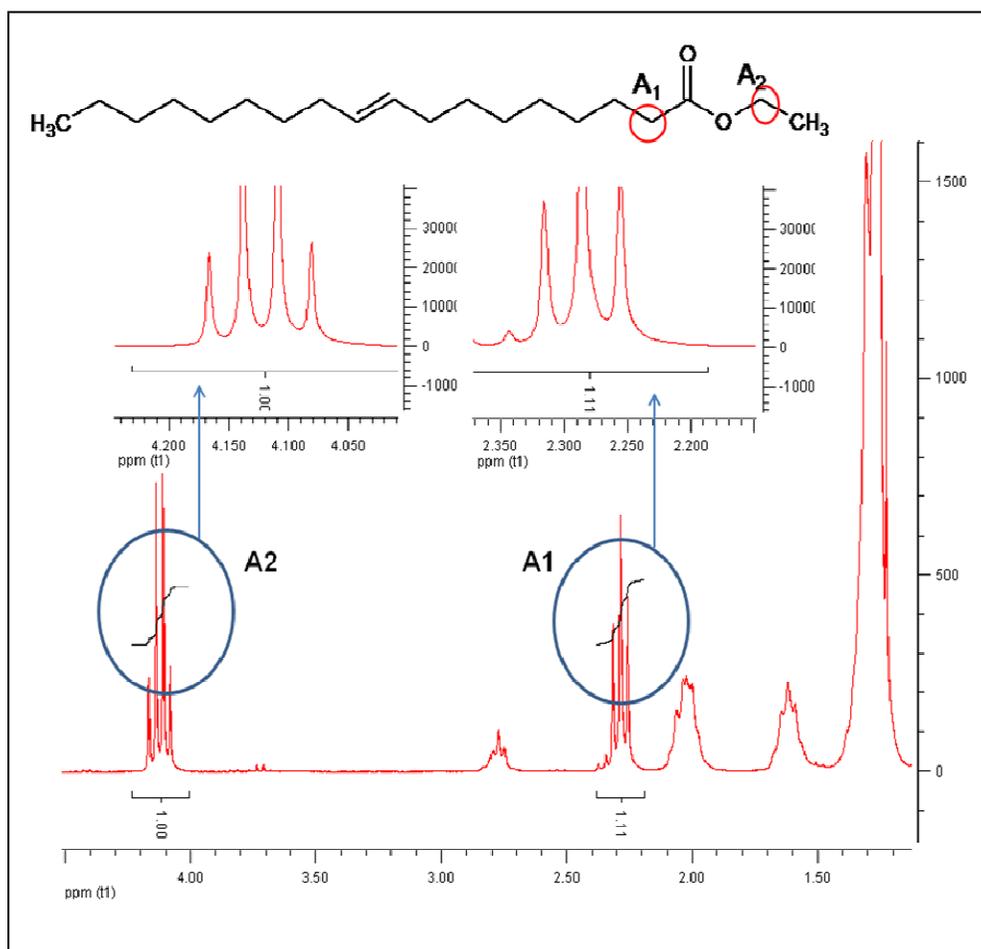


Figura 37: Representação das áreas dos hidrogênios considerados no cálculo do rendimento da reação de transesterificação de gordura suína.

Os maiores valores de rendimento das reações de transesterificação, envolvendo os quatro tipos de catálise, calculados e considerando que foram analisadas amostras de biodiesel sem tratamento, são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Rendimentos obtidos para cada catálise.

Catálise	Ácida Homogênea	Básica Homogênea	Ácida Heterogênea	Básica Heterogênea
Conversão	94,3 ± 0,8%	89,9 ± 0,6%	92,7 ± 0,4%	90,2 ± 0,6%

Os resultados mostraram valores ligeiramente maiores de conversão para as catálises ácidas, homogênea e heterogênea. Alguns fatores que podem ter contribuído para essa vantagem seriam a menor formação de subprodutos, como o sabão, eliminação de umidade e reações paralelas com ácidos graxos livres e a maior facilidade de separação da glicerina e purificação do biodiesel.

Em termos de rendimento, pode-se dizer, neste caso, que as catálises ácidas são mais vantajosas do que as básicas, porém, devemos considerar alguns problemas discutidos anteriormente, como corrosão de reatores e maior temperatura operacional, no caso da catálise ácida homogênea e maiores tempos de reação e volumes de reagentes, no caso da catálise ácida heterogênea, em resumo, maior gasto energético para ambas, em relação às catálises básicas.

5.4. Caracterização por CG-MS

As análises por GC-MS foram feitas inicialmente para determinação qualitativa da composição dos ésteres existentes no biodiesel de gordura suína. Foram injetadas no equipamento, apenas as amostras que apresentaram maior conversão pela análise de RMN-H¹, para que fosse analisada a maior quantidade de ésteres possível nas amostras. Os ésteres do biodiesel foram separados pelo cromatógrafo a gás e identificados, pela biblioteca do espectrômetro de massas.

Assim como nas análises por RMN-H¹, os espectros obtidos para as amostras testadas em cada tipo de catálise são muito semelhantes, dessa forma, é apresentado na Figura 38 o espectro obtido para o biodiesel de catálise ácida heterogênea, como por exemplo.

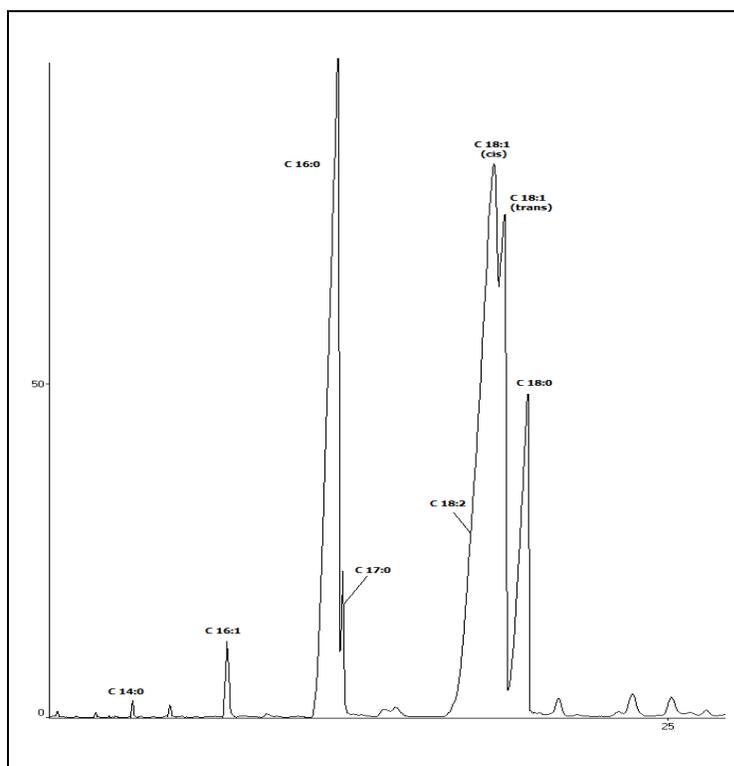


Figura 38: Espectro de GC obtido para o biodiesel de catálise ácida heterogênea.

O espectro mostrado na Figura 38 indica a presença dos principais ésteres presentes no biodiesel. Este é um espectro não deconvolvido, portanto, a identificação dos ésteres necessitou de comparação dos sinais aos existentes na biblioteca do Espectrômetro de Massas.

Para determinar quantitativamente os teores dos ésteres no biodiesel, foram feitas comparações entre os resultados para os ésteres do biodiesel, produzidos experimentalmente, e os padrões desses ésteres, através de suas áreas relativas. Assim, foram determinadas as porcentagens dos principais componentes ésteres no biodiesel nos quatro tipos de catálise, conforme mostra a Tabela 23.

Tabela 23: Teores dos principais ésteres em cada catálise.

Catálise	Ácida Homogênea	Básica Homogênea	Ácida Heterogênea	Básica Heterogênea
%C 14:0	1,5	1,6	1,4	1,3
%C 16:0	23,8	27,5	24,1	22,0
%C 16:1	3,4	3,2	4,1	3,6
%C 17:0	0,3	0,4	0,7	0,3
%C 18:0	12,1	14,2	12,9	14,5
%C 18:1 (cis e trans)	42,0	38,9	37,2	36,4
%C 18:2	12,8	9,2	10,9	11,9

Observa-se pelos resultados da Tabela 23 e pelo espectro da Figura 38 uma concordância nos dados obtidos. No espectro, a análise qualitativa indica picos com maior área para os componentes identificados como majoritários, quando se comparou as áreas dos picos obtidos com áreas de padrões puros igualmente analisados.

A quantidade total de ésteres saturados e insaturados é semelhante; porém, representados majoritariamente pelo palmitato de etila (C16:0) no caso dos ésteres saturados e pelo oleato de etila (C18:1), nas formas cis e trans, para ésteres insaturados.

5.5. Caracterização por FT-IR

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 39 mostram comparações entre as bandas de Glicerina, Gordura suína e Biodiesel. Observam-se regiões de absorção de carbonila de éster (1745 e 1739 cm^{-1}) e de ligação C-H de alcano (2925 e 2854 cm^{-1}); como se trata de um triéster (gordura animal) e após a reação forma ésteres etílicos, era de se esperar que as curvas estivessem no mesmo comprimento de onda.

Através dos dados obtidos, pode-se salientar que os triglicerídeos de gordura animal não apresentaram a banda larga que caracteriza a deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio entre 3100 e 3500 cm^{-1} presente no etanol, na glicerina e também no biodiesel, porém com menor intensidade, o que sugeriria a contaminação do biodiesel com etanol ou glicerol. Uma importante evidência da formação do produto esperado é o aparecimento de uma banda em 1036 cm^{-1} , característica de um éster de álcool primário.

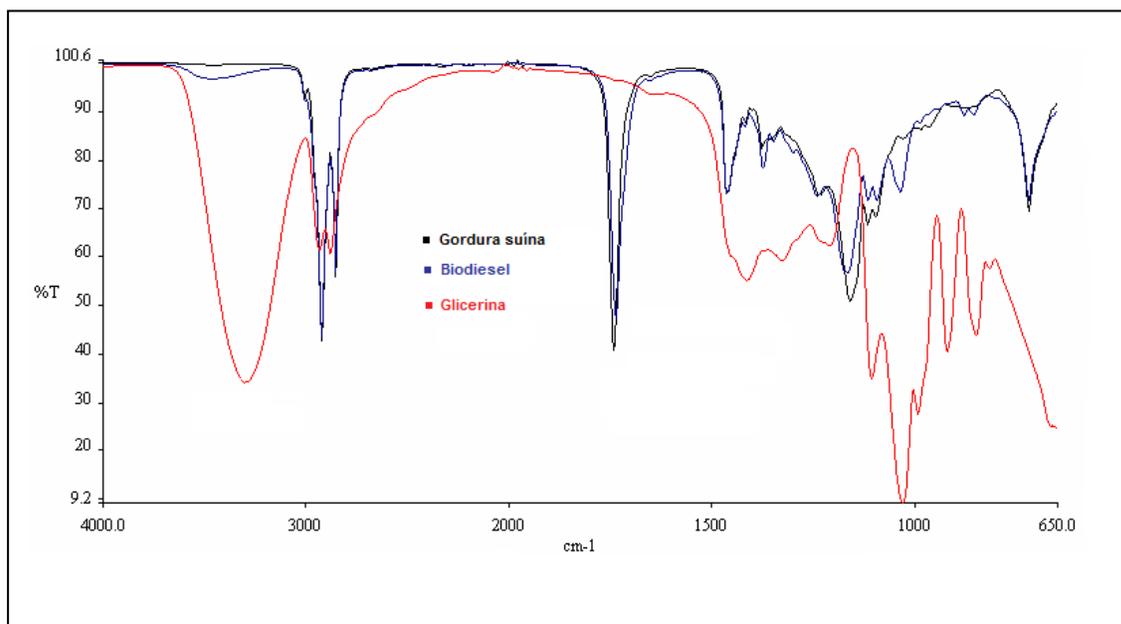


Figura 39: Comparação entre espectros de glicerina, biodiesel e gordura suína

5.6. Propriedades físico-químicas do biodiesel

Algumas propriedades e especificações técnicas medidas são mostradas na Tabela 24.

Tabela 24: Propriedades e especificações técnicas do biodiesel.

Parâm.	Unidade	Alguns Métodos	Limites	Ácida Homo	Básica Homo	Ácida Hetero	Básica Hetero
Densidade	Kg/L	ASTM D4052	0,882	0,878	0,866	0,872	0,869
Viscosidade	mm ² /s	ASTM D445	5,3	5,1	3,2	4,6	4,2
Índice de Acidez	%	ASTM D664	1	0,72	0,91	0,82	0,89
Umidade	%	EN 12937	1	0,08	0,34	0,14	0,22
Índice de lodo	-	EN 14111	60	54	59	48	51
Teor de Sabão	mg/Kg	EN 14538	3	0,9	3,5	0,2	4,8
Oxidação - 110°C	Horas	EN 14112	9	9	9	7	8
Entupim.	°C	ASTM D6371	14,3	14,3	12,8	12,6	13,4
Teor de éster, mín	% massa	EN 14103	96,5	98,9	98,1	98,2	98,6
Glicerina livre, máx.	% massa	EN 14105	0,02	0,011	0,015	0,01	0,019
Glicerina total, máx.	% massa	EN 14105	0,38	0,16	0,35	0,21	0,26
Mono, di, triglicerídeo	% massa	EN 14105	0,25	0,12	0,19	0,08	0,1
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	EN 14110	0,5	0,1	0,24	0,14	0,3

Os valores mostrados na Tabela 24 indicam, em geral, que todos os parâmetros analisados possuem valores adequados às especificações técnicas e normas para produção de biodiesel, como mostra a coluna dos “limites”.

Alguns parâmetros possuem valores muito variáveis entre os diferentes tipos de catálises, mas nesse caso, observa-se uma tendência relacionada ao efeito da atividade do catalisador. Por exemplo, os teores de umidade e sabão são maiores nas catálises básicas devido ao caráter mais higroscópico do NaOH presente nos catalisadores, e à possibilidade deste produzir a reação secundária de saponificação, respectivamente. O mesmo ocorre com o teor de etanol, já que os catalisadores básicos foram misturados a todo o volume de álcool antes da reação. Isso dificultou a retirada do excesso de álcool após a reação, devido à maior solvatação deste pelos catalisadores básicos.

Os valores de teor de éster foram próximos para as quatro catálises e acima do mínimo regulamentado. Considerando os baixos valores de glicerina, di e monoglicerídeos, é possível afirmar que as etapas de transesterificação e tratamento posterior do biodiesel foram eficientes.

Os demais parâmetros possuem valores próximos para todos os tipos de catálise empregados, e não permitem observar diferenças significativas entre os métodos ou sobre a atividade dos catalisadores.

5.7. Separação dos ésteres insaturados

A medida da eficiência de separação dos ésteres insaturados produzidos, foi feita pela comparação entre os espectros de GC-MS do biodiesel, inicialmente obtido e do biodiesel após o processo descrito em 4.5. As áreas relativas dos picos quantificaram os ésteres insaturados recuperados após o processo. A Tabela 25 mostra os valores totais de insaturados, separados por tipo de catálise.

Tabela 25: Valores totais de insaturados separados por tipo de catálise

Catálise	Ácida Homogênea	Básica Homogênea	Ácida Heterogênea	Básica Heterogênea
Insaturados separados	75,1%	62,2%	78,7%	70,5%

Individualmente, os ésteres insaturados de cadeia mais longa (C18:1, C18:2), tiveram uma maior eficiência de separação dos ésteres saturados, conforme mostra o espectro de CG-MS para catálise ácida homogênea na Figura 40.

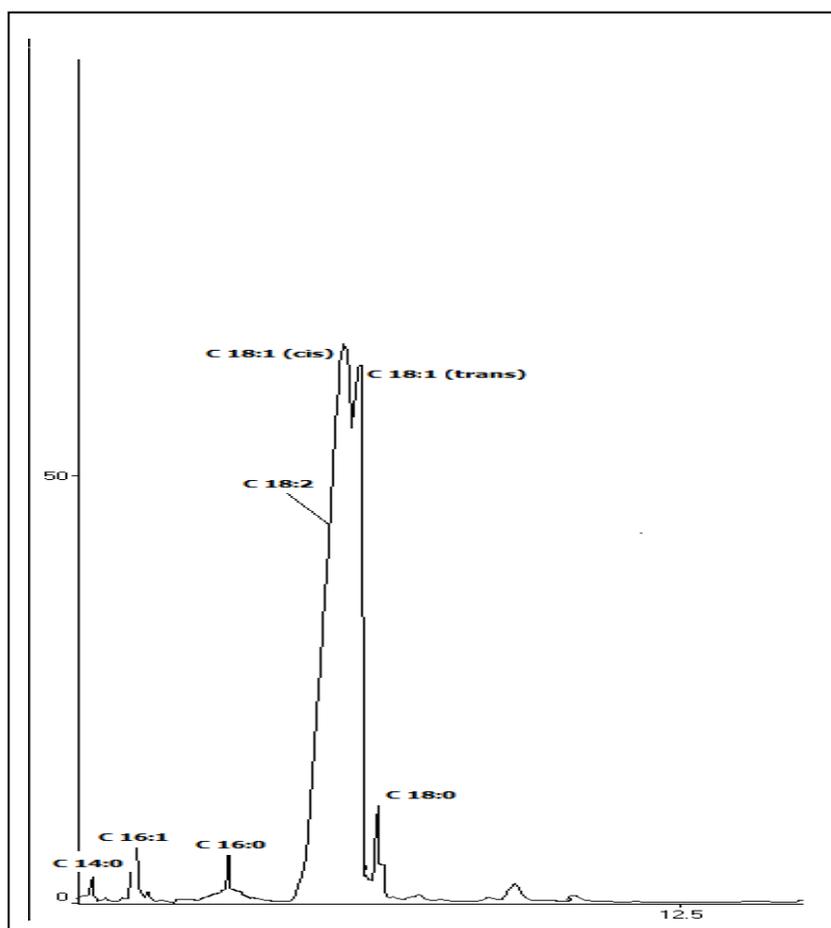


Figura 40: Espectro de GC obtido para produto da separação dos ésteres insaturados.

Foram observados melhores resultados de separação para os ésteres produzidos a partir de transesterificação por catálise ácida. Esse tipo de catálise, tanto homogênea, quanto heterogênea, produziu os maiores rendimentos na etapa de preparação dos ésteres. Considerando que o procedimento de separação aplicado é o mesmo em todos os tipos de catálise, confirmamos que as quantidades de ésteres insaturados também eram maiores nos produtos de catálise ácida.

O mesmo foi observado por Bist e col. (2005) quando testaram o procedimento de separação em ésteres produzidos por catálises ácida e básica homogênea. Bist e col. observaram maiores quantidades de ésteres separados no produto da catálise ácida, que também obteve maior rendimento na transesterificação, porém, não explicaram o motivo de tal tendência a esse rendimento mais alto para este tipo de catálise.

5.8. Epoxidação dos ésteres separados

A epoxidação dos ésteres pode ser evidenciada por análises de FT-IR e GC-MS. O espectro de FT-IR mostrou o aparecimento de bandas em 821 cm^{-1} e 844 cm^{-1} , relativas ao grupo oxirano, que forma o anel dos epóxidos e o desaparecimento da banda em 3040 cm^{-1} , relativa à presença de insaturações na molécula.

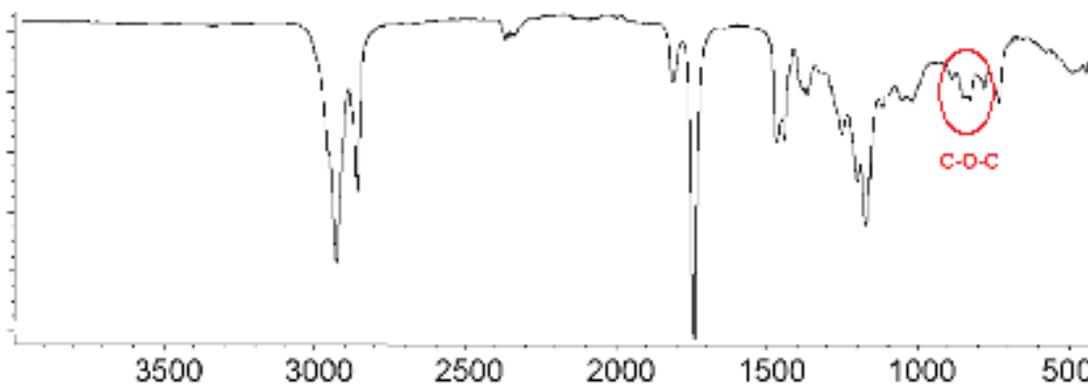


Figura 41: Espectro de FT-IR dos ésteres epoxidados.

O rendimento foi obtido a partir dos espectros de GC-MS mostrando a redução na quantidade de ésteres insaturados separados, devido à formação de epóxidos. Foram medidas as áreas dos picos nos espectros em amostras de ésteres antes e depois da epoxidação. As relações entre as áreas dos ésteres saturados forneceram os rendimentos das epoxidações, mostrados na Tabela 26 para todos os tipos de catálise.

Tabela 26: Valores totais de ésteres epoxidados por tipo de catálise

Catálise	Ácida Homogênea	Básica Homogênea	Ácida Heterogênea	Básica Heterogênea
Epóxidos formados	90,1%	82,2%	88,7%	80,5%

A Figura 42 mostra os espectros antes e depois da epoxidação dos principais ésteres insaturados, obtidos por catálise ácida heterogênea.

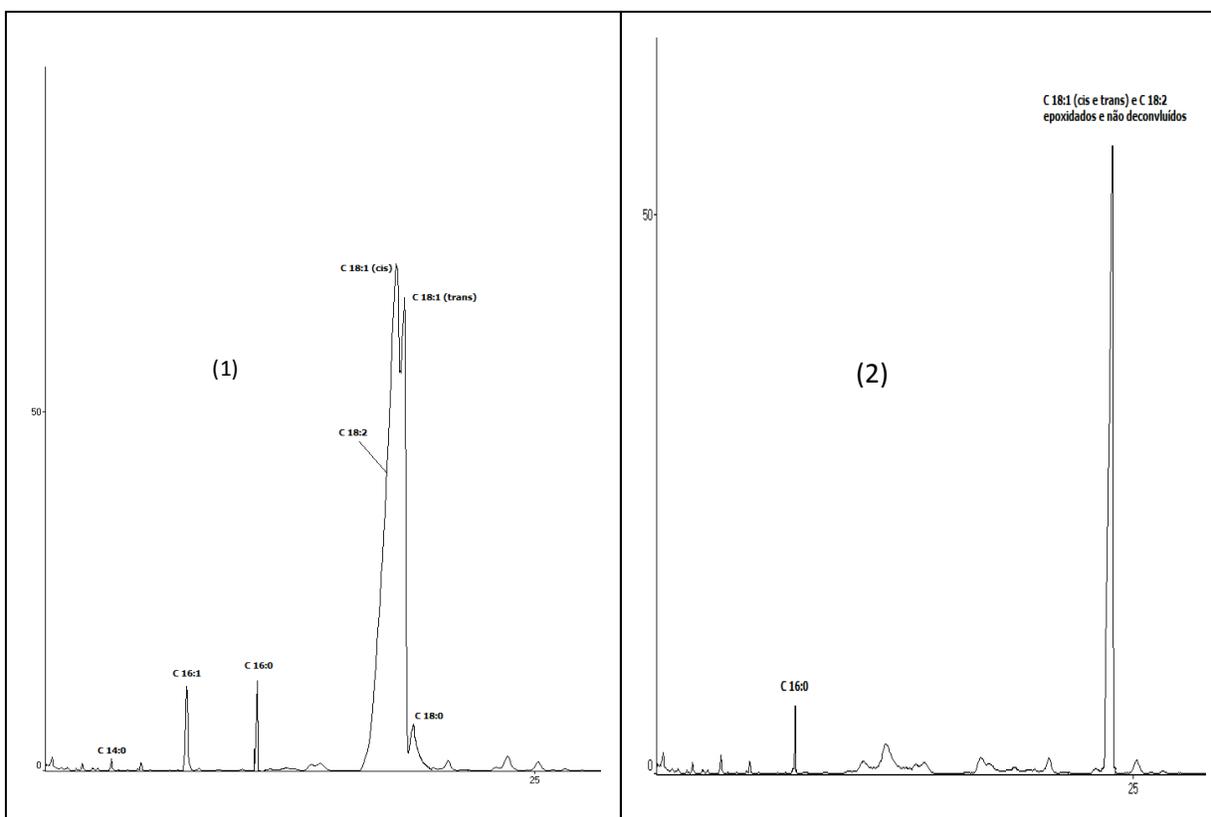


Figura 42: Espectros de CG dos ésteres derivados de gordura suína - (1), espectro de CG dos ésteres insaturados separados; (2), espectro de CG dos ésteres epoxidados.

O espectro de FT-IR permite elucidar a formação do epóxido através de bandas de absorção de infravermelho, características do epóxido. Outra forma de se confirmar essa formação, seria através da técnica de RMN- H^1 , comparando um espectro obtido para os ésteres insaturados separados e outro para os ésteres epoxidados.

No último espectro, seria observado o desaparecimento do sinal correspondente à dupla ligação em 5,20 ppm e o aparecimento de um sinal 2,9 ppm, referente aos hidrogênios do grupo oxirano, indicando a formação do epóxido.

A Figura 42 mostra um efeito semelhante, com o desaparecimento ou diminuição dos sinais relacionados aos ésteres insaturados, manutenção dos sinais relacionados aos compostos saturados não separados e o aparecimento de um sinal de forte intensidade, relacionado ao conjunto de ésteres epoxidados.

Quanto aos valores obtidos para o rendimento das reações de epoxidação, seguiu-se a mesma tendência observada em etapas anteriores, com maiores valores para as catálises ácidas.

Para esta reação, devem ser estudadas diferentes rotas e condições de reação. O procedimento adotado para as reações mostradas foi testado por Rios (2003) e possui um tempo relativamente longo de reação, 24 horas. Deve-se buscar novas condições reacionais, diferentes rotas de epoxidação e variação de parâmetros para obtenção de rendimentos maiores em tempos menores.

6. Conclusões

Os resultados mostraram bons valores de conversão para catálises ácidas, homogênea e heterogênea, em relação às catálises básicas, possivelmente pela menor formação de subprodutos, como o sabão, eliminação dos efeitos da presença de umidade e ácidos graxos livres e também pela maior facilidade de separação da glicerina e purificação do biodiesel.

Os valores da Tabela 24 mostram que as propriedades, exceto teor de sabão, não variam muito entre os diferentes tipos de catálises.

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas evidenciaram a formação do biodiesel e foi possível elucidar a composição qualitativa e quantitativa do produto inicial ao produto posteriormente modificado.

As técnicas de modificação química mostraram bons valores de rendimento e conversão nos insumos desejados.

Considerando os resultados obtidos, o biodiesel de gordura animal possui propriedades que permitem sua modificação estrutural após separação de ésteres e reações de epoxidação. Tal material possui grande valor agregado pelo grande número de possibilidades de moléculas que podem ser formadas a partir dele. Os principais estudos se concentram na sua utilização como aditivo para melhora da lubricidade em óleos lubrificantes, e síntese de polímeros biodegradáveis com alta resistência térmica e à oxidação e resinas epóxi-acrilato, para utilização como aditivos em tintas e adesivos.

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

- Otimização do processo de produção do biodiesel de gordura suína por simulação de processos e planejamento experimental estatístico
- Testes de novos métodos de extração de ésteres de interesse
- Estudo e testes sobre novos catalisadores, forma de obtê-los e reutilizá-los
- Testes comparativos com óleos e gorduras de outras fontes
- Reações de abertura de epóxido com nucleófilos específicos visando aplicações na área de biopolímeros e resinas para indústrias de adesivos e tintas.

8. Referências Bibliográficas

- [1]. Fangrui Maa, Milford A. Hannab; Biodiesel production: a review; 1999, pp. 1-15.
- [2]. Moraes, M.S.A; Biodiesel De Sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel; 14º Encontro Nacional de Química Analítica Ambiental, 2007.
- [3]. E.G. Shay; Biomass Bioenerg. 4 (1993) 227.
- [4]. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Resolução nº 7 (03/2008).
- [5]. SANTOS, Gilberto Alves dos; PEREIRA, Nadja Serva; MIRANDA, Maria Therezinha S. Óleo de Mamona:Tecnologia de usos alternativos na fabricação de lubrificantes e graxas. Camaçari: Ceped, 1978.
- [6]. Nakicenovic, N., A. Grübler, and A. MacDonald, Global Energy Perspectives. Cambridge University Press, 1998: p. 299.
- [7] S.Nonhebel; Renew. Sust. Energ. Rev. 9 (2005) 191.
- [8] C. Izique; Revista FAPESP 12 (2005) 22.
- [9]. MCT –ministério da Ciência e Tecnologia
- [10]Faleiros, E. L. Biodiesel plantas contínuas, custos e rendimentos. Palestra apresentada no SIMTEC, Piracicaba-SP, 2007.
- [11]J.A. Arcos, M. Bernabé, C. Otero; Biotechnol. Bioeng. 57 (1998) 505.
- [12] F.R. Ma, M.A. Hanna; Bioresour. Technol. 1 (1999) 70.
- [13] F.D. Gunstone; An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides, Chapman & Hall, London (1967) 2.
- [14] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelein, J. Falbe; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 41.

- [15]. L.A.Rios, *Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Ring-Opening with Alcohols*, Tese de Doutorado, Technischen Hochschule Aachen, 2003.
- [16].F.D. Gunstone, J.L. Harwood, P. Padley; *The Lipid Handbook*, 2a ed., Chapman and Hall, London (1994).
- [17]. Mandl, A., Reich, G., Lindner, W.; *Eur. Food Res. Technol.*, 209 (1999) 400
- [18]. Wagner, K. H., Wotruba, F., Elmadfa, I.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103 (2001) 746
- [19]. Yanishlieva, N.V., Marinova, E. M.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103 (2001) 752
- [20]. Bellaver, Cláudio (2009) – Embrapa Suínos e Aves
- [21]. Imahara, H., Minalm, E.; Saka, S.; *Fuel*, 2006, 85, 1666-1670
- [22]. Goodrum, J.W.; *Biom. Bioenergy*, 2002, 22, 205.
- [23]. Lee, S.W., Herage, T., Young, B.; *Fuel* 2004, 83, 1607.
- [24]. Hass, M.J., Scott, K.M., Alleman, T.L., McCormick, R.L.; *Energy Fuels*, 2001, 15, 1207.
- [25]. Kumar, M.S., Kerihuel, A., Bellettre, J., Tazerout, M.; *Fuel* 2006, 85, 2646.
- [26]. Conceição, M.M., Candeia, R.A., Silva, F.C., Bezerra, A.F., Ferandes. J., Souza, A.G.; *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2007, 11, 964
- [27] Tashtoush, G., M.I., Al-Widyan, Al-Shyoukh, A.O.; *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 285.
- [28]. Canakci, M., Gerpen, J. V. Biodiesel; *Production From Oils And Fats High Free Fatty Acids*, 2004.
- [29]. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008
- [30]. Bajpai, D., Tyagi, v. .k.; *J. Oil Sci.*, 2006, 55, 487-502
- [31]. Knothe, G., Steidley, K.R.; *Fuel* 84,(2005), 1059.

- [32]. Wyatt, V.T., Hess, M.A., Dunn, R.O.; Foglia, T.A., Haas, M.J., Marmer, W.N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005, 82, 585.
- [33]. Kusdiana, D., Saka, S.; *Biores Technol.* 2004, 91, 289.
- [34]. Knothe, G., Matheaus, A. C., Rian III, T. W.; *Cetane numbers of branched and straight chain fatty esters determined in an ignition quality tester.* *Fuel*, v.82, p.971-975, 2003.
- [35]. Goff, M.J., Bauer, N.S., Lopes, S., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 415.
- [36]. Derimbaz, A.; *Prog. Energy Combust. Sci.* 2005, 31, 466.
- [37]. Mitilbath, M.; *Bioresour. Technol.*, 56 (1996) 7.
- [38]. Menezes, E.W., Silva, R., Cataluña, R., Ortega, R.J.C.; *Fuel*, 2006, 85, 815.
- [39]. Dorado, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gómez, J.; López, F.J.; *Fuel*, 2003, 82, 1311.
- [40]. Lang, S., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N., Reaney, M.J., Hertz, P.B.; *Biores. Technol.* 2001, 80, 53.
- [41]. Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 823.
- [42]. Tomasevic, A.V., Marinkovic, S.S.; *Fuel Process. Technol.* 81 (2003) 1.
- [43] Gerpen, V., Shanks B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. ; *Biodiesel Production Technology, publicação do National Renewable Energy Laboratory*, Golden, Colorado (2004).
- [44] Canakci, M., Van Gerpen, J.; *Biodiesel Production From Oils And Fats High Free Fatty Acids*, 2001.
- [45]. Meher, L.C. Sagar D.V, Naik, S.N, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, 2004
- [46]. F.R. Ma, M.A. Hanna; *Bioresour. Technol.* 1 (1999) 70.

- [47]. Gerpen, V., Shanks, B., Knothe, G.; *Biodiesel Production Technology*, (2006).
- [48]. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil; *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297.
- [49]. CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília, 2008. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/> Acesso em 10/ nov/ 2008.
- [50]. Parente, E.J.S.; *Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado*, Unigráfica, Fortaleza, (2003).
- [51]. Encinar, J.M., González, J.F., Reinares, A.R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5491.
- [52]. Vargas, R.M., Sercheli, R., Schuchardt, U.; *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.
- [53]. Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J.; *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297.
- [54]. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375.
- [55]. Streitwieser, A., Heathcock, C.H., Kosower, E.M.; *Introduction to Organic Chemistry*, 4^a. ed., Macmillan, New York (1992).
- [56]. Kucek, K.T., Oliveira, M.A.F., Wilhelm, H.M., e col.. *Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. Journal of the American Oil Chemists Society*, 84(4):385-392, 2007.
- [57]. G. Kildiran, S.Ö. Yücel, S.Türkay; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73 (1996) 225.
- [58]. S. Siler-Marinkovic, A. Tomasevic; *Fuel* 77 (1998) 1389.
- [59]. Soares, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica*. *Química Nova*, 30(3):667-676, 2007.

- [60]. Silva, C. L. M. *Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol*. Campinas, do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado.
- [61]. Suppes, G.J, Dasari, M.A., Daskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J.; *Appl. Catal. A-Gen.* 257 (2004) 213.
- [62]. Andrade, J.B., Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., Pereira, P.A.P.; *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313.
- [63]. Peter, S.K.F., Ganswindt, R., Neuner, H.P., Weidner, E.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 324.
- [64]. Ganapati, D.Y., Jayesh, J.N.; *Micropor. Mesopor. Mat.* 33 (1999) 1.
- [65]. Corma, A., Juan-Rajadell, M.I., Nieto, J.M.L., Martinez, A., Martinez, C.; *Appl. Catal. A-Gen.* 111 (1994) 175.
- [66]. Kim, H.J., Kang, B-S., Kim, M-J., Park, Y.M., Kim, D-K., Lee, J-S., K-Y.Lee; *Catal. Today*, 93 (2004) 315.
- [67]. Ward, D.A., Ko, E.I.; *J. Catal.* 157 (1995) 321.
- [68]. Sun, Y., Ma, S., Du, Y.; *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 2567.
- [69]. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405.
- [70]. Schmid, R.D., Verger, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1609.
- [71]. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.; *J. Mol. Catal. B-Env.* 17 (2002) 151.
- [72] Shah, S., Sharma, S., Gupta, M.N.; *Energ. Fuels* 18 (2004) 154.
- [73]. Isso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shestha, S.; *J. Mol. Catal. B-Env.* 16 (2001) 53.

- [74]. Coutinho, F.B.M.; Rezende, S. *Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: Síntese, caracterização e avaliação*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, p. 222-233, 2001.
- [75]. Varma, R.S., *Tetrahedron*, 58 (2002), 1235.
- [76]. Ghesti, G. F. Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman. Brasília, Instituto de Química – Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (UNB). 2006. Dissertação de Mestrado.
- [77]. Meher, L.C. Sagar D.V, Naik, S.N, Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, 2004
- [78]. http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylEsterofRapeOil.pdf, acessado em abril 2009.
- [79]. BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.
- [80]. Ramos, L. P.; Domingos, A. K.; Kucek, K. T.; Wilhelm, H. M., *Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil*. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*. v. 31, p. 28-37, 2003.
- [81]. Ramalho, V. C.; Jorge, N., *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. *Química Nova*, 29(4):755-760, 2006.
- [82]. Moura, K.R.M, Otimização da Produção de Biodiesel Metílico de Sebo Bovino Usando a Metodologia de Superfície de Resposta, 2007.
- [83]. Ribeiro, T. C.; Mei, L. H. I., *Produção de Biodiesel a Partir de Gordura Animal e Estudo do Potencial de Utilização dos Ésteres Formados*, III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, Nov. 2009.
- [84]. Piazza, G.J., Nuñez, A., Foglia, T.A.; *Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxygenase*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 21 (2003) 143–151

- [85]. Riha, V., Brunner, G. ; *Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide*, Journal of Supercritical Fluids 17 (2000) 55–64, 1999
- [86]. Torres, C.T., Torrelo, G., Señoráns, F.J., Reglero, G.; *Supercritical fluid fractionation of fatty acid ethyl esters from butteroil*. J. Dairy Sci. 92:1840–1845
- [87]. Bernhardt, T.G., Cannistraro, P.A., Bird, D.A., Doyle, K.D.; *Purification of fatty acid ethyl esters by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography B, 675 (1996) 189-196
- [88]. Bist, S., Tao, B.Y.; *Method for separating saturated and unsaturated fatty acids esters and use of separated fatty acid esters*, USP 2005, 0232956.
- [89]. Carey, F.A., *Organic Chemistry*, Academic Press, 1980.
- [90]. Yi, Z.H., Rehm, H.H.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 30 (1998), 327
- [91]. Konen, D.A., Maxwell, R.J., Silbert, L.S.; J. Am. Org. Chem., 44 (1976), 3594.
- [92]. Hinkamp, L., Schöfer, H.J., Wippich, B.; *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 559.
- [93]. Rao, Y.R., Pantulu, A.J., Lakshminarayana, K.; *Reduction of Fatty Acid Methyl Esters with Sodium Borohydride-t-Butanol-Methanol*, European Journal of Lipid Science and Technology Volume 89 Issue 10, Pages 398 - 400
- [94]. Carey, F.A., *Advanced Organic Chemistry*, Academic Press, 1980.
- [95]. Baltes, J., Cornils, B., Frohning, C.D.; *Chem. Ing. Tech.*, 47 (1975), 522.
- [96]. Koetsier, W.T.; *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1997, pp. 265-303.
- [97]. Kircher, H.W.; J. Am. Oil Chem. Soc.
- [98]. Scrimgeour, C.; *Chemistry of Fatty Acids*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [99]. Rebrovic, L., Gunstone, F.D.; *Lipid Technol.*, 8 (1996), 135.
- [100]. Toreki, R.; *Organometallic HyperTextBook*, 2002.

[101]. M. Bartok, K.L.Lang; *Oxyranes: The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulfur analogues*, part 2, 690, 1980.

[102]. Valter, L. C.; Pinto, Bianca P.; Musgueira, Laura C.; Silva, João C.; Mota, Claudio J. A, *Biogásolina: Produção de Éteres e Ésteres da Glicerina.*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Agosto de 2006.

[103]. Claudio, J. A. M., Carolina, X. A. S, Valter, L. C. G., *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.* Quím. Nova [online]. 2009, vol.32, n.3, pp. 639-648.

[104]. Tyson, K.S., Bozell, J., Wallace, R., Petersen, E., Moens, L.; *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, (2004).

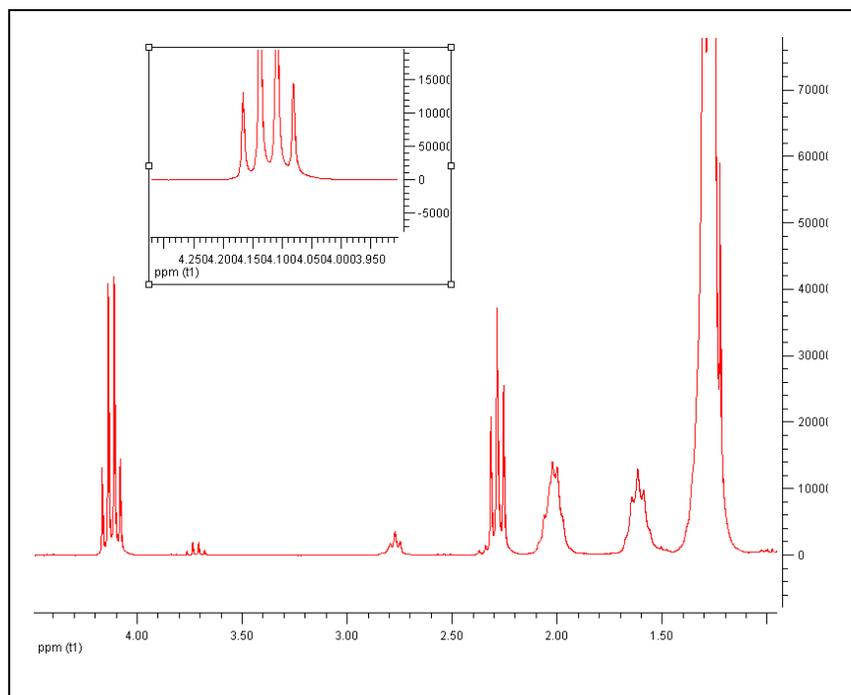
ANEXOS

Anexo 1: Tabela com especificações técnicas para medidas de propriedades e parâmetros de qualidade do biodiesel, matéria-prima, co-produtos e subprodutos.

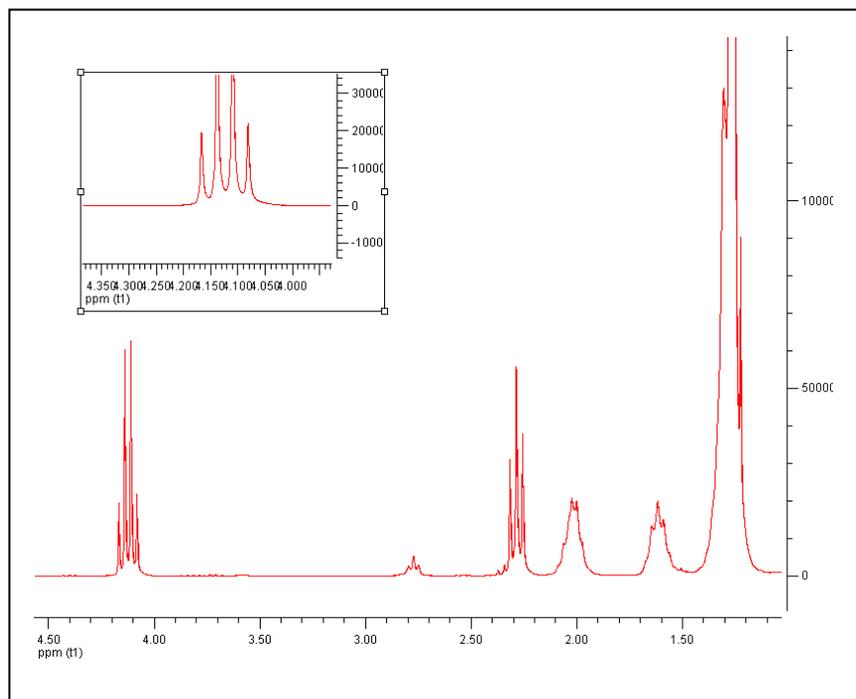
Alguns Métodos	Título
ASTM D4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
EN 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação

	(teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
ASTM D6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content

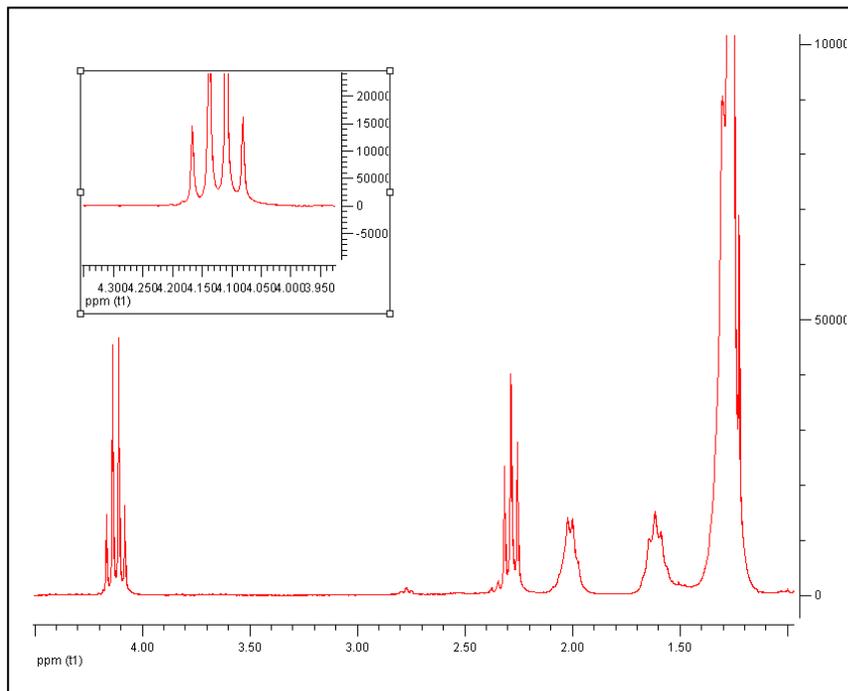
Anexo 2: Espectro de RMN- H^1 do biodiesel produzido por catálise ácida homogênea.



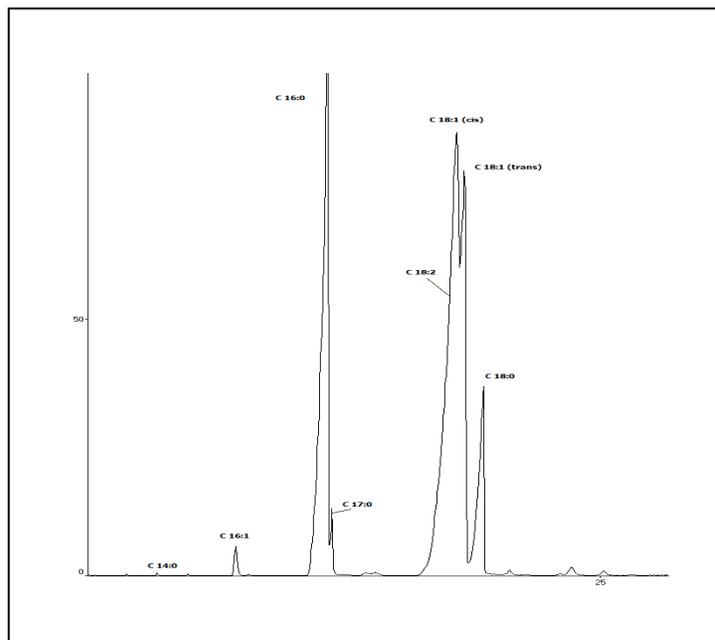
Anexo 3: Espectro de RMN- H^1 do biodiesel produzido por catálise básica homogênea.



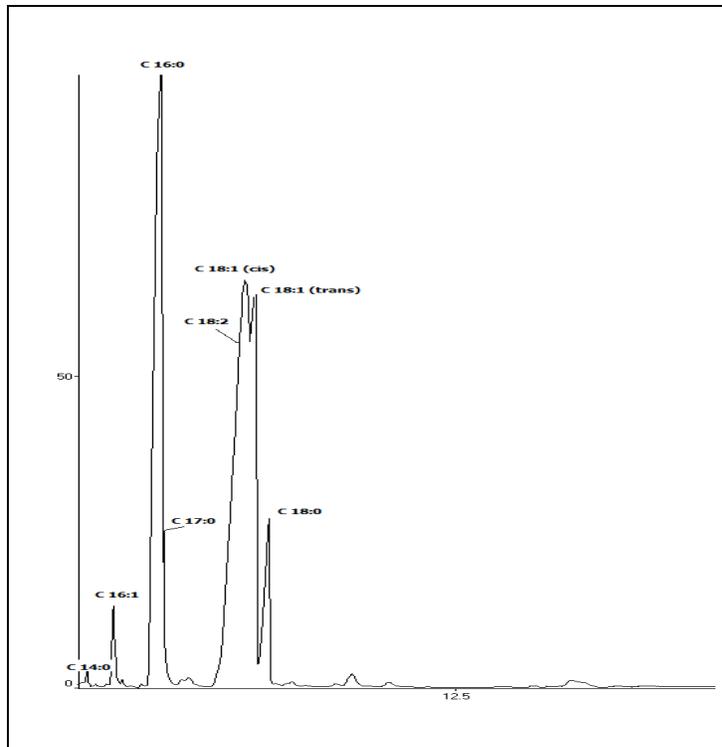
Anexo 4: Espectro de CG-MS do biodiesel produzido por catálise básica heterogênea.



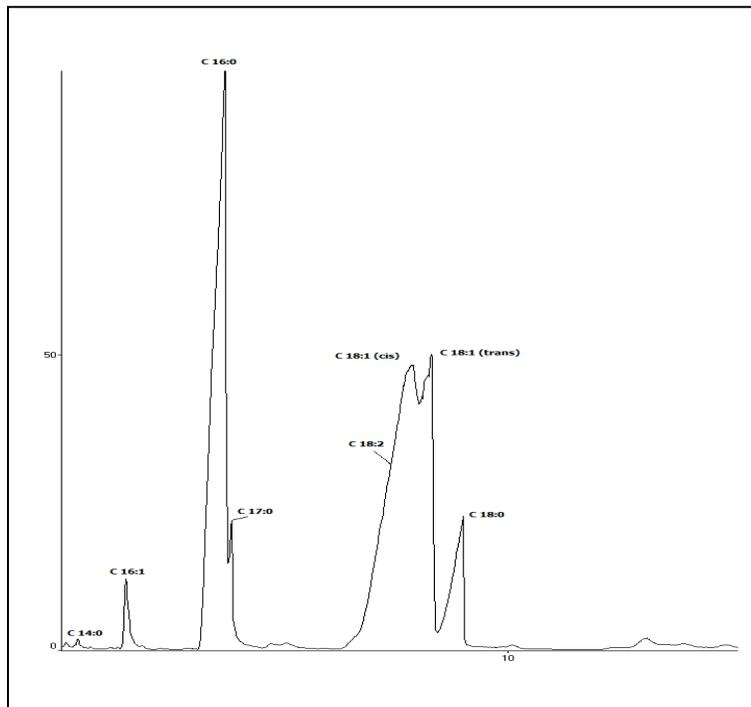
Anexo 5: Espectro de CG-MS do biodiesel produzido por catálise básica heterogênea.



Anexo 6: Espectro de CG-MS do biodiesel produzido por catálise ácida homogênea.



Anexo 7: Espectro de CG-MS do biodiesel produzido por catálise básica homogênea.



Anexo 8: Cálculo das quantidades de etanol e catalisador para as reações de transesterificação de gordura suína.

Os parâmetros relacionados na Tabela 13 para mistura entre álcool, catalisador e óleo, foram calculadas considerando as proporções molares dos componentes, conforme é mostrado abaixo:

Exemplo: catálise ácida homogênea 9:1 /catalisador 4%

- Razão molar álcool / gordura

Massa de Etanol = n x Massa de Gordura

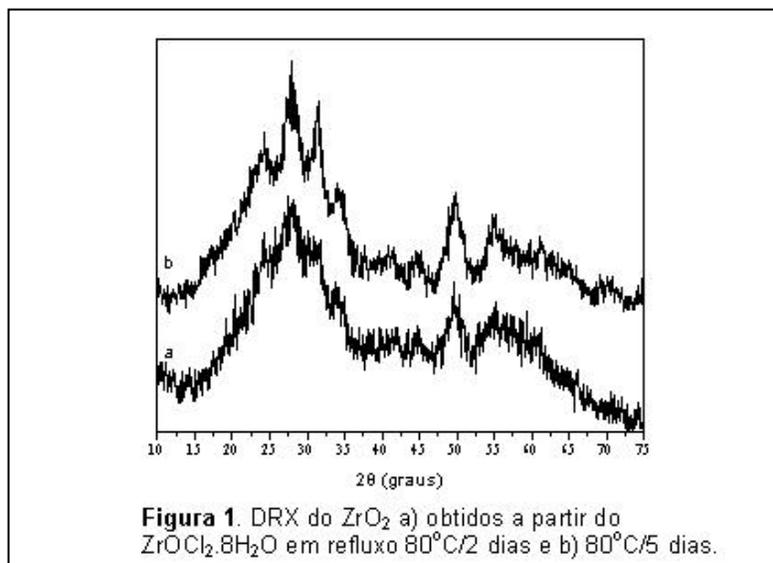
$$n = \frac{9 \times \text{Massa Molecular do Álcool}}{1 \times \text{Massa Molecular da gordura}}$$

$$\text{Volume de etanol} = \frac{\text{volume do etanol}}{\text{densidade do etanol}}$$

- Catalisador:

$$\text{Massa do Catalisador} = \frac{4 \times \text{massa de gordura utilizada}}{100}$$

Anexo 9: Difratoograma de raios-X obtido para o ZrO_2



Anexo 10: Difratoograma de raios-X obtido para o NaOH

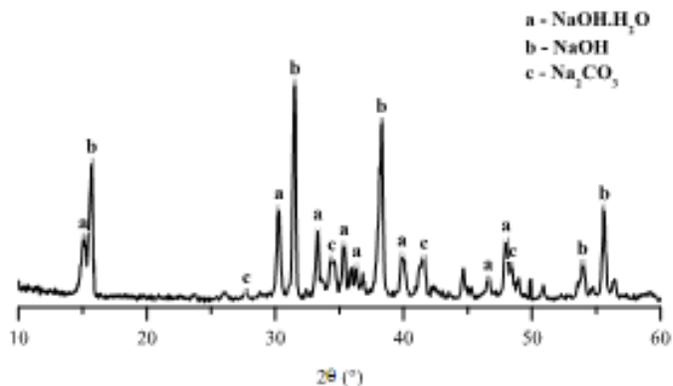


Figura 3.3: DRX para o agente ativador NaOH.

Anexo 11: Cálculo dos rendimentos das reações de transesterificação de gordura suína.

$$\text{Rendimento} = 100 \times \frac{A_2}{A_1}$$

A_2 = área dos hidrogênios CH_2 etoxílicos

A_1 = área dos hidrogênios α -carbonílicos