

URI - CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**APROVEITAMENTO DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE
GLICERIL OLEATO UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS EM SISTEMA LIVRE DE SOLVENTE**

JEAN CARLOS MERG

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL
DEZEMBRO DE 2010

**APROVEITAMENTO DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE
GLICERIL OLEATO UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS EM SISTEMA LIVRE DE SOLVENTE**

Jean Carlos Merg

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Di Luccio
(Orientador)

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
(Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Sibele Berenice Castellã Pergher
(Orientadora)

Prof^ª. Dr^ª. Débora de Oliveira (URI)

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza (UFPR)

Erechim, 08 de dezembro de 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e perseverança nos momentos de dificuldades.

Aos orientadores Sibele B. C. Pergher, José Vladimir de Oliveira e Marco Di Luccio, pela amizade, paciência, confiança, competência, dedicação e orientação deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Campus de Erechim, seus professores, funcionários, pelo auxílio e fornecimento do material de estudo para realização deste trabalho.

Às colegas Camile Prigol e Cláudia Trentin, pela amizade e ajuda imensa e imprescindível prestada no decorrer dos experimentos.

À minha mãe e minhas irmãs, pelo apoio, incentivo e confiança. À minha noiva, pela paciência e apoio nos momentos difíceis.

Il n'est pas certain que tout soit incertain.
Blaise Pascal

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

APROVEITAMENTO DO GLICEROL PARA A PRODUÇÃO DE GLICERIL OLEATO UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM SISTEMA LIVRE DE SOLVENTE

Jean Carlos Merg

Dezembro / 2010

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Marco Di Luccio

Sibele Berenice Castellã Pergher

A produção de ésteres a partir da glicerina com o emprego de catalisadores heterogêneos apresenta-se como alternativa promissora. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência dos seguintes catalisadores heterogêneos: zeólita (NaY), argilas comerciais (K10 e KSF) e resina (Amberlyst 15) na produção de ésteres de ácidos graxos, utilizando glicerina e ácido oléico como substratos. Para esses fins foram realizadas as reações primeiramente na presença dos diferentes catalisadores (argilas, zeólita e resina), visando ao screening, nas seguintes condições: razão molar glicerina:ácido oléico (1:6), 12 horas de reação (reator Parr) e 24 horas de reação (reator em refluxo), 5% (m/m) de catalisador, em temperatura de 90°C. Nessas condições, foi alcançado um rendimento de monoéster em 12 horas, de 57,8% e 43,0% utilizando as argilas K-10 e KSF respectivamente, de 51,5% para a zeólita NaY e de 54,3% para a resina Amberlist 15. Já para 24 horas em refluxo, o rendimento foi de 45% e 42%, respectivamente para as argilas KSF e K-10; 44,5% para a resina e 36% para a zeólita. Posteriormente foram escolhidas as duas argilas comerciais por terem apresentado maior atividade (a K-10 no sistema a reator Parr e a KSF no sistema a reator refluxo) e por se-

rem materiais acessíveis e de baixo custo. Foi realizado um planejamento experimental com estes dois catalisadores a fim de maximizar o teor de monoésteres da reação. As variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento foram: temperatura (60, 80 e 100°C), razão molar glicerina:ácido oléico (1:3, 1:6 e 1:9) e teor de catalisador (m/m) de 1%, 5,5% e 10%. As condições reacionais para um máximo de rendimento em monoésteres foram: temperatura de 60°C, razão molar 1:3 e teor de catalisador 10%. Alcançou-se uma conversão utilizando a argila KSF em aproximadamente 76% de monoéster e argila K-10, nas mesmas condições alcançou-se uma atividade de monoéster de 70%.

Palavras-chave: glicerina; ácido oléico; argila.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering

SOLVENT-FREE PRODUCTION OF GLYCERYL OLEATE FROM GLYCEROL USING HETEROGENEOUS CATALYSTS

Jean Carlos Merg

December / 2010

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Marco Di Luccio

Sibele Berenice Castellã Pergher

The production of esters from glycerin employing heterogeneous catalysts is a promising alternative. In this context, the purpose of the present work was evaluating the efficiency of the following heterogeneous catalysts: zeolite NaY, commercial clays K10 and KSF and the resin Amberlyst 15 in the production of esters using glycerin and oleic acid as substrates. Firstly, the reactions were carried out in the presence of all different catalysts (clays, resin and zeolite) in the following conditions: molar ratio of glycerin:oleic acid (1:6); reaction time of 12 hours in a Parr reactor and 24 hours in a reflux reactor; 5% (wt) of catalyst and at 90°C. In these conditions, the yields of monoesters in 12 hours were 57.8% and 43% using K-10 and KSF clays, respectively; 51.5% for NaY zeolite and 54.3% for Amberlyst 15. In the reflux system, the yield was 45% and 42% for KSF and K10 clays, respectively; 45% for the resin and 36% for NaY zeolite. Both clays were chosen because they presented higher activity (K10 clay for the reactor Parr system and KSF for the reflux system). Furthermore, these are accessible and low cost materials. An experimental design was carried out using these two catalysts, to maximize the yield of monoesters in the reaction. The independent variables and levels evaluated were: temperature (60, 80 and 100°C), molar ratio of glycerin:oleic acid (1:3, 1:6 and 1:9) and quantity of catalyst (1%; 5,5% and 10%). The conditions for a maximum

yield of monoesters were: 60°C, molar ratio of 1:3 and 10% (wt) of catalyst. In these conditions, the yield was approximately 76% of monoesters for KSF clay and 70% for K10 clay.

Key-words: glycerin, oleic acid; clay

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Energias Não Renováveis	17
3.2. Biocombustíveis	20
3.2.1. Produção de Biodiesel	21
3.3. Glicerina	24
3.3.1. Características Físico-químicas do Glicerol	25
3.3.2. Aplicações de Derivados de Glicerol	26
3.4. Ácido Oléico	30
3.5. Catalisadores	31
3.5.1. Zeólitas	31
3.5.1.1. Zeólita Y	33
3.5.2. Argilas	35
3.5.3. Resinas	38
3.6. Planejamento de Experimentos	40
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1. Materiais	41
4.2. Caracterização dos Catalisadores	41
4.2.1. Difração de Raios – X (DRX)	42
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Emissão de Raios – X por Difusão de Energia (EDX)	42
4.2.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio	42
4.3. Procedimento das Reações	43
4.4. Análise Cromatográfica	46
4.4.1. Preparo das Amostras	46
4.4.2. Método Analítico	46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. Caracterização dos Catalisadores	48
5.1.1. Montmorillonitas Comerciais (KSF e K-10)	48
5.1.2. Zeólita NaY	51
5.1.3. Resina Amberlyst 15	52
5.2. Testes Catalíticos	53
5.3. Efeito das Variáveis de Reação sobre a Conversão	57
6. CONCLUSÕES	64
7. SUGESTÕES	65
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
9. ANEXOS	70
9.1. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator Parr, em temperatura de 90°C, razão molar glicerina:ácido oléico (1:6), porcentagem de catalisador 5%, tempo de 12 horas.	70
9.2. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator Parr, em temperatura de 90°C, razão molar glicerina:ácido oléico (1:6), porcentagem de catalisador 5%, tempo de 12 horas.	71
9.3. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator com refluxo, em diferentes temperaturas, razão molar e concentração de catalisador em tempo de 12 horas de reação dos catalisadores argilas K-10 e KSF.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta interna de energia / estrutura de participação das fontes	18
Figura 2. Estrutura do consumo de derivados de petróleo	19
Figura 3. Reação de transesterificação do triglicerídeo	23
Figura 4. Mercado mundial do glicerol	27
Figura 5. Formação da monoacetina, diacetina e triacetina	29
Figura 6. Fórmula geral de zeólitas	32
Figura 7. Estrutura zeolítica X/Y	34
Figura 8. Estrutura da argila	37
Figura 9. Fórmula ideal das argilas ácidas	37
Figura 10. Sistema reacional (reator Parr)	44
Figura 11. Sistema reacional (reator com refluxo)	44
Figura 12. Fotografia do cromatógrafo gasoso	47
Figura 13. Difratoograma de raios-X das argilas comerciais KSF e K-10	49
Figura 14. Fotomicrografia da argila KSF	50
Figura 15. Fotomicrografia da argila K-10	50
Figura 16. Difratoograma de raios-X da zeólita NaY	51
Figura 17. Fotomicrografia da zeólita NaY	52
Figura 18. Fotomicrografia da resina Amberlyst 15	53
Figura 19. Cromatograma obtido da reação empregando K-10 no sistema de reator Parr	54
Figura 20. Cromatograma obtido da reação empregando K-10 no sistema com refluxo	55
Figura 21. Curvas de contorno para o rendimento de monoésteres utilizando catalisador KSF, (a) temperatura versus razão molar; (b) temperatura versus concentração de catalisador (KSF); (c) razão molar versus concentração de catalisador (KSF)	60
Figura 22. Curvas de contorno para o rendimento de monoésteres utilizando catalisador K-10, (a) temperatura versus razão molar; (b) temperatura versus concentração de catalisador (K-10); (c) razão molar versus concentração de catalisador (K-10)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis estudadas e níveis avaliados no planejamento de experimentos	46
Tabela 2. Área superficial específica das argilas comerciais KSF e K-10	49
Tabela 3. Componentes obtidos na reação com K-10 em reator Parr	54
Tabela 4. Monoésteres totais (%) produzidos na reação no sistema de reator Parr	55
Tabela 5. Monoésteres totais (%) produzidos na reação no sistema de reator com refluxo	56
Tabela 6. Valores reais e codificados, e respectivas respostas em termos do teor de monoésteres utilizando as argilas KSF e K-10	58
Tabela 7. ANOVA para a conversão em monoéster utilizando a argila KSF	59
Tabela 8. ANOVA para a conversão em monoéster utilizando a argila K-10	61

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há uma grande preocupação com o aquecimento global que em grande parte é ocasionado pela utilização de fontes de energia não renováveis, como o petróleo. Esse fato acarreta discussões sobre possíveis fontes de energia alternativas, onde se destaca o biodiesel. A utilização deste biocombustível promove uma diminuição das emissões de CO₂, um dos principais causadores do efeito estufa no planeta (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

Neste sentido, os óleos vegetais, produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios) com ácidos graxos contendo cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação aparecem como alternativa para substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo seu uso testado desde fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel. Essa possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato de seu desenvolvimento permitir a redução da dependência da importação do petróleo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel apresenta algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, ser livre de enxofre e aromáticos, ter alto índice de cetano, possuir teor médio de oxigênio em torno de 11% e maior ponto de fulgor que o diesel convencional (NETO; ROSSI; ZAGONEL, 2000). Além disso, ele possui caráter não tóxico e é biodegradável. Devido à sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução quantitativa e qualitativa da poluição ambiental, sua utilização tem apresentado um potencial promissor, levando vários países a investir significativamente na produção e

viabilização comercial deste combustível através de unidades de produção com diferentes capacidades, distribuídas particularmente na Europa (França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia e Suécia), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão). Pode-se dizer, também, que para o Brasil esta é uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleos vegetais e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O Brasil consome em média 35 milhões de t/ano de óleo diesel. Assim, a ampliação deste mercado tornaria expressiva a economia de petróleo importado (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Além disso, a reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal resulta como subproduto o glicerol, numa proporção de 10 m³ para cada 90 m³ de biodiesel produzidos. Com o uso crescente do biodiesel, adicionado ao óleo diesel convencional, obedecendo aos percentuais já definidos pelo Governo Federal, haverá uma grande disponibilidade de glicerol no mercado brasileiro. Estima-se que com a introdução do B2 (mistura com 98% de diesel e 2% de biodiesel) haverá um excedente de glicerol da ordem de 80 mil ton/ano, muito além da produção atual, na faixa de 30 mil ton/ano.

Dessa forma, o aproveitamento do excedente deste subproduto, tanto no Brasil, como nos demais países envolvidos com a produção do biodiesel, torna-se um aspecto importante na viabilização deste processo, pois atualmente, o maior consumo do glicerol está restrito às indústrias de cosméticos e fármacos.

Atualmente, os preços dessa glicerina originada da produção de biodiesel vêm sofrendo forte pressão de queda em função da elevação da oferta, especialmente nos mercados europeu e americano, o que, muitas vezes, torna o seu processo de refino economicamente inviável (REVISTA BIODIESEL, 2007).

A utilização da glicerina para a síntese de substâncias químicas de maior valor de mercado é um tema de grande interesse industrial na atualidade, visto que a glicerina for-

mada na reação de transesterificação de óleos vegetais durante a produção de biodiesel (ARESTA *et al.*, 2005), é o subproduto em proporções na ordem de 10-12% em peso.

Urge encontrarem-se novas opções de aplicação para o glicerol e seus derivados, mas também desenvolver conhecimento nacional para a produção de alguns destes derivados que são atualmente importados. Assim, a proposta deste estudo é o aproveitamento deste subproduto com a produção de monoésteres graxos de glicerina, que encontram aplicação como emulsificantes na indústria de alimentos (24%) e cosméticos (40%), pois o monoéster apresenta melhores propriedades emulsificantes que o diéster.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Testar catalisadores heterogêneos, em sistema livre de solvente no estudo do aproveitamento do subproduto de biodiesel, visando à produção de ésteres a partir da glicerina.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Avaliar diferentes catalisadores que promovam a produção de monoéster da glicerina;
- b) Caracterizar os catalisadores;
- c) Estudar a variação dos fatores: razão molar (glicerina:ácido oléico), teor de catalisador e temperatura da reação, visando determinar a condição ótima da reação em termos de conversão em gliceril oleato.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Energias Não Renováveis

Os combustíveis de petróleo representam um papel importante no desenvolvimento de setores da indústria, transporte, agricultura e supre muitas outras necessidades básicas da humanidade. Contudo, estes combustíveis são limitados e o consumo tem aumentado muito rapidamente. Além disso, seu uso é um alarmante problema ambiental para a sociedade (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009).

Os combustíveis fósseis emitem para a atmosfera gases tóxicos, tais como compostos aromáticos, dióxido e trióxido de enxofre. Estes óxidos de enxofre podem reagir com o vapor de água formando ácido sulfúrico e outros compostos de sulfato, que podem formar partículas nos gases de escape e elevar o nível de partículas eliminadas no ar, contribuindo para a poluição urbana. Além disso, estes compostos são alguns dos causadores da chuva ácida, do efeito estufa e aceleram o aumento da temperatura global (GERPEN *et al.*, 2004).

A Figura 1 ilustra o cenário brasileiro da oferta de energia. O petróleo e seus derivados, no ano de 2009, ainda perfazem o grupo mais importante, embora tenham sofrido redução na participação em relação ao ano anterior (MME, 2010).

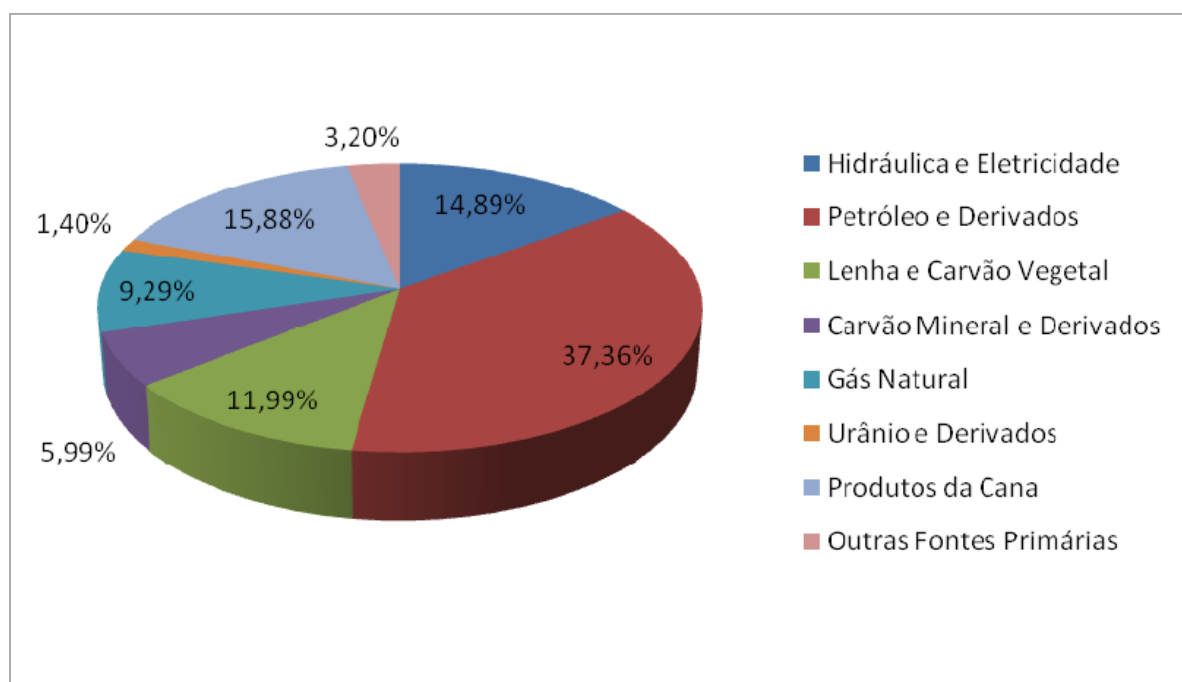


Figura 1. Oferta interna de energia / estrutura de participação das fontes (MME, 2010)

Com relação ao consumo de combustíveis, o óleo diesel permanece como principal produto, respondendo por aproximadamente 31% do volume total de derivados no ano de 2006, e apresentando um crescimento no consumo rodoviário (MME, 2010).

A Figura 2 apresenta a estrutura de consumo dos derivados de petróleo, comparando-os em uma mesma base energética, para o ano de 2007. Nesta condição, o óleo diesel tem a sua participação elevada para 39% do total nacional, seguido da gasolina (16,1%), nafta (8,7%) e gás liquefeito de petróleo (8,3%) (MME, 2010).

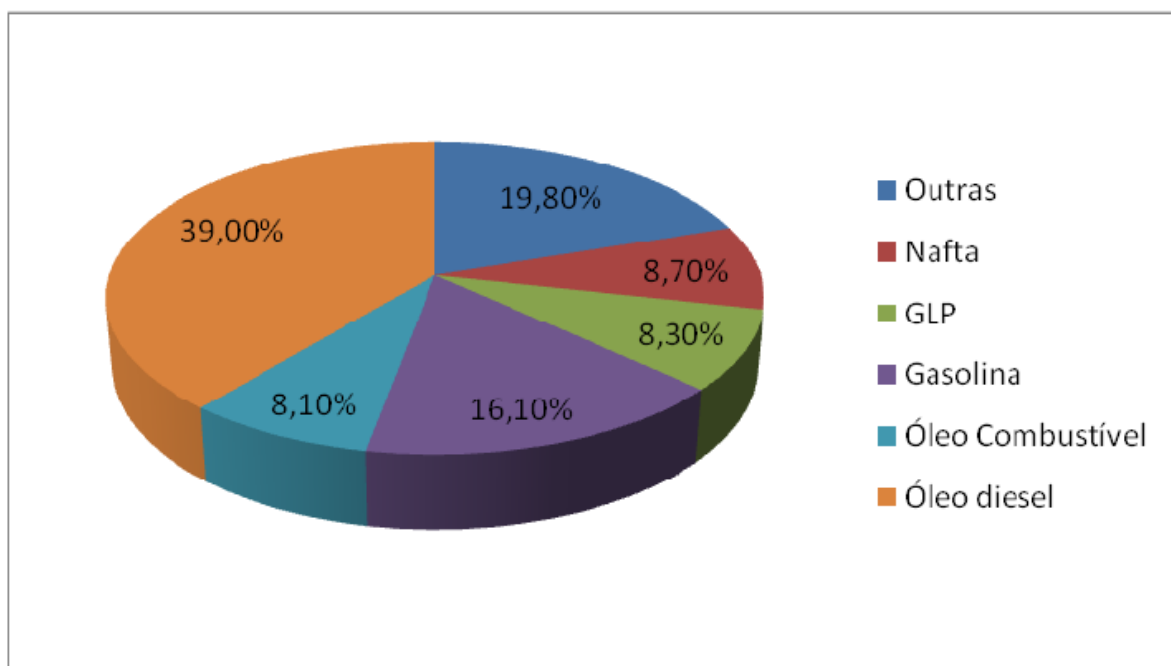


Figura 2. Estrutura do consumo de derivados de petróleo (MME, 2010)

Devido a esse crescimento do consumo, à limitação das reservas de petróleo e às questões ambientais; as fontes alternativas de energia vêm ocupando um espaço cada vez maior em discussões nas medidas governamentais. Essas fontes alternativas além de não prejudicarem a natureza, são renováveis. Como exemplos de fontes de energias renováveis pode-se citar a energia solar, a energia eólica e a biomassa (matéria de origem vegetal) (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009).

Devido à grande extensão de terras, ao clima e relevo favoráveis, o Brasil possui reconhecidamente uma propensão notável para a geração de energia através da biomassa (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009).

3.2. Biocombustíveis

Biocombustível é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2010).

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menor quantidade de compostos tóxicos e por não possuírem substâncias cancerígenas, tais como compostos aromáticos, quando comparado aos combustíveis fósseis, e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo (ANP, 2010).

O biocombustível mais conhecido, desenvolvido pelo Brasil, é o álcool extraído da cana-de-açúcar. Entretanto, outro biocombustível que vem despertando crescente interesse e potencial aplicação é o biodiesel, combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2010).

Os choques internacionais do petróleo nos anos de 1973 e 1980, bem como a preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis no mundo e a conscientização ambiental, iniciaram uma retomada do interesse em buscar fontes alternativas de energia (HILL, 2000). O Brasil cria então, em 1974, o Pró-Álcool, que decreta a adição de uma parte de álcool a gasolina. Em 1982 essa porcentagem cresceu e ficou na faixa de 20 a 25 %. Além disso, foram desenvolvidos carros movidos totalmente a álcool.

Em 2005 foi lançado o primeiro Programa Nacional de Biodiesel, que previu a utilização do biodiesel adicionado a todo o diesel mineral consumido no Brasil em proporções crescentes ao longo dos anos. Inicialmente, em 2008, entrou em vigor a lei de obrigatoriedade do uso de 2% de biodiesel ao diesel, o chamado B2 (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

É importante ressaltar que o uso dos biocombustíveis não é apenas uma alternativa econômica e segura à utilização de combustíveis fósseis, mas, sobretudo, possui aspectos sociais e ambientais bastante favoráveis, tais como (RAMOS *et al.*, 2008; HAAS *et al.*, 2006):

- São biodegradáveis;
- Podem ser produzidos a partir de matérias-prima renováveis;
- Não contêm compostos sulfurados, que são poluentes;
- Diminuem significativamente as emissões poluentes;
- Não contêm nenhuma das substâncias cancerígenas encontradas no óleo diesel, tais como compostos aromáticos;
- São considerados materiais não perigosos;
- Existem vantagens sociais e econômicas para seu uso;
- Seu uso aumenta o tempo de vida útil do motor devido a sua elevada capacidade de lubrificação.

3.2.1. Produção de Biodiesel

O futuro esgotamento dos combustíveis fósseis vem incentivando o desenvolvimento de possíveis substitutos para os derivados do petróleo, resultando na produção de um combustível alternativo chamado “biodiesel”. O conceito de biodiesel ainda está em discussão. Algumas definições consideram-no como qualquer mistura de óleos vegetais e óleo diesel fóssil, enquanto outras o definem como misturas de alquil ésteres provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais e diesel. A definição adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel é “um combustível obtido por misturas, em diferentes proporções, compostas por diesel fóssil e alquil ésteres derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”. Tecnicamente falando, o bio-

diesel seria um alquil éster de ácidos graxos, produzido a partir da transesterificação de óleos ou gorduras, de plantas ou animais, com álcoois de cadeia curta como o metanol e o etanol (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

Existe uma variedade de possibilidades para o óleo vegetal a ser utilizado na obtenção do biodiesel. A geografia, o clima e a economia determinam o óleo de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Os Estados Unidos, por exemplo, utilizam o óleo de soja como matéria-prima primordial, já nos países tropicais e na Malásia a preferência é o óleo de palma (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Os óleos vegetais mais comuns, cujas matérias-prima são abundantes no Brasil, são o de soja, amendoim, algodão, milho, babaçu e palma. A soja dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo em nosso país provém dessa leguminosa (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O álcool mais utilizado no mundo inteiro é o metanol. Porém, no Brasil, o etanol proveniente da cana-de-açúcar é uma fonte em potencial, por ser produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, num processo totalmente independente do petróleo. Além disso, não é tóxico (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Para a preparação do biodiesel é preferível a reação de transesterificação à esterificação direta de ácidos graxos, pois os triglicerídeos são mais disponíveis do que os ácidos graxos livres. Assim, o biodiesel é produzido pela transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador apropriado (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

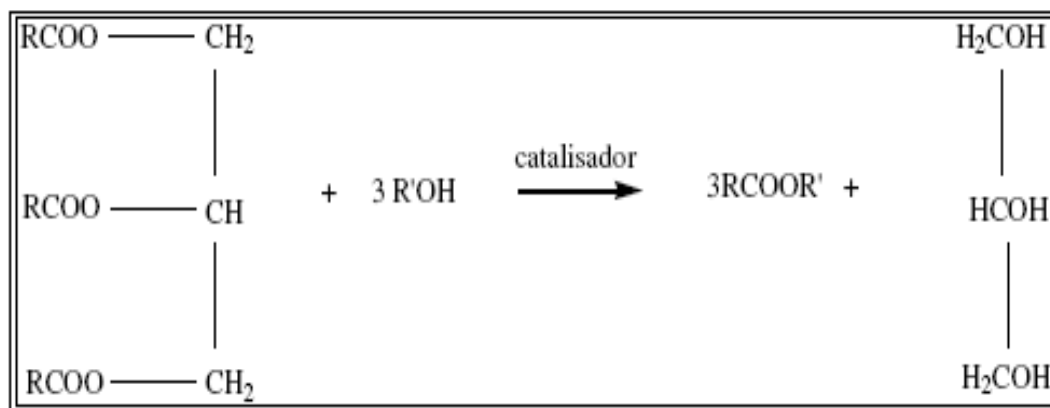


Figura 3. Reação de transesterificação do triglicerídeo (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005)

A estequiometria requer 3 mols de álcool e 1 mol do triglicerídeo para produzir 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol como subproduto (Figura 3). O processo total é uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, onde diglicerídeo e monoglicerídeo são produtos intermediários (PINTO; GUARIEIRO; REZENDE, 2005).

Para a reação de transesterificação podem ser utilizados catalisadores ácidos ou básicos, em um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A reação de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou potássio (catalisadores), porque o meio básico apresenta melhor rendimento e seletividade, além de menor tempo de reação do que o meio ácido (NETO; ROSSI; ZAGONEL, 2000).

Devido ao caráter reversível da reação, deve-se usar um excesso de agente transesterificante (álcool primário). Este procedimento aumenta o rendimento de alquil ésteres e permite a formação de uma fase separada de glicerol. Além disso, para a obtenção de uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois estes podem reagir com o catalisador alcalino durante o processo, formando produtos saponificados (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial, entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento de seus subprodutos (glicerol e catalisador) for otimizado, sua produção pode ser obtida a um custo competitivo com o diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento (NETO; ROSSI; ZAGONEL, 2000).

3.3. Glicerina

A glicerina é o nome do produto comercial que consiste do glicerol e uma pequena quantia de água (BAILEY; HUI, 2005). O termo glicerol aplica-se somente a composto puro, 1,2,3 propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se ao composto com quantidade maior ou igual a 70% de glicerol (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007; BAILEY; HUI, 2005).

O glicerol foi descoberto em 1779 por Scheele através da saponificação do óleo de oliva. Em 1813, Chevreul mostrou que gorduras são ésteres de ácidos graxos do glicerol (ULLMANN, 1988).

O primeiro uso industrial do glicerol foi em 1866 quando Nobel produziu dinamite, no qual trinitrato de glicerol – nitroglicerina – é estabilizado por adsorção em terra diatomácea (ULLMANN, 1988).

A síntese mais importante de glicerol, o qual usa propeno como material de partida, foi desenvolvido no fim dos anos de 1930 por I.G. Farben na Alemanha e por Shell nos Estados Unidos (ULLMANN, 1988).

A glicerina consiste no principal co-produto da produção do biodiesel (10% da produção), no seu estado bruto, contendo algumas impurezas que devem ser eliminadas para produção de outros produtos, como resinas, sabonetes e sabões para limpeza pesada

(BONNARDEAUX, 2006).

O glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas para o homem, pois possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas que são utilizadas em muitos produtos (BONNARDEAUX, 2006).

A glicerina tem mais de 1500 usos conhecidos, como em cosméticos, produtos alimentícios, remédios e cuidados pessoais. Além do mais, é altamente estável em condições típicas de armazenamento, é compatível com vários outros materiais químicos, não é tóxico e não é irritante nos seus vários usos, e não causa efeitos negativos conhecidos na natureza (BONNARDEAUX, 2006).

3.3.1. Características Físico-químicas do Glicerol

O glicerol é um poliálcool de forma estrutural, o qual está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos. No entanto é difícil encontrarmos o glicerol na forma “livre” nesses organismos, pois geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado, por exemplo, ácidos graxos como o ácido oleico, palmítico e esteárico (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

O glicerol, desde 1959, é conhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe) pelo “FDA” (Food and Drug Administration) dos Estados Unidos, e certamente permitido em alimentos enlatados. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução 386 de 05.08.1999 (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007). Estudos mostraram que a administração de 5% de glicerol em humanos e animais não causou toxicidade nem efeitos indesejáveis nesses organismos.

Dentre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as

propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

O glicerol tem propriedade de solvente, similar à água e aos álcoois alifáticos simples, devido aos três grupos hidroxilas na sua estrutura, o que o faz completamente miscível em água, metanol, etanol, isômeros de propanol, butanol e pentanol. É também miscível em fenol, glicol, propanodiolis, aminas e componentes heterocíclicos que contenham átomos de nitrogênio no anel, como piridina e quinolina. Contudo, sua solubilidade é limitada em acetona, dietiléter e dioxano. Glicerol é quase insolúvel em hidrocarbonetos, álcoois de cadeia alifática longa, gordura vegetal e solventes halogenados como clorofórmio. Sob condições neutras ou alcalinas, o glicerol pode ser aquecido a 275°C sem formação de acroleína. Em contraste, na presença de pequenas quantidades de ácido mineral forte, o odor de acroleína é levemente perceptível a 160°C. A 200°C a percepção do odor de acroleína é vigorosa. Reações com glicerol são, entretanto, melhor conduzidas em condições neutras e alcalinas (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007; KIRK; OTHEMER, 1947; ULLMANN, 1988).

3.3.2. Aplicações de Derivados do Glicerol

O glicerol é um composto cujos derivados são de grande aplicação para diversas indústrias, sendo a maior parte de seu consumo associada a cosméticos e fármacos. A introdução do biodiesel na indústria do petróleo trouxe para o mercado internacional uma considerável queda no preço deste composto. Em 1995 o preço deste co-produto era de US\$ 1,55/kg, enquanto que atualmente está entre US\$ 0,50 e US\$ 1,00/kg. Assim, é de extrema importância o desenvolvimento de novas aplicações para o aproveitamento deste co-produto (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

A Figura 4 apresenta dados relativos ao mercado mundial para este co-produto da produção do biodiesel.

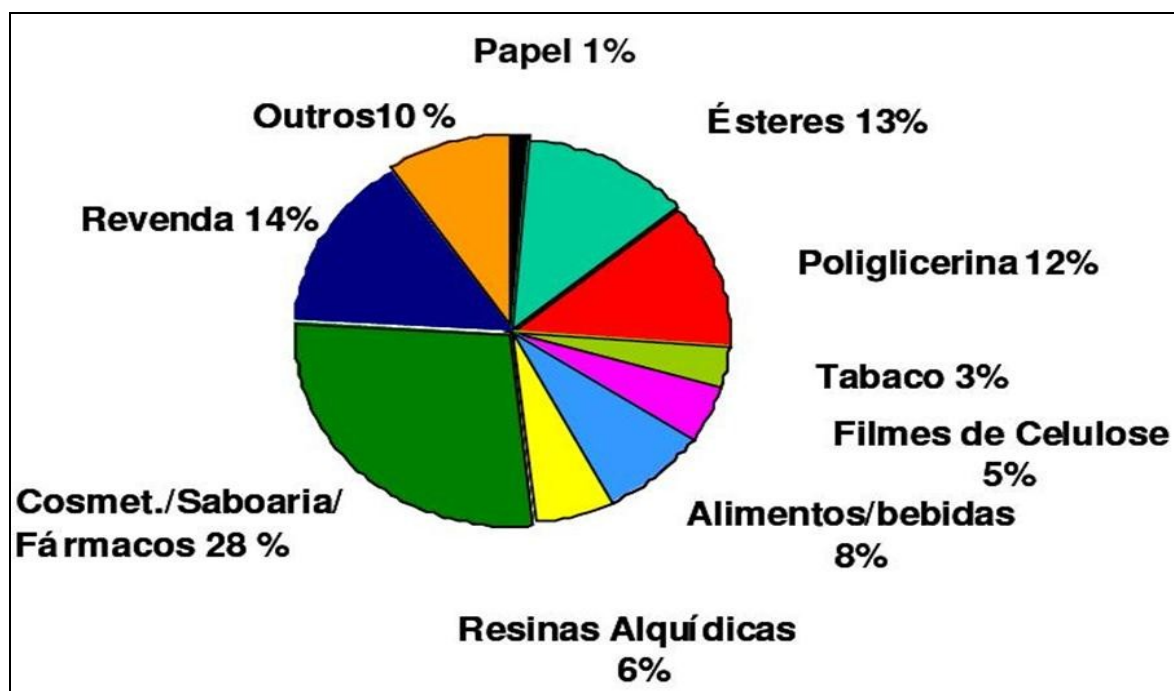


Figura 4. Mercado mundial do glicerol (ANP, 2010)

Na área petroquímica e de química fina pode-se destacar alguns produtos, descritos a seguir.

- O carbonato de glicerol, por exemplo, pode ser preparado a partir de seu tratamento com ureia. Além deste derivado ser um solvente não tóxico utilizado como emulsificante para cosméticos, é um monômero no preparo de poliésteres e intermediário no preparo de surfactantes e lubrificantes.

- A acroleína, intermediário chave para inúmeras reações, possivelmente foi descoberta durante o processamento de purificação do glicerol. Isto porque a partir de 180°C este composto é termicamente convertido em acroleína.

- O poliglicerol linear pode ser preparado em batelada a partir de glicerol e Ca(OH)_2 como catalisador. Este derivado, mais biodegradável e mais solúvel que o poliglicerol cíclico, é utilizado como aditivo para cosméticos e alimentos.

- O 1,3-propanodiol pode ser preparado a partir do glicerol bruto direto do processo de produção de biodiesel, diluído em meio aquoso para 10 a 15%, por rota microbiológica, utilizando-se o *Clostridium butiricum*. Pode ser também obtido via desidratação do glicerol a acroleína, seguida de mono-hidratação a 3-hidroxipropionaldeído e hidrogenação desse ao diol.

Além da corrente aplicação de aditivos oxigenados como o MTBE (metil-t-butil-éter), o ETBE (etil-t-butil-éter) e o TAME (metil-t-amil-éter) na gasolina, a utilização de oxigenados nos combustíveis de diesel (diesel, biodiesel e suas misturas) tornou-se prioridade de acordo com as rigorosas Leis para a redução da poluição atmosférica (KLEPÁCOVA; MAVREC; BAJUS, 2005).

As misturas de éteres *terc*-butilícos contendo altas proporções de diéteres e, principalmente, triéteres são conhecidas há muito tempo como aditivos em potencial para os combustíveis de diesel, sendo capazes de reduzir emissões e materiais particulados (KLEPÁCOVA; MAVREC; BAJUS, 2005).

Neste sentido, Klepácova, Mavrec e Bajus (2005) estudaram a eterificação do glicerol com isobutileno ou álcool *terc*-butilíco, sem solvente, em fase líquida catalisada por duas resinas trocadoras de íons do tipo Amberlyst (A 15 e A 35). Além deste catalisador foram usadas zeólitas H – Y e H – Beta para efeitos de comparação de atividade.

Todos os catalisadores foram testados nas temperaturas de 60 e 90°C. O rendimento mais alto para a produção de di e triéteres (88,7%) foi obtido pela utilização da resina de 35 a 60°C, diminuindo consideravelmente (49,5%) a 90°C.

Com o objetivo de produzir compostos capazes de atuar como substitutos ou aditivos para os combustíveis de diesel, Hofmann (1986) estudou a transesterificação de glicérides e ácidos graxos livres (C9 – 24). Suas reações foram realizadas com excesso de álcoois (C1 – 4) a fim de produzir alquil ésteres (C1 – 4), utilizando Al_2O_3 e Fe_2O_3 como catalisadores. Foram transesterificados óleos, como soja, palma, girassol e coco.

Gelosa; Ramaioli e Valente (2003) investigaram a síntese do triacetina a partir da esterificação do glicerol com ácido acético, utilizando cromatografia reativa em resina polimérica ácida. A síntese deste composto, muito usado como plastificante para filtros de cigarros, requer uma série de três esterificações, cada uma produzindo uma molécula de água. Como produtos intermediários têm-se a monoacetina e a diacetina, de acordo como seguinte esquema cinético:

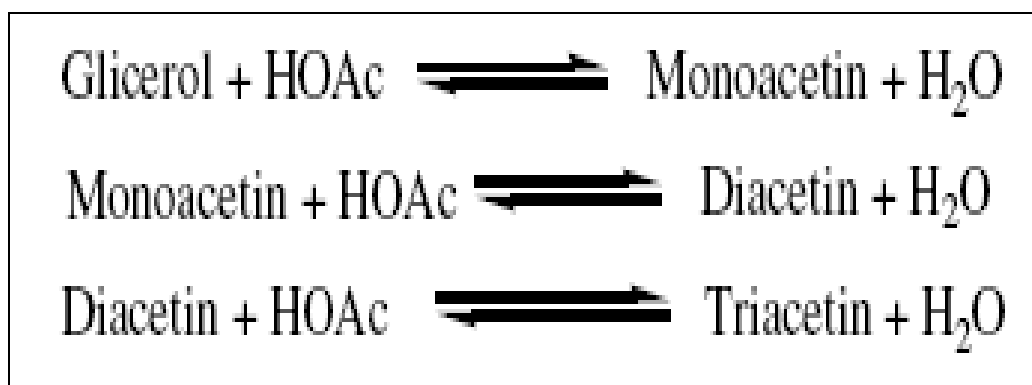


Figura 5. Formação da monoacetina, diacetina e triacetina
(GELOSA; RAMAIOLI e VALENTE, 2003)

A triacetina pode ser também utilizada como aditivo, sobretudo em diesel ou mesmo querosene de aviação.

3.4. Ácido Oléico

O ácido oléico é um ácido carboxílico, por possuir um grupo funcional COOH. O ácido oléico é um ácido graxo de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura. Por possuir uma dupla ligação entre os carbonos ele é chamado de ácido graxo insaturado (CAROLLO, 2007).

O ácido oléico, quando purificado e bi-destilado, apresenta-se na forma líquida na temperatura ambiente, sendo um líquido de cor incolor a levemente amarelado. O ácido oléico se solidifica com o abaixamento da temperatura, sendo que se torna sólido na temperatura de 14° - 16°C. Por possuir uma cadeia grande lipofílica, o ácido oléico é insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos e óleos vegetais. Quando exposto ao ar ou ao calor se torna amarelo e rançoso, como em gorduras animais. No óleo de oliva (azeite) a sua concentração chega acima de 70%. Também está presente em alta concentração no óleo de sementes de uva, óleo de canola, óleo de gergelim, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de palma e em animais marinhos, como o tubarão e bacalhau (KLOKKENBURG; HILHORST; ERNE, 2007).

O ácido oléico é obtido a partir da hidrólise da gordura animal e de certos óleos vegetais (óleo de oliva, palma, uva, etc) onde, após a separação da glicerina, ele é submetido a uma destilação sob alto vácuo e separados por cristalização fracionada da estearina, através do abaixamento da temperatura. Para se obter uma oleína altamente pura ela deve ser bidestilada e fracionada até se chegar na concentração acima de 95% (CAROLLO, 2007).

O ácido oléico é muito utilizado como aditivo em base de sabões e sabonetes, para dar lubricidade e emoliência. É muito empregado em cremes e emulsões cosméticas pelas suas propriedades emolientes e para recompor a oleosidade em peles ressecadas e com problemas de escamação. É usado em bronzeadores e produtos solares e pós solares devido a

sua capacidade de proteção e regeneração da pele dos danos e queimaduras causados pelos raios solares (KLOKKENBURG; HILHORST; ERNE, 2007).

3.5. Catalisadores

3.5.1. Zeólitas

As zeólitas são sólidos porosos cujo diâmetro de poros possui pequenas variações e têm em sua composição átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arrançados em uma estrutura cristalina. Em geral as zeólitas apresentam poros com abertura de até 20 Å e, por isso são chamadas de materiais microporosos (GIANETTO, 1990).

Zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Fe...$) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados (GIANETTO, 1990). A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, molécula de água e outros adsorbatos e sais.

A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que o rodeia. A Figura 6 apresenta a fórmula geral das zeólitas.

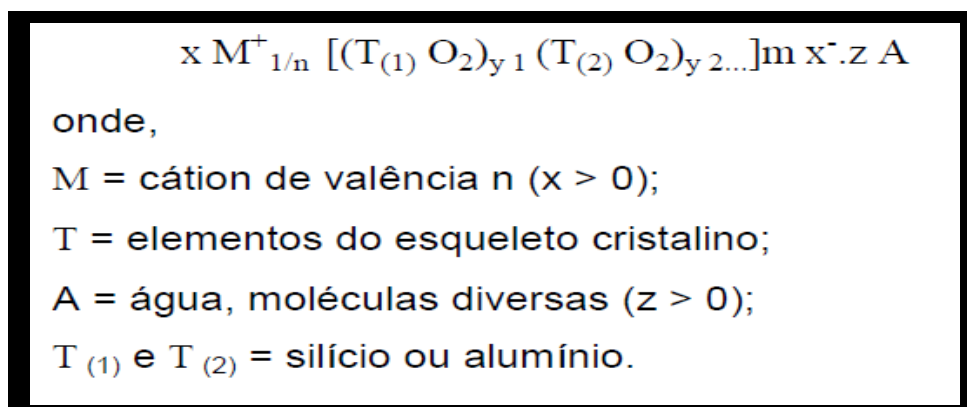


Figura 6. Fórmula geral de zeólitas (GIANETTO, 1990)

Em decorrência de suas propriedades, as zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). A substituição de catalisadores líquidos ácidos por zeólitas ou outros sólidos ácidos requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis (RAKIC *et al.*, 2002).

As zeólitas são catalisadores ácidos de grande interesse (também são utilizadas como catalisadores básicos), as razões de seu êxito em catálise são: alta área superficial e capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma (GIANETTO, 1990).

Em catálise a grande superfície interna das zeólitas é que as diferencia de outros sólidos inorgânicos não porosos, e permite que todos os tetraedros TO₄ que formam sua estrutura estejam expostos às reações (GIANNETTO; MONTES; RODRIGUEZ, 2000).

A seletividade tem sua origem em forças de interação entre a estrutura zeolítica e a das moléculas que penetram no espaço intracristalino. Esta seletividade é responsável pela adsorção seletiva, tanto de moléculas polares quanto insaturadas, sendo esta característica a base de inúmeros processos industriais (GIANETTO, 1990).

Outro fator que faz das zeólitas sólidos interessantes para aplicação em inúmeras reações é a sua característica “ácido-base” que se deriva da presença de elementos T na rede. O alumínio gera uma carga negativa na rede, que é compensada por cátions. Se este é trocado por próton, mediante um tratamento com uma dissolução ácida ou por cátion NH_4^+ , e posteriormente se calcina, se gera um centro ácido do tipo Brønsted. A força ácida e o número de centros ácidos dependem da relação Si/Al da zeólita. Desta forma, é possível se ter controle sobre as suas propriedades (ALONSO, 1998).

Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas utilizando zeólitas como catalisador para as reações de produção de biodiesel e seus subprodutos. XIE e HUANG (2007) estudaram a aplicação da zeólita NaX impregnada com KOH para aplicação na transesterificação do óleo de soja.

RAMOS *et al.* (2008) testaram três zeólitas, a mordenita, a beta e a X para determinar a influência destas na produção de metil ésteres a partir do óleo de girassol impregnadas com diferentes metais. SHU *et al.* (2007) utilizaram a zeólita beta modificada com La^{3+} para aplicação na produção de biodiesel de óleo de soja.

3.5.1.1. Zeólita Y

A zeólita Y possui a mesma estrutura da zeólita X, a diferença está na relação Si/Al. A zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5; enquanto que a zeólita Y tem relação Si/Al maior que 1,5 (GIANNETTO; MONTES; RODRIGUES, 2000).

A estrutura apresenta dois sistemas de canais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercaixas α (diâmetro interno de 12,4 Å), às quais se ingressa por aberturas formadas por 12MR (anéis de 12 membros) de diâmetro igual a 7,8 Å e um sistema de canais formado pela conexão alternada de caixas sodalitas (diâmetro interno

igual a 6,6 Å) e supercaixa α , a qual se penetra por aberturas de 6MR de diâmetro igual a 2,2 Å (GIANNETTO; MONTES; RODRIGUES, 2000).

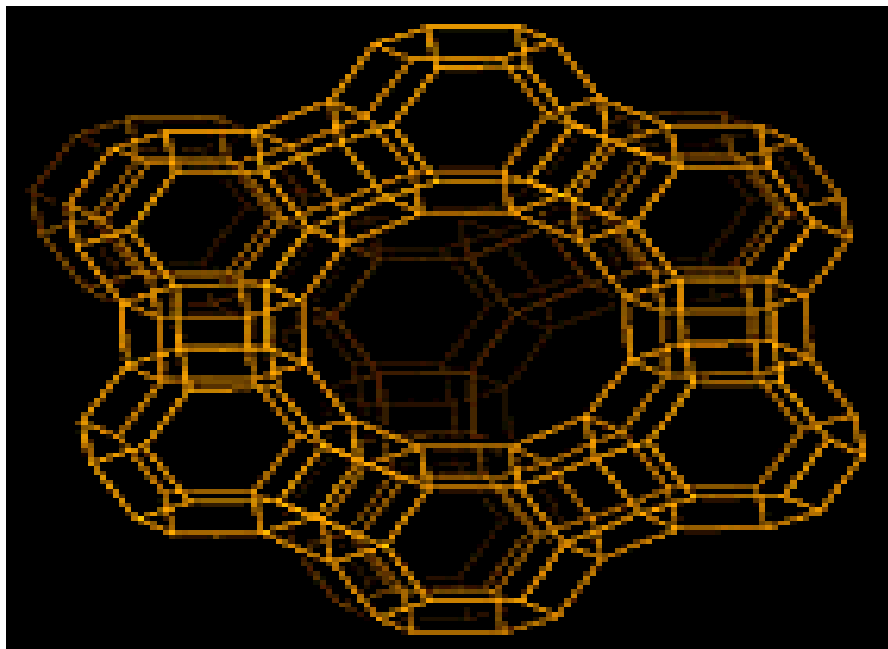


Figura 7. Estrutura zeolítica X/Y (GIANNETTO; MONTES; RODRIGUEZ, 2000)

Estas zeólitas do tipo X/Y são caracterizadas pela presença de microporos dentro de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua alta atividade e seletividade, aos poros estritamente regulares, à sua estabilidade térmica e à possibilidade de regeneração de adsorventes desativados (MONTEIRO, 1995).

A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular (MONTEIRO, 1995).

De acordo com Ruthven (1984), os cristais de zeólita sintetizados comercialmente são muito pequenos. Para um processo de adsorção, isto acarreta em elevada perda de partículas e alta queda de pressão do fluido circulante através do leito, com pouca aplicação em unidades comerciais. Entretanto, a capacidade de adsorção desses agregados

depende não apenas do tamanho, mas também da distribuição e fração mássica dos cristais no adsorvente final, das condições de operação e do seu acondicionamento inicial.

Estas zeólitas trocadas com cátions multivalentes ou na forma protônica se utilizam em numerosos processos de refino de petroquímicas, especialmente em craqueamento catalítico (GIANNETTO; MONTES; RODRIGUES, 2000).

3.5.2. Argilas

Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais e de forma abundante na natureza. Com o choque mundial de petróleo iniciado em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas (VACCARI, 1999).

Existem evidências que as argilas atuam como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligadas a origem da vida (VACCARI, 1999).

Os catalisadores a base de argila podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade, a estrutura e tamanho dos poros podem ser definidos, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização, etc. (VACCARI, 1999). Adicionalmente, as argilas não são agressivas ao meio ambiente.

PAULING (1930) propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa 'folha', ou lamela.

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 , numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio.

A combinação dessas duas monocamadas básicas da origem as classes de argilas. As lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensada com uma monocamada de octaedros (O); e as das argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um "sanduíche" de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como "recheio".

As esmectitas formam um grupo de minerais argilosos que apresentam expansibilidade, adsorvendo água ou matéria orgânica entre as suas camadas estruturais e também acentuada capacidade de trocas catiônicas. A montmorillonita é uma das principais esmectitas, sendo esta um silicato laminar di-octaédrico 2:1 (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2000). As argilas são classificadas de acordo com a localização e o tipo de cátions presentes na estrutura cristalina. Numa cela unitária composta por 20 átomos de oxigênio e 4 hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos.

Quando todos esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2000).

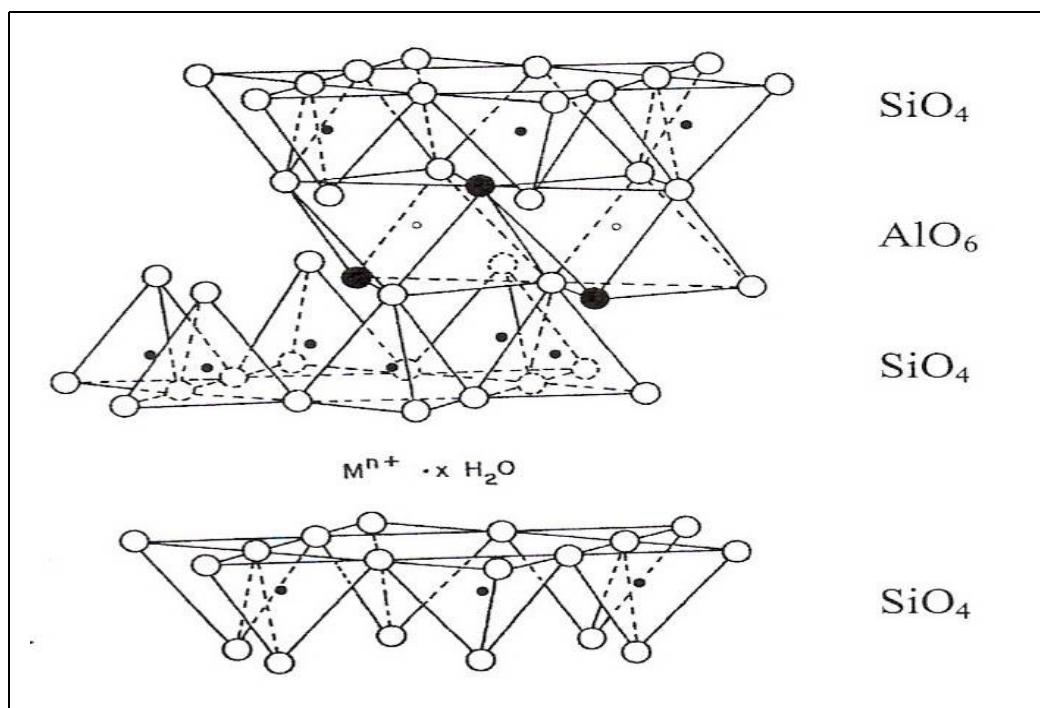


Figura 8. Estrutura da argila (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2000)

A maioria das argilas ácidas disponíveis comercialmente tem sua estrutura cristalina parcialmente destruída e possuem área específica e porosidade maiores do que suas precursoras, modificações essas associadas à ruptura da estrutura lamelar (VACCARI, 1999). A Figura 9 apresenta a forma ideal de uma argila montmorilonita.

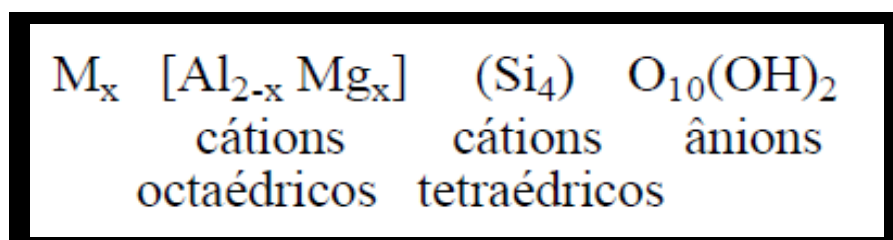


Figura 9. Fórmula ideal das argilas ácidas (VACCARI, 1999)

Alguns pesquisadores têm realizado a aplicação de argilas no processo de reações de produção de biodiesel e seus subprodutos. REZENDE (2006) estudou o uso de argilas

naturais brasileiras como catalisador heterogêneo para promover a reação de esterificação de ácidos graxos bem como a transesterificação de óleos vegetais. Na esterificação foi alcançada conversão de 98,6% após 4 horas de reação empregando razão molar ácido esteárico:metanol de 1:1,5, 50% (m/m) de catalisador a 100°C. Na transesterificação foi alcançada conversão de 97,3% após 1 hora de reação empregando razão molar óleo:metanol de 1:9, 20% (m/m) de catalisador a 80°C.

KANSEDO; LEE e BHATIA (2009) estudaram a aplicação da argila montmorilonita KSF na produção de ésteres metílicos do óleo de palma via catálise heterogênea. Verificaram que o rendimento em metil ésteres poderia chegar a 79,6% utilizando as condições de reação: temperatura de 190°C, tempo de reação de 3 horas, razão molar óleo:metanol de 1:8 e 3% (m/m) de catalisador.

3.5.3. Resinas

Resinas são substâncias sólidas sintetizadas, de natureza complexa, com alto peso molecular, chamadas de polímeros. As resinas são insolúveis em água e em solventes orgânicos e têm grande capacidade de troca iônica. Uma resina trocadora catiônica muito usada é a obtida pela co-polimerização do estireno com pequena proporção de divinilbenzeno, seguida pela sulfonação. Esta é a fórmula de uma resina trocadora catiônica típica, que contém um esqueleto polimérico, que se mantém rígido graças a ligações cruzadas (reticulações) entre uma cadeia do polímero e suas vizinhas (JEFFERY *et al.*, 1992).

Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do co-polímero de estireno/divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A estrutura porosa dos co-polímeros é produzida com adição de diluentes inertes à mistura monomérica, que ao serem removidos, após o término da polimerização, liberam os

poros. As características morfológicas dessas resinas (volume total de poros, distribuição de tamanhos de poro e área específica) dependem do tipo e quantidade dos diluentes, bem como, do grau de ligações cruzadas. Consequentemente, a morfologia desses materiais pode variar desde estruturas tipo gel até macroporosas. A funcionalização é produzida em uma segunda etapa, por sulfonação do co-polímero. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura. As resinas trocadoras de cátions, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores com essas resinas, além da possibilidade de serem utilizadas tanto em meio aquoso como em meio orgânico (COUTINHO *et al.*, 2003).

Atualmente, existem vários tipos de resinas sintetizadas, como por exemplo, as resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), desenvolvidas pela Rohm & Haas Co., que aplica uma outra técnica de polimerização formando uma resina trocadora de íons reticulada com uma estrutura macroporosa. A introdução destas resinas macrorreticuladas ampliou o campo de aplicação de resinas sendo apropriado também como catalisador heterogêneo (JEFFERY *et al.*, 1992).

Recentemente foram realizados alguns trabalhos sobre a utilização de resinas trocadoras de íons em processos industriais, como na aplicação de catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. LOPEZ *et al.* (2005) aplicaram diferentes catalisadores heterogêneos e homogêneos para a produção de ésteres metílicos de óleos vegetais e gorduras. As reações foram realizadas a 60°C. Os autores observaram que os catalisadores heterogêneos podem ser usados como substitutos aos catalisadores líquidos.

3.6. Planejamento de Experimentos

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS., 2002).

Com o planejamento experimental se reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, diminuindo tempo e custo final do experimento. As variáveis envolvidas no processo em estudo são analisadas simultaneamente, assim, pode-se verificar e quantificar interações entre dois fatores, além de cada variável independentemente. Além disso, pode-se otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo, maximizando, assim, variáveis como rendimento e produtividade, entre outras, tanto individual como simultaneamente. Permite, também, calcular e avaliar o erro experimental, para poder especificar o nível de confiança estatística com o qual poder-se-á estimar a reprodutibilidade do resultado desejado (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-las usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e reagentes utilizados no decorrer dos experimentos realizados, bem como a metodologia experimental aplicada no trabalho.

4.1. Materiais

Como catalisadores para a reação de esterificação foram utilizadas as argilas comerciais K-10 e KSF, a resina Amberlyst 15 e a zeólita NaY. Como reagentes foram utilizados a glicerina P.A. (PM= 92,09g/mol – Ind. Nuclear) e o ácido oléico (PM= 282,46g/mol – Sigma Aldrich), com pureza de 99%. Para análise de monoésteres foram utilizados n-heptano P.A. (PM= 100,20 – Ind. Nuclear) e como derivatizante o N-metil-N-trimetilsililfluoroacetamida (MSTFA) – Sigma/Aldrich).

4.2. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores empregados foram caracterizados por diversas técnicas complementares, tais como: Difração de raios – X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão de raios – X por dispersão de energia (EDX) e análise textural por adsorção de nitrogênio.

4.2.1. Difração de Raios – X (DRX)

A difração de raios – X baseia-se do efeito nos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \cdot \sin\theta$$

O difratômetro de raios – X utilizado foi um DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens), com filtro de Ni utilizando radiação $Cu-k\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios – X; Instituto de Geociência da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Emissão de Raios – X por Dispersão de Energia (EDX)

As análises de MEV e EDX foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 e Shimadzuk, modelo SSZ 550, ambos operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro, realizadas no Laboratório Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.3. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

A área superficial e o volume de poros foram calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K usando um aparelho Quantachrome modelo Autosorb 1MP, de amostras degasadas a 300°C por 8 horas, realizadas no Laboratório de Química da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI)– Campus de Erechim.

4.3. Procedimento das Reações

Na etapa de screening a glicerina, o ácido oléico e os catalisadores foram usados conforme recebidos, sem submetê-los a nenhum tratamento. A reação, livre de solvente, foi conduzida sob agitação por 12 horas na temperatura de 90°C, a aproximadamente 750 rpm, com uma razão molar 1:6 (glicerina/ácido oléico) em um reator tipo autoclave de aço inoxidável (Parr 4843) com 50 mL de capacidade e equipado com um agitador mecânico, um sistema de controle de temperatura e um indicador de pressão, conforme apresentado na Figura 10. As reações, novamente livre de solvente, também foram conduzidas sob agitação por 24 horas na temperatura de 90°C, sob agitação constante, com uma razão molar 1:6 (glicerina/ácido oleico) em um sistema de reator com refluxo, conforme apresentado na Figura 11. Quantidades pré-definidas de ácido oléico, glicerina e catalisador eram adicionados ao reator Parr e ao reator com refluxo a temperatura ambiente. Depois do tempo estipulado de reação, o meio reacional foi resfriado e o catalisador retirado por filtração. A mistura foi centrifugada para separação dos ésteres e da glicerina. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa conforme apresentado no item 4.4.



Figura 10. Sistema reacional (reator Parr)



Figura 11. Sistema reacional (reator com refluxo)

A partir dos resultados do *screening* que avaliaram o desempenho dos diferentes tipos de catalisadores na conversão de ésteres, foram selecionados dois catalisadores que apresentaram o maior rendimento (argilas K-10 e KSF). Com os catalisadores selecionados foi realizada uma análise do efeito da temperatura, da razão molar e quantidade do catalisador no rendimento da reação, utilizando a técnica de planejamento de experimentos. Este estudo foi realizado considerando três variáveis independentes: razão molar glicerina/ácido oléico, teor de catalisador e temperatura. Os testes foram conduzidos no sistema de reator com refluxo, sob agitação constante, por 24 horas conforme apresentado na Figura 11. As amostras foram analisadas conforme método descrito no item 4.4.

As condições reacionais foram definidas com base em trabalhos disponíveis na literatura, principalmente os desenvolvidos por Mota, Silva e Gonçalves (2009). O tempo de reação foi definido em função de sistemas heterogêneos possuírem cinética mais lenta. Os níveis de variação e os valores das variáveis independentes utilizadas são apresentados na Tabela 1.

No planejamento experimental com 3 variáveis, os oito primeiros ensaios referem-se ao planejamento fatorial completo 2^3 , com níveis -1 e +1, cuja função é fornecer os parâmetros lineares (L) do modelo de regressão. Os últimos três ensaios (nível 0) são uma triplicata no ponto central, cujo objetivo é avaliar o erro experimental (padrão) do planejamento.

Tabela 1. Variáveis estudadas e níveis avaliados no planejamento de experimentos

Temperatura (°C)	Razão Molar (glicerina/ác. oleico)	Concentração de catalisa- dor (m/m) %
-1 (60)	-1 (1:3)	-1 (1%)
+1 (100)	-1 (1:3)	-1 (1%)
-1 (60)	+1 (1:9)	-1 (1%)
+1 (100)	+1 (1:9)	-1 (1%)
-1 (60)	-1 (1:3)	+1 (10%)
+1 (100)	-1 (1:3)	+1 (10%)
-1 (60)	+1 (1:9)	+1 (10%)
+1 (100)	+1 (1:9)	+1 (10%)
0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)
0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)
0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)

4.4. Análise Cromatográfica

4.4.1. Preparo das Amostras

Após o tempo de reação estipulado, a amostra foi filtrada para separação do catalisador. Posteriormente, transferiu-se a um tubo de centrífuga e centrifugou-se a 3000rpm durante 20 minutos para separação da glicerina, utilizando-se também 5g de sulfato de sódio anidro para retirada da água da amostra (secagem). Transferiu-se a camada orgânica superior com uma pipeta de Pasteur a um frasco para posterior análise instrumental.

4.4.2. Método Analítico

Preparação das amostras: inicialmente pesou-se aproximadamente 60mg de amostra homogeneizada em balão volumétrico de 10mL. Adicionou-se 60µL do derivatizante N-metil-N-trimetilsililfluoroacetamida (MSTFA), agitando-se a solução à temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume a 10mL com n-heptano. As soluções foram transferidas para os frascos de 1,5mL para análise no cromatógrafo.

As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso (GC), Shimadzu 2010, (Figura 12), com injetor automático e *on-column* e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar DB-5, de 30m x 0,25mm x 0,1µm. As condições de operação foram padronizadas, sendo a programação de temperatura da coluna: 50°C a uma taxa de 15°C/min até 180°C. A temperatura do detector era 380°C, pressão do gás de arraste (hidrogênio) de 80 kPa e o volume injetado foi de 1µL. As amostras foram injetadas em duplicata.

No cromatograma obtido, as áreas entre 10,5 a 12,5 minutos correspondem a região de ácidos graxos, de 15 a 19 minutos correspondem a região de monoésteres (de importância ao presente estudo), de 23 a 28 minutos corresponde à região de diésteres e de 31 a 34 minutos corresponde à região de triésteres.



Figura 12. Fotografia do cromatógrafo gasoso

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores empregados foram duas argilas comerciais denominadas K-10 e KSF, a zeólita NaY comercial CBV100 e a resina Amberlyst 15.

5.1.1 Montmorillonitas Comerciais (KSF e K-10)

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X das argilas comerciais montmorillonita KSF e K-10. Estas argilas comerciais são obtidas por diferentes tratamentos. A argila KSF é obtida por um tratamento com ácido sulfúrico à temperatura ambiente, que normalmente resulta numa simples troca iônica dos cátions Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} por prótons. Este processo resulta em uma pequena extração de Al, Mg e Fe da estrutura da montmorillonita. A argila K-10 é obtida por um processo similar ao da KSF, empregando altas temperaturas, o que ocasiona, além dos efeitos mencionados anteriormente, uma destruição parcial da estrutura da argila (CSERI *et al.*, 1995).

O difratograma de raios - X da argila K-10 (Figura 12) apresenta uma larga reflexão a $2\theta = 6^\circ$ ($d=14,7\text{\AA}$), indicando a presença de um argilomineral do grupo da esmectita. Pode-se observar também reflexões a $2\theta = 9^\circ$ ($d=10,0\text{\AA}$) e $2\theta = 18^\circ$ ($d=4,9\text{\AA}$), sugerindo a presença de mica. A argila KSF apresentou também uma reflexão a $2\theta = 6^\circ$ ($d=14,7\text{\AA}$), equivalente ao grupo da esmectita. Ambas as argilas apresentaram uma reflexão em $2\theta = 27,4^\circ$ ($d=3,25\text{\AA}$), indicando a presença de quartzo.

Os difratogramas dos materiais KSF e K-10 possuem as reflexões referentes ao grupo da esmectita (montmorillonita) menos evidenciados do que os obtidos em difratogramas de argilas naturais, isso é um indício de que o tratamento ácido para a obtenção destes materiais provoca uma destruição parcial da estrutura.

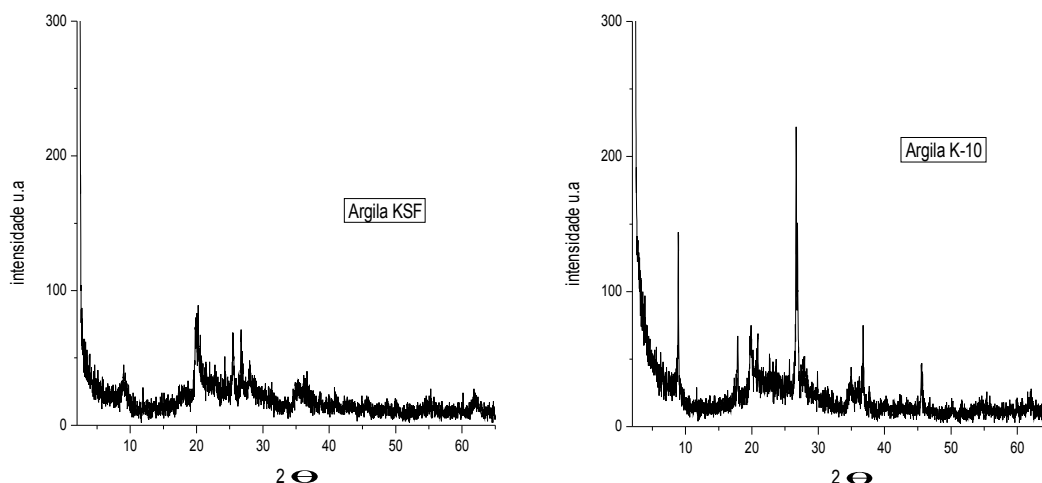


Figura 13. Difratoograma de raios - X das argilas comerciais KSF e K-10

A Tabela 2 apresenta as áreas superficiais das montmorillonitas KSF e K-10. As argilas KSF e K-10 apresentaram tamanhos de poros de 26,6 e 30,9 Å, respectivamente. A partir dos dados apresentados percebe-se que a argila comercial K-10 possui uma área superficial muito superior a da argila KSF. Isto é mais um indicativo de que o tratamento ácido sofrido pela K-10 é mais rigoroso, ocasionando destruição da estrutura e desorganização da mesma, provocando, desta forma, um aumento da área superficial.

Tabela 2. Área superficial específica das argilas comerciais KSF e K-10.

Amostras	Área (m ² /g)
K-10	224,5
KSF	12,4

As Figuras 14 e 15 mostram a morfologia das argilas KSF e K-10 comerciais. Observa-se que são materiais lamelares, morfologias típicas de argilas montmorillonitas.

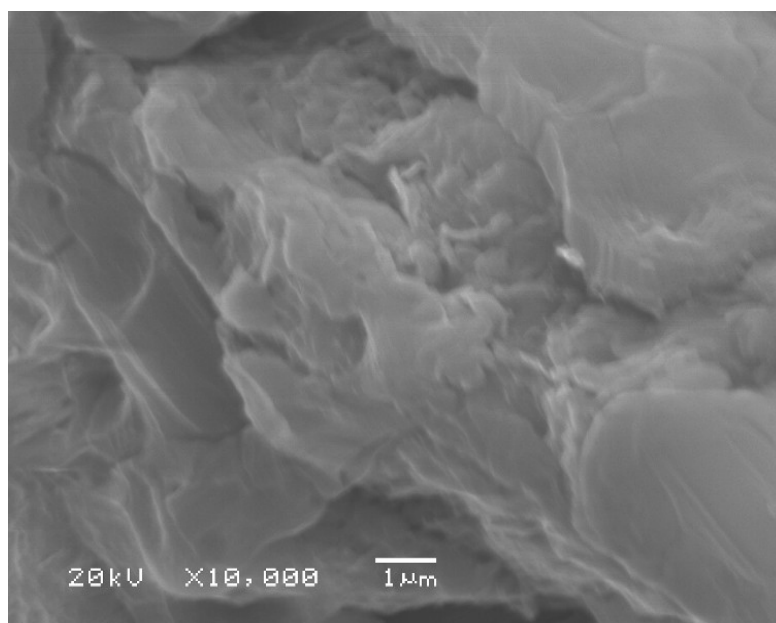


Figura 14. Fotomicrografia da argila KSF

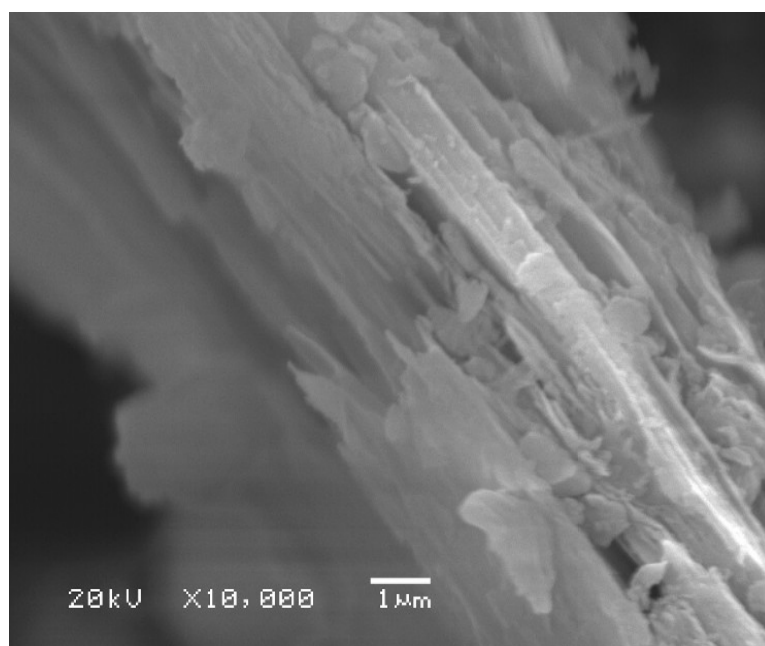


Figura 15. Fotomicrografia da argila K-10

5.1.2. Zeólita NaY

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios - X da zeólita NaY. Observa-se

um difratograma típico da estrutura faujasita. O material é altamente cristalino. Este material apresenta uma área específica de $678 \text{ m}^2/\text{g}$, e poros de diâmetros de $7,4 \text{ \AA}$.

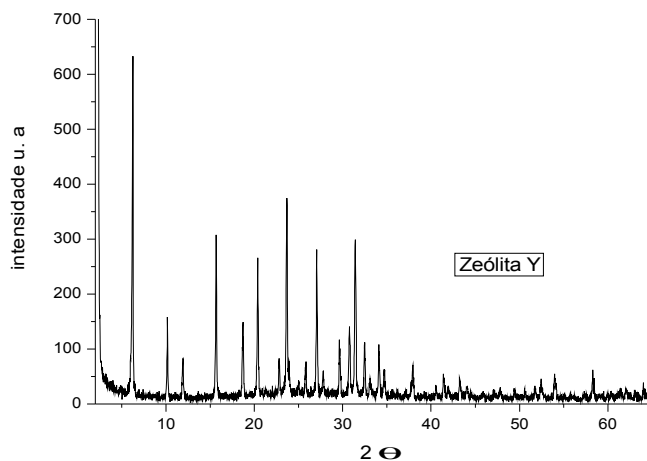


Figura 16. Difratograma de raios-X da zeólita NaY

A Figura 17 mostra a morfologia da zeólita NaY comercial pura. Observam-se cristais de tamanhos uniformes menores que $1 \mu\text{m}$.

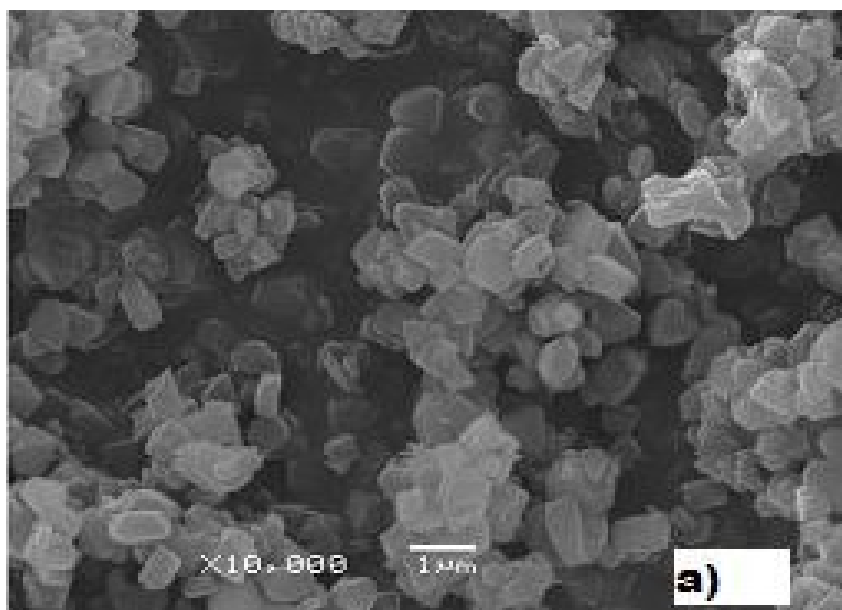


Figura 17. Fotomicrografia da zeólita NaY

5.1.3. Resina Amberlyst 15

A resina estudada apresentou uma área específica de $44 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de poros de $53,7\text{\AA}$.

A Figura 18 apresenta a micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do interior da pérola da resina Amberlyst 15. A resina Amberlyst-15 apresentou morfologia específica das resinas de sua categoria, com microesferas de tamanhos uniformes, que geram grandes quantidades de poros. Observa-se nitidamente que a resina Amberlist 15 apresenta uma estrutura compacta e porosa.

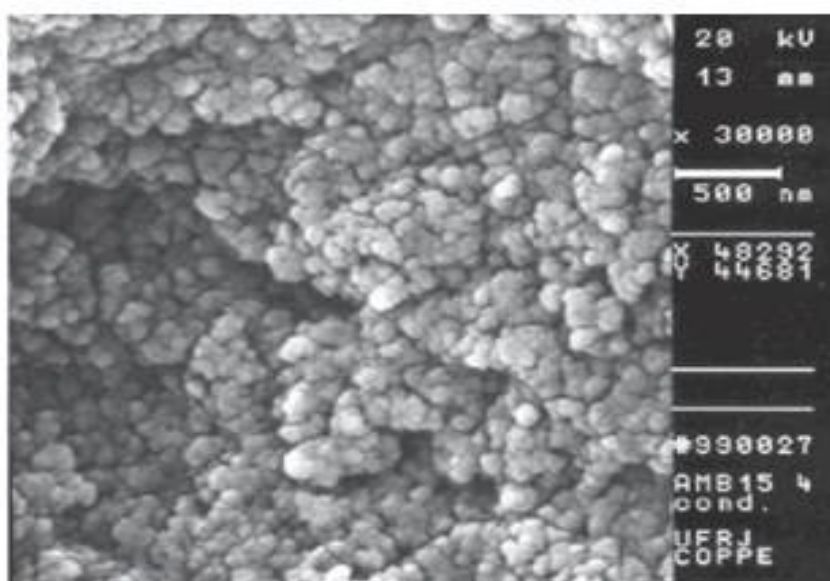


Figura 18. Fotomicrografia da resina Amberlyst 15

5.2. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em dois sistemas, um com reator Parr e outro em reator com refluxo, conforme descrito no item 4. Inicialmente apresentam-se os

resultados obtidos no sistema com reator, onde as reações foram realizadas a 90°C por 12h sob agitação de 750 rpm. (sob pressão autógena).

A Figura 19 apresenta um cromatograma típico obtido da análise das reações. A Tabela 3 apresenta os compostos obtidos na reação. Observa-se que os compostos obtidos são monoésteres, diésteres e ácidos graxos. Para comparar a conversão dos catalisadores se calculou a área total de monoésteres obtidos.

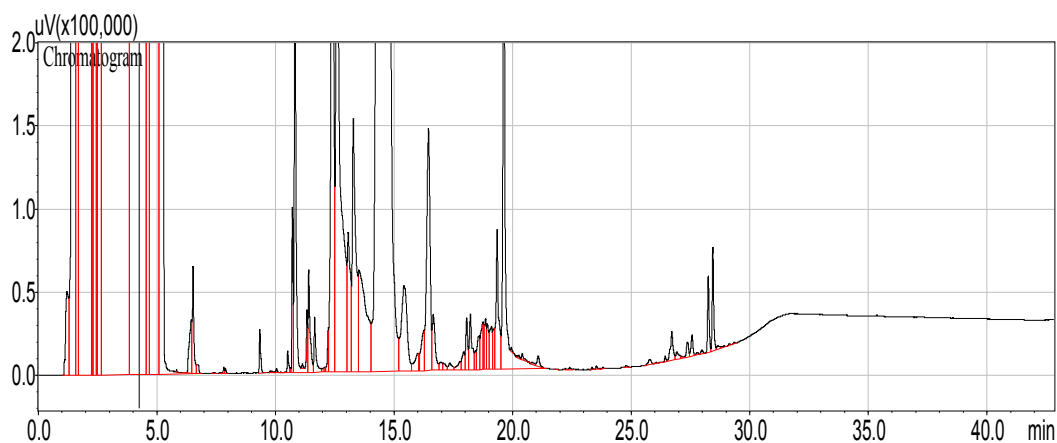


Figura 19. Cromatograma obtido da reação empregado K-10 no sistema de reator Parr

Tabela 3. Componentes obtidos na reação com K-10 em reator Parr

Tempos de Retenção	Área da Amostra	Componente
10,522 a 12,399	6963456	Ácidos Graxos
15,423 a 19,950	99822844	Monoésteres
23,359 a 28,927	851888	Diésteres

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para os diferentes catalisadores. Observa-se que todos apresentaram conversão de monoésteres e que as atividades são similares. A argila K-10 apresenta uma atividade superior à argila KSF, provavelmente devido

à sua maior área superficial. A argila KSF também apresentou um desvio maior nos seus resultados, provavelmente por possuir uma menor acessibilidade.

Tabela 4. Monoésteres totais (%) produzidos na reação no reator Parr.

Amostra	NaY	Amberlyst 15	K-10	KSF
% Monoéster	51,5 ± 1,5	54,3 ± 2,0	57,7 ± 2,0	43,1 ± 7,7

Estes catalisadores foram empregados na mesma reação no sistema reator com refluxo a 90°C e sob agitação, entretanto o tempo reacional foi de 24 horas e a pressão atmosférica.

A Figura 20 apresenta o cromatograma obtido para a reação empregando o catalisador K-10, ao comparar este cromatograma com o apresentado na Figura 17, observa-se que são obtidos os mesmos produtos na reação, indicando que o sistema reacional não influi no mecanismo da reação.

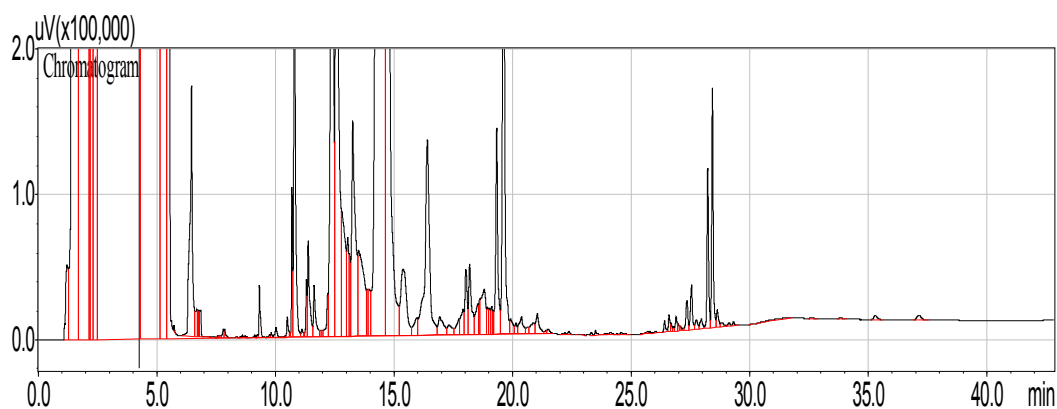


Figura 20. Cromatograma obtido da reação empregado K-10 no sistema com refluxo

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para a reação empregando o sistema com refluxo, observa-se que todos os materiais apresentaram atividade catalítica, embora um pouco inferiores às obtidas com o sistema de reator Parr, mesmo a reação sendo conduzida em tempos maiores (24h). Isto mostra que a pressão autógena criada no sistema em reator Parr promove uma maior conversão aos produtos. Os resultados de atividades não seguiram a tendência apresentada na Tabela 4, um dos motivos verificados é a presença de um maior volume de água na amostra, afetando o rendimento dos produtos, já que a transesterificação é reversível e em tempos maiores ocorre uma formação de água maior. O equilíbrio poderia ser deslocado realizando a remoção desta água durante a reação, através do uso de peneiras moleculares ou solvente, o que não foi empregado nesse estudo. Outra explicação coerente é o aumento do tempo da reação, pois alguns trabalhos já apresentados nos remetem que aumentando o tempo da reação ocorre a formação gradativa dos produtos di e triésteres, diminuindo assim os monoésteres da reação.

Tabela 5. Monoésteres totais (%) produzidos na reação no sistema de reator com refluxo.

Amostra	NaY	Amberlyst 15	K-10	KSF
% Monoéster	36,3 ± 6,5	44,6 ± 1,0	42,2 ± 1,5	45,3 ± 0,2

As duas argilas foram selecionadas para fazer um estudo adicional variando alguns parâmetros reacionais. As argilas foram escolhidas por que apresentaram maior atividade catalítica (K-10 no sistema em reator e a KSF no sistema em refluxo) e por que são materiais acessíveis e de baixo custo.

Os parâmetros estudados foram temperatura (60, 80 e 100°C), razão molar glicerina e ácido oleico (1:3, 1:6 e 1:9) e quantidade de catalisador (1; 5,5 e 10%) e conduzidos no sistema a refluxo no tempo de 24 horas.

A razão molar estudada foi com intuito de verificar a formação específica de monoésteres, que conforme estudos realizados por Mota, Silva e Gonçalves (2009) em proporções molares acima de 2, os monoésteres podem ser obtidos em altos rendimentos, e isentos de contaminação de diésteres.

Em temperaturas menores de 80°C não ocorre uma atividade significativa de monoésteres na reação, porém em temperatura mais drásticas, acima de 90°C, Mota, Silva e Gonçalves (2009), investigando a acetilação da glicerina catalisada por diferentes sólidos ácidos, principalmente utilizando a resina Amberlist 15, obtiveram valores significantes de conversão, na faixa de 97%.

No que tange à variação do teor de catalisador empregado na reação ora estudada, tentou-se avaliar a influência do mesmo, pois nenhum estudo prévio avaliou a variação do teor de catalisador em reação de esterificação.

O tempo de 24 horas e em sistema de refluxo foram escolhidos para estudo mais aprofundado, pois se verificou no screening realizado anteriormente um maior potencial para estudos, devido à escassez de dados na literatura.

5.3. Efeito das Variáveis de Reação sobre a Conversão

A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento, bem como a conversão em monoésteres para os catalisadores KSF e K-10. Observa-se que as maiores conversões foram obtidas no ensaio 5, realizado nos menores níveis de temperatura (60°C) e razão molar (1:3). Possivelmente maior quantidade de ácido oleico pode aumentar a viscosidade do sistema prejudicando as conversões.

A partir dos dados apresentados na Tabela 6 e com auxílio do software Statística 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA) foi analisado o efeito de cada parâmetro na produção de monoésteres.

Tabela 6. Valores reais e codificados, e respectivas respostas em termos do teor de monoésteres utilizando as argilas KSF e K-10

Ensaio	Temp. (°C)	Razão Molar (glicerina/ác. oléico)	Concentração de ca- talisador (m/m) %	Teor de monoésteres (KSF)	Teor de monoésteres (K-10)
1	-1 (60)	-1 (1:3)	-1 (1%)	60,8	55,5
2	+1 (100)	-1 (1:3)	-1 (1%)	45,0	54,1
3	-1 (60)	+1 (1:9)	-1 (1%)	44,4	42,3
4	+1 (100)	+1 (1:9)	-1 (1%)	40,2	37,2
5	-1 (60)	-1 (1:3)	+1 (10%)	76,1	70,8
6	+1 (100)	-1 (1:3)	+1 (10%)	59,5	58,5
7	-1 (60)	+1 (1:9)	+1 (10%)	52,2	53,5
8	+1 (100)	+1 (1:9)	+1 (10%)	50,3	46,3
9	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	56,2	51,9
10	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	61,4	52,3
11	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	57,8	48,8

A análise estatística dos dados de conversões utilizando o catalisador KSF (Tabela 7) permitiu a validação de um modelo empírico para a conversão em função dos parâmetros analisados. O modelo codificado é apresentado na Eq. 1. Observa-se que todos os parâmetros avaliados, com a exceção das interações entre estes, foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). O coeficiente de determinação obtido (0,96) e o $F_{\text{calculado}}$ sendo 1,5 vez maior que o F_{tabelado} permitiram a validação do modelo com 95% de confiança. Com os modelos validados foi possível construir as curvas de contorno apresentadas na Figura 21.

$$\text{Conversão}_{KSF} = 54,9 - 4,81T - 6,79RM + 5,96CC$$

Eq. 1

Onde: T= temperatura, RM= razão molar glicerina/ác.oléico, CC=concentração de catalisador

Tabela 7. ANOVA para a conversão em monoéster utilizando a argila KSF

	Soma dos Qua-	Graus de Li-	Quadrados Mé-	F_{calculado}
	drados	berdade	dios	
Regressão	942,45	6	157,08	9,17
Resíduo	68,49	4	17,12	
Total	1010,94	10		
F _{tab,6,4,95%} = 6,16 R ² = 0,96				

Observa-se na Figura 21 que a conversão aumenta com a diminuição da temperatura e da razão molar glicerina/ácido oléico e com o aumento da concentração de catalisador. A partir das curvas de contorno apresentadas fica evidente que para a argila KSF as melhores condições de reação são utilizando temperaturas próximas a 60°C, teor de catalisador de 10% e razão molar (glicerina/ácido oléico) de 1:3. Estes resultados podem estar relacionados ao fato que um aumento na quantidade de ácido oléico e da temperatura podem estar levando uma maior formação de água e consequentemente à maiores conversões de diésteres, diminuindo assim a conversão de monoésteres.

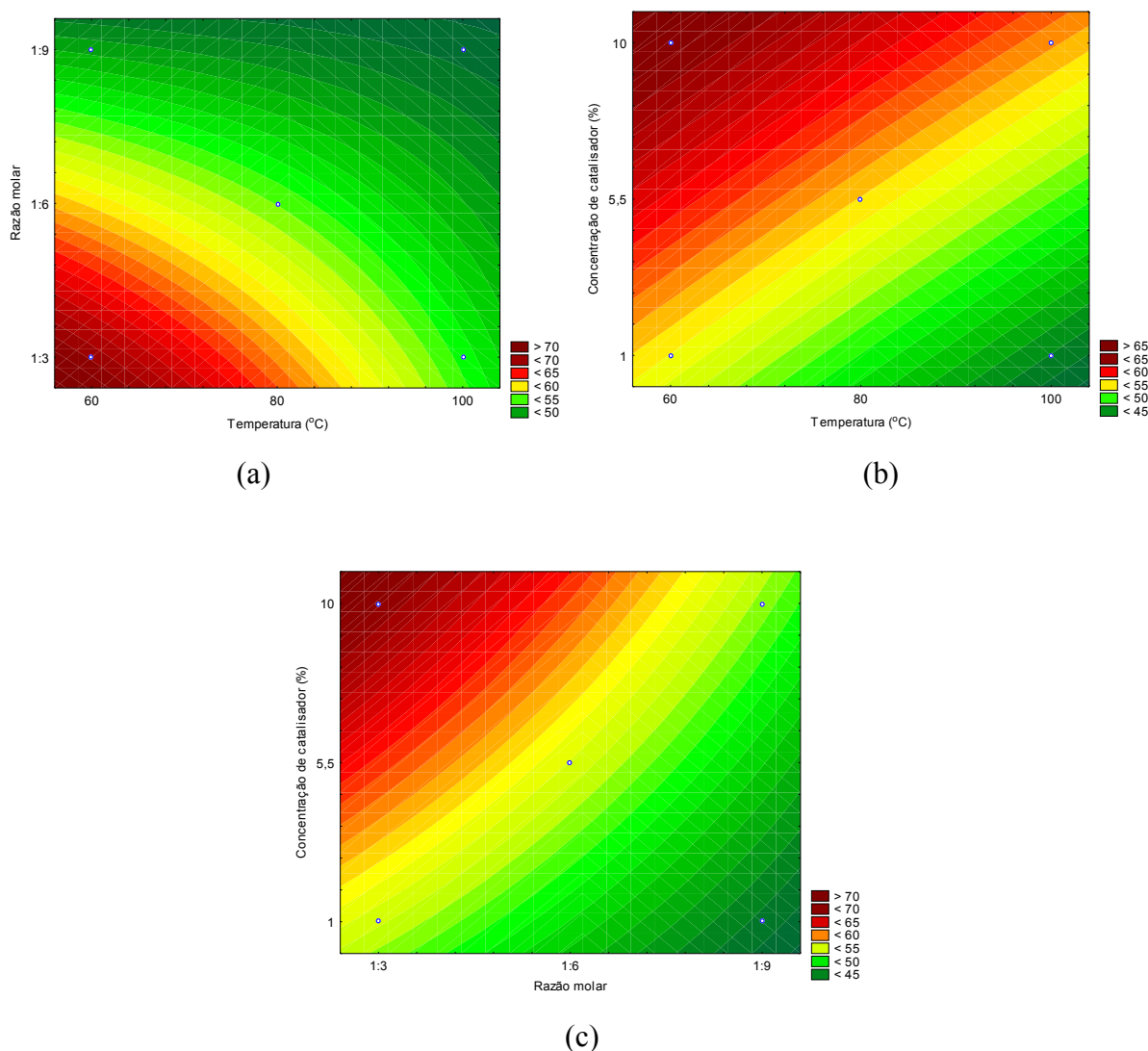


Figura 21. Curvas de contorno para o rendimento de monoésteres utilizando catalisador KSF, (a) temperatura versus razão molar; (b) temperatura versus concentração de catalisador (KSF); (c) razão molar versus concentração de catalisador (KSF)

A análise estatística dos dados de conversões utilizando o catalisador K-10 (Tabela 8) permitiu a validação de um modelo empírico para a conversão em função dos parâmetros analisados. O modelo codificado é apresentado na Eq. 2. Observa-se que, assim como para os resultados com a argila KSF, todos os parâmetros avaliados, com a exceção das interações entre estes, foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). O coeficiente de

determinação obtido (0,98) e o $F_{\text{calculado}}$ sendo 3,9 vezes maior que o F_{tabelado} permitiram a validação do modelo com 95% de confiança. Com os modelos validados foi possível construir as curvas de contorno apresentadas na Figura 22.

$$\text{ConversãoK10} = 51,9 - 3,25T - 7,44RM + 5,01CC \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: T= temperatura, RM= razão molar glicerina/ác.oléico, CC=concentração de catalisador

Tabela 8. ANOVA para a conversão em monoéster utilizando a argila K-10

	Soma dos Qua-	Graus de Li-	Quadrados Mé-	F_{calculado}
	drados	berdade	dios	
Regressão	749,87	6	124,98	23,8
Resíduo	21,01	4	5,25	
Total	770,88	10		
$F_{\text{tab},6,4,95\%} = 6,16 \quad R^2 = 0,98$				

De acordo com o apresentado na Figura 22 percebe-se que numa faixa de temperatura entre 60 a 80°C, razão molar (glicerina/ácido oléico) 1:3 e maior concentração de catalisador apresentam-se os melhores resultados de rendimento.

Entre os dois catalisadores selecionados para otimizar as condições reacionais, a argila KSF foi a que apresentou um melhor resultado em função da resposta de teor de monoésteres, obtendo um rendimento em torno de 76%, enquanto a argila K-10 obteve um teor de monoésteres em torno de 70%.

Obtidos os valores neste estudo, comparou-se em termos de rendimento de monoésteres com valores apresentados na literatura, onde podemos citar principalmente Mota, Silva e Gonçalves (2009), que obtiveram na esterificação de glicerol/ácido oléico utilizando a resina Amberlyst 31 como catalisador uma conversão de 54% e seletividade de 90% de monoglicerídeos. Também utilizaram a zeólita beta com glicerol/ácido láurico, obtendo uma con-

versão de 65% de monoglicerídeos e para a zeólita Y uma conversão de 80%, porém estes dados foram obtidos para uma reação com razão molar glicerol/ácido de 1/1.

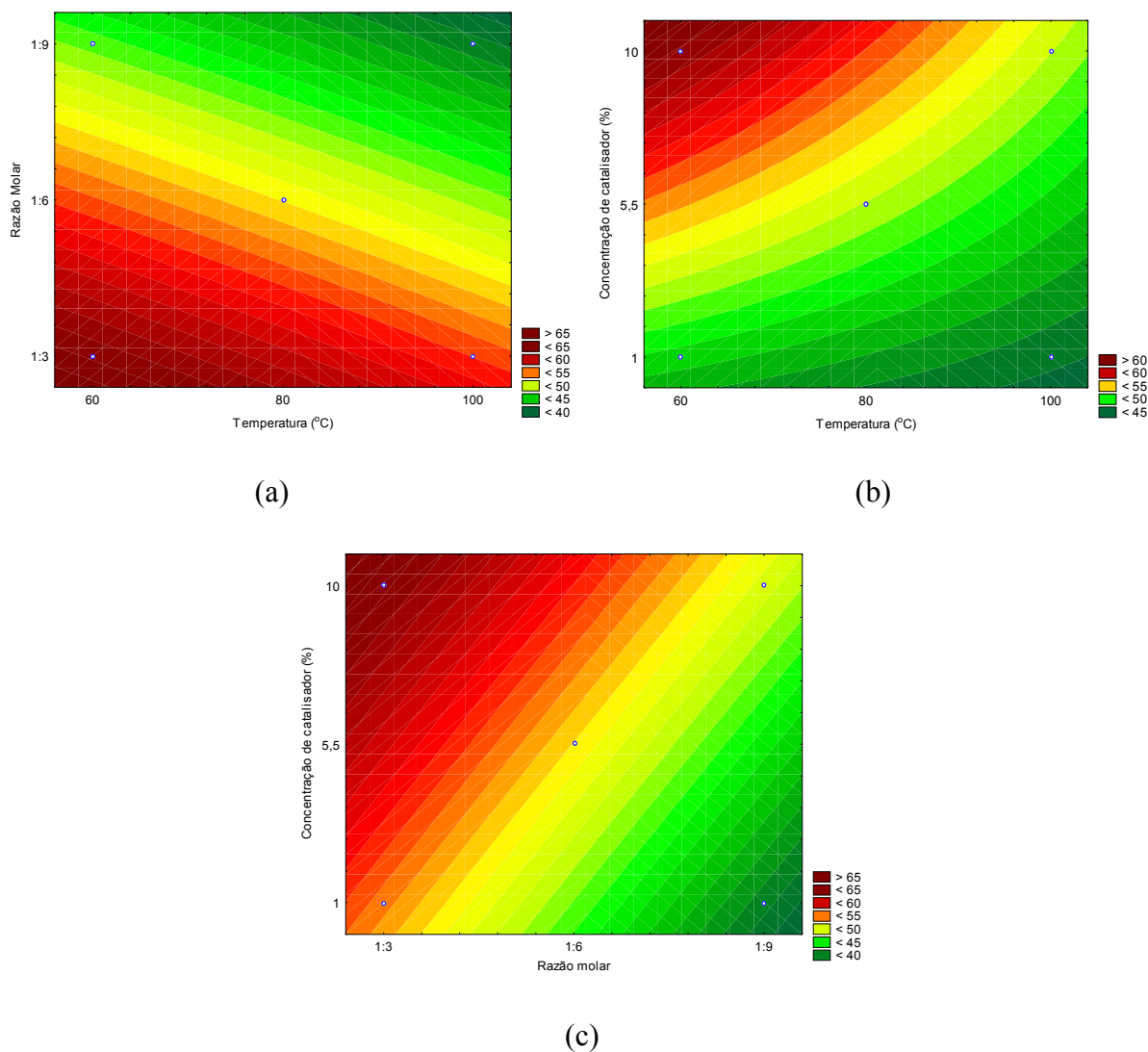


Figura 22. Curvas de contorno para o rendimento de monoésteres utilizando catalisador K-10: (a) temperatura versus razão molar; (b) temperatura versus concentração de catalisador (K-10); (c) razão molar versus concentração de catalisador (K-10).

Em outro estudo, Pouilloux *et al.* (1999) avaliaram a reação do glicerol com ácidos graxos na presença de resinas de troca iônica para a preparação de monoglicerídeos, sendo que realizando uma comparação entre diferentes resinas na esterificação do glicerol

com ácido oléico obtiveram para uma conversão de aproximadamente 36% do ácido uma seletividade de 86% de monoglicerídeos, em temperaturas de 55°C por 4 horas de reação empregando a resina K-1481, e 68% de conversão do ácido com uma seletividade de 80% de mono a 90°C por 24 horas de reação empregando a resina Amberlyst 31.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a utilização de catalisadores heterogêneos na produção de gliceril oleato a partir da glicerina, um subproduto do biodiesel.

Dos catalisadores testados (resinas, argilas, zeólitas), nas condições avaliadas inicialmente: razão molar 1:6, temperatura 90°C, teor de catalisador 5% (m/m) em 12 e 24 horas, em procedimentos realizados em reator Parr e em reator com refluxo, as argilas K-10 e KSF foram a que apresentaram maior produção de monoésteres, e que também foram selecionadas estas por seu baixo custo e disponibilidade no mercado.

Utilizando planejamento de experimentos pode-se maximizar a conversão para a argila KSF em aproximadamente 76% e para a argila K-10 em aproximadamente 70% utilizando uma razão glicerina/ácido oleico de 1:3, temperatura 60°C e 10% de catalisador.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que ambos os catalisadores têm potencial para a produção de monoésteres. Entretanto, para sua aplicação em escala industrial, são necessários maiores estudos devido aos valores de conversão.

7. SUGESTÕES

Dando continuidade ao trabalho apresentado, sugerem-se alguns estudos:

- a) estudar a cinética da reação;
- b) aplicar os resultados obtidos em uma coluna de destilação recheada com os catalisadores estudados;
- c) estudar a viabilidade técnica-econômica da aplicação industrial para produção de emulsificantes a partir de subproduto do biodiesel;
- d) estudar o número de ciclos de reutilização dos catalisadores;
- e) estudar procedimentos de regeneração dos catalisadores para garantir sua reutilização;
- f) utilizar outros reagentes e catalisadores;
- g) analisar o glicerol e outros produtos;
- h) conduzir as reações em ultrassom.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, L. A. V. **Factores Directores de Estructura en La Sintesis de Zeolitas en Medio Fluoruro. Nuevas Zeolitas.** Tesis Doctoral – Valencia – Espanã, 1998.

ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em www.anp.gov.br, acessado em março de 2010.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; CARONE, M.; COLONNA, T.; FRAGALE, C. **Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO₂ extraction and thermochemical liquefaction.** Environ. Chem. Lett. 3, 2005, 136–139.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; FELIPE, M. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** Escola de Engenharia de Lorena – EEL/UP, 2007.

BAILEY, A. E.; HUI, Y.H. **Bailey's industrial oil and fat products.** 5th ed. New York: John Wiley, 2005. V. 5, 275-308p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos.** Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na industria. 2^a. Ed. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; S. JEBARAJ. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v 9, p 1628–1634, 2009.

BONNARDEAUX, J. **Glycerin Overview.** Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia, 2006.

CAROLLO, A. R. H. **Influência do ácido oléico como promotor de adsorção cutânea para o ácido 5-aminolevulínico na terapia fotodinâmica do câncer de pele: estudos in vitro e in vivo em modelo animal,** 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; APONTE, M. L.; BARBOSA, C. C. R.; COSTA, V. G., LACHTER, E. R. & TABAK, D. **Polímeros.** Ciência e Tecnologia, v 13, p 146, 2003.

CSEKI, T.; BÉKASSY, S.; FIGUERAS, F.; CSEKI, E.; MENORVAL, L.; DUTARTRE, R. **Characterization of clay-based K catalysts and their application in Friedel-Crafts alkylation of aromatics.** Appl. Catal. A: General 1995, 132, 141.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das rochas**. Uma introdução. 2ª edição. Editora Fundação Calouste Gulbenkian. 727 p., 2000.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**, Química Nova, 2005, 28(1), 19.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Analytical Methods**. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Departamento de Eficiência de energia e Energia Renovável. Battelle. 100 p, 2004.

GELOSA, D.; RAMAIOLI, M.; VALENTE, G., **Chromatografic reactors: esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins**, Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42, 6536.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 1ª Ed., Editorial Innovacion Tecnologica, Caracas, 1990.

GIANNETO, G. P., MONTES, A. R., RODRIGUEZ, G. F. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Venezuela, Edit. Ediciones Innovación Tecnológica, 2ª ed., 2000.

HAAS, M. J.; MCALLON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. **A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs**. Bioresoure Technology. v 97, p 671-678, 2006.

HILL, K. **Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials**. Pure and Applied Chemistry. v 72, p 1255-1264, 2000.

HOFMANN, P., **Manufacture of carboxylic acid alkyl ester, especially fatty alkyl esters, and their use as diesel fuels**, Ger. Offen., 1986, 26 pp.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. Vogel **Análise Química Quantitativa**. 5ª edição. Editora LTC. 712 p., 1992.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. **Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification**. Biomass and Bioenergy. n 33, p 271-276, 2009.

KIRK, R.E.; OTHEMER, D.F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th ed., 1947. v. 12, 681-693 p.

KLEPÁCOVA, K.; MAVREC, D.; BAJUS, M., **terc-Butylation of glycerol catalysed by ionexchange resins**, M. Bajus, Apllied catalysis, 2005, y 294, p 141.

KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. **Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine.** Vibrational Spectroscopy. v. 43, p 243-248, 2007.

LOPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, A.; **Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts.** Applied Catalysis A: General. v 295, p 97-105, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificações de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova. n 885, 2001.

MME – Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional, ano base 2007. Disponível em www.mme.gov.br, acessado em março de 2010.

MONTEIRO, J. L. F.; **Introdução a Peneiras Moleculares**, 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, SP, 1995.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**, Química Nova, 2000, 23(4), 531.

PAULING, L. **The structure of the micas and related minerals.** Proc. Natl. Acad. Sci. USA 16, 123 p, 1930.

PINTO, A. G.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C. **Biodiesel: an overview**, Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005, 16(6B), 1313.

POUILLOUX, Y.; ABRO, S.; VANHOVE, C.; BARRAULT, J. **Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins - Preparation of monoglycerides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149 _1999. 243–254

RAKIC, V.; DONDUR, V.; MIOC, U.; JOVANOVIC, D.; **Topics in Catalysis.** v 19, 2002.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRIGUEZ, L.; ROMERO, R.; PEREZ, A., **Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies.** Applied Catalysis A: General. v. 346, p 79–85, 2008.

REZENDE, M. J. C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel.** Tese de M. D Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Dezembro/2006.

REVISTA BIODIESEL, ano base 2007. Disponível em www.revistabiodiesel.com.br, acessado em abril de 2010.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1ª. Ed. – Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

RUTHVEN, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes, **John Wiley & Sons**, New York, p. 433, 1984.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G.; **Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺**. Catalysis Communications. v 8, p 2159–2165, 2007.

ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, completely rev. 5ª ed., 1988. 477-489 p.

VACCARI, A. **Clays and Catalysis: a Promising Future**. Applied Clay Science, v 14, p161-198, 1999.

XIE, W. , HUANG, X., LI, H., **Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst**. Bioresource Technology. v 98, p 936–939, 2007.

9. ANEXOS

9.1. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator Parr, em temperatura de 90°C, razão molar glicerina:ácido oléico (1:6), porcentagem de catalisador 5%, tempo de 12 horas.

Amostra	NaY	Amberlyst 15	K-10	KSF
% Diésteres	0,25 ± 0,4	0,81 ± 1,0	0,45 ± 0,2	0,22 ± 0,1

9.2. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator com refluxo, em

temperatura de 90°C, razão molar glicerina:ácido oléico (1:6), porcentagem de catalisador 5%, tempo de 12 horas.

Amostra	NaY	Amberlyst 15	K-10	KSF
% Diésteres	1,03 ± 8,0	1,21 ± 0,1	0,77 ± 2,0	0,61 ± 0,05

9.3. Diésteres totais (%) produzidos na reação do sistema de reator com refluxo, em diferentes temperaturas, razão molar e concentração de catalisador em tempo de 12 horas de reação dos catalisadores argilas K-10 e KSF.

Ensaio	Temp. (°C)	Razão Molar (glicerina/ác. oléico)	Concentração de ca- talisador (m/m) %	Teor de diésteres (KSF)	Teor de diésteres (K-10)
1	-1 (60)	-1 (1:3)	-1 (1%)	0,31	0,61
2	+1 (100)	-1 (1:3)	-1 (1%)	2,15	0,43
3	-1 (60)	+1 (1:9)	-1 (1%)	0,98	1,23
4	+1 (100)	+1 (1:9)	-1 (1%)	1,29	1,15
5	-1 (60)	-1 (1:3)	+1 (10%)	0,11	0,23
6	+1 (100)	-1 (1:3)	+1 (10%)	0,41	0,40
7	-1 (60)	+1 (1:9)	+1 (10%)	0,50	0,40
8	+1 (100)	+1 (1:9)	+1 (10%)	0,71	0,66
9	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	0,72	0,65
10	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	0,30	0,50
11	0 (80)	0 (1:6)	0 (5,5%)	0,33	1,61