

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCMBUSTÍVEIS**

**GELSON CERQUEIRA DE OLIVEIRA JUNIOR**

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  NA SÍNTESE DE BIODIESEL: Estudo cinético do processo de transesterificação de triacilglicerídeos.**

**Diamantina**

**2015**

**GELSON CERQUEIRA DE OLIVEIRA JUNIOR**

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  NA SÍNTESE DE BIODIESEL: Estudo cinético do processo de transesterificação de triacilglicerídeos.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof.Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos

**Diamantina**

**2015**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

<b>O48a</b>	<p>Oliveira Junior, Gelson Cerqueira de</p> <p>Aplicação de catalisadores a base de <math>\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}</math> na síntese de biodiesel: estudo cinético do processo de transesterificação de triacilglicerídeos / Gelson Cerqueira de Oliveira Junior. – Diamantina, 2015. 90 p. : il.</p> <p>Orientador: Sandro Luiz Barbosa dos Santos</p> <p>Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p>1. Sílica gel amorfa. 2. Sílica sulfonada. 3. Catalisadores heterogêneos ácidos. 4. Transesterificação. Óleos e gorduras residuais. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p style="text-align: right;"><b>CDD 662.6</b></p>
-------------	---

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**GELSON CERQUEIRA DE OLIVEIRA JUNIOR**

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  NA SÍNTESE DE BIODIESEL: Estudo cinético do processo de transesterificação de triacilglicerídeos.**

**Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos - UFVJM**  
**Presidente da Banca**

---

**Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Gabriela Ramos Hurtado- UNESP**  
**Membro Externo**

---

**Prof. Dr. Alexandre Soares dos Santos - UFVJM**  
**Membro Interno**

**Aprovado em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_**

**A minha mãe Adna e ao meu padrasto Joel  
(in memoriam) mais uma vez, também aos  
meus irmãos João Tarcísio e Marcel.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que sempre chamou por mim, sem nunca se cansar ou desistir. Ao escuta-Lo, meu trabalho e a minha fé acabaram tomando o mesmo rumo, o da cidade de Diamantina.

Ao meu amigo Maurício Dourado, que em uma conversa informal entre aqueles que varam a noite na internet, me falou do mestrado e começou toda essa história.

À mãe e Jota, que sempre acreditaram mais em mim do que eu mesmo e no que parecia uma ideia maluca: tentar um mestrado a 2 dias do término das inscrições sem nenhum documento em mãos e a 500 km de distância.

Aos amigos Thales, Ravel, Samantha e Marquinhos pelos esforços em levantar toda a documentação necessária em um único dia e em meio às suas rotinas diárias de trabalho e à Ruy, que aos 45 do segundo tempo fez um grande esforço para busca-los e outro maior ainda para despacha-los para Diamantina. Para sempre serei grato.

Ao meu até então colega de trabalho e hoje grande amigo Higor Alexandre. Nosso trabalho já não era fácil em dupla, mas você “segurou a onda,” sozinho para que eu tivesse a chance de estar aqui.

Ao meu pai e ao meu tio Célio sem os quais nada disso seria possível.

Aos irmãos e irmãs que fiz em Diamantina: Renan, Dudu, Motumbo, Vini, Carlos, Jujú, Victória e Andréia ao lado de quem passei grandes momentos da minha vida. Foram dois anos intensos e inesquecíveis.

À Caroline pelo companheirismo, paciência e apoio emocional nesse último e talvez mais difícil semestre.

Aos colegas e amigos do LAPROBIO, sem os quais nada disso seria possível. Pela companhia, carinho, cuidado e muito trabalho, agradeço ao Guilherme, Myrlene, Maísa, Hugo, Camila, Dudu e Fernando.

Ao CEMPEQC, e ao Prof. Dr. Stanlei Klein, pelas análises da sílica e dos nossos produtos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Por fim, mas, não menos importante, agradeço ao meu orientador e amigo Sandro pela oportunidade e por dividir comigo parte do seu conhecimento. Serei sempre muito grato Doutor.

“Aqui, no entanto nós não olhamos para trás por muito tempo, nós continuamos seguindo em frente, abrindo novas portas e fazendo coisas novas, porque somos curiosos... e a curiosidade continua nos conduzindo por novos caminhos. Siga em frente.”

Walt Disney.

## RESUMO

Neste trabalho sílica gel foi preparada a partir de areia de construção e carbonato de sódio, apresentando uma área de superfície de 378,68 m<sup>2</sup>/g, e volume de poro de 1,59x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g. A fim de preparar diferentes catalisadores a base do mesmo material uma alíquota foi previamente aquecida a 400° C e outra a 700° C, as quais foram denominadas S<sub>400</sub> e S<sub>700</sub> que após tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deram origem a dois diferentes catalisadores, chamados de C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>. Os catalisadores apresentaram volume total dos mesoporos de 0,23 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>400</sub>) e 0,20 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>700</sub>) e área superficial de 31,06 m<sup>2</sup>/g (C<sub>400</sub>) e 23,10 m<sup>2</sup>/g (C<sub>700</sub>).

Pela primeira vez foi utilizado ácido de Bronsted imobilizado em sílica para a conversão de OGR em biodiesel. Ambos C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> apresentaram alta atividade na conversão do óleo e gordura residuais altamente ácidos (13,7 mg de KOH) e com teor de água de 0,58%, a biodiesel (ésteres metílicos de ácido graxo) em aproximadamente 99,4 %. As reações foram repetidas 4 vezes antes do catalisador perder sua atividade catalítica.

**Palavras-chave:** sílica gel amorfa, sílica sulfonada, catalisadores heterogêneos ácidos, transesterificação, estudo cinético, óleos e gorduras residuais.

## ABSTRACT

In this work, silica gel was prepared from building sand and sodium carbonate, having a surface area of 378.68 m<sup>2</sup>/g and pore volume of 1,59x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g. In order to prepare different catalysts the basis of the same material aliquot was preheated to 400° C and another at 700° C, which were referred to as S<sub>400</sub> and S<sub>700</sub> which upon treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gave rise to two different catalysts, called C<sub>400</sub> and C<sub>700</sub>. The catalysts showed total volume of mesopores of 0.23 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>400</sub>) and 0.20 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>700</sub>) and surface area of 31.06 m<sup>2</sup>/g (C<sub>400</sub>) and 23.10 m<sup>2</sup>/g (C<sub>700</sub>).

For the first time was used Bronsted acid immobilized on silica OGR for conversion into biodiesel. Both C<sub>400</sub> and C<sub>700</sub> showed high activity in the oil conversion and highly acidic waste fat (13.7 mg of KOH) and 0.58% water content, biodiesel (fatty acid methyl esters) by approximately 99.4% . Reactions were repeated four times before the catalyst to lose its catalytic activity.

**Keywords:** amorphous silica gel, silica sulfonated, heterogeneous acid catalysts, transesterification, kinetic study, residual oil and fat.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução anual da produção de biodiesel, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP. 2006-2014.....	21
Figura 2 – Produção anual de biodiesel, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em Maio de 2015.....	22
Figura 3 – Principais matérias primas para a produção do biodiesel.....	23
Figura 4 – Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido de Bronsted.....	27
Figura 5 – Reação geral da transesterificação de um triglicerídeo em éster.....	28
Figura 6 – Estrutura da sílica idealizada. Poro (a), siloxano (b), silanol isolado (c), silanois vicinais (d) e silanois geminais (e).....	35
Figura 7 – OGR obtido através do programa de coleta da UFVJM.....	38
Figura 8 – Sistema de filtração de OGR. (a) Bomba a vácuo Fanem, modelo 089-CAL, (b) kitassato, (c) funil de placa sinterizada, (d) sílica sintética.....	39
Figura 9 – Areia branca de construção utilizada na produção de sílica.....	43
Figura 10 – Sílica sintética.....	43
Figura 11 – Aparato reacional com refluxo, aquecimento e agitação. Manta Fisaton 22M.....	45
Figura 12 – Isotermas de adsorção de nitrogênio (BET) dos catalisadores .....	50
Figura 13 – Imagem de MEV da sílica gel amorfa.....	51
Figura 14 – Imagens de MEV do catalisador C <sub>400</sub> .....	51
Figura 15a – DRX da sílica gel.....	52
Figura 15b – DRX do catalisador C <sub>400</sub> .....	52
Figura 16 – Espectro de IVFT da sílica gel.....	53
Figura 17 – Espectro de IVFT da sílica sulfonada.....	54
Figura 18 – Análise de EDS da sílica sintética pura.....	54
Figura 19 – Análise de EDS do catalisador C <sub>400</sub> .....	55

Figura 20 – Análise de EDS do catalisador C <sub>700</sub> .....	55
Figura 21 – Curvas de TGA/DTG/DTA da sílica gel em ar sintético (25 a 900° C).....	56
Figura 22 – Curvas de TGA/DTG/DTA do catalisador C <sub>400</sub> em ar sintético (25 a 900° C).....	57
Figura 23 – Curvas de TGA/DTG/DTA do catalisador C <sub>700</sub> em ar sintético (25 a 900° C).....	57
Figura 24 – Transesterificação de triacilglicerídeos contidos no OGR através dos catalisadores C <sub>400</sub> e C <sub>700</sub> .....	58
Figura 25 – Plotagem da cromatoplaça de Cromatografia em Camada Delgada usando o catalisador C <sub>400</sub> no tempo 20 minutos.....	60
Figura 26 – Plotagem da cromatoplaça de Cromatografia em Camada Delgada usando o catalisador C <sub>400</sub> no tempo 20 minutos.....	62
Figura 27 – Conversão dos triglicerídeos contidos no OGR em ésteres metílicos (biodiesel) a 65° C em diferentes proporções (m/m) de 2 de catalisadores C <sub>400</sub> e C <sub>700</sub> .....	63
Figura 28 – Cromatograma do biodiesel de OGR.....	66
Figura 29 - Espectro de massa do Hexadecanoato de metila.....	67
Figura 30 - Espectro de massa do 9-Octadecenoato de metila ou Oleato de metila.....	67
Figura 31 - (+)-ESI-TOF-MS OGR, mostrando a prevalência dos triglicerídeos ao redor de 880 m/z e diacilglicerídeos ao 620 m/z.....	68
Figura 32 - (+)-ESI-TOF-MS dos triacilglicerídeos do OGR, metanol e catalisador C <sub>400</sub> , após 40 minutos de reação de transesterificação sob refluxo. Os picos ao redor de m/z 960 são designados ao adulto triacilglicerídeo-[H] <sup>+</sup> .....	68
Figura 33 -(+)-ESI-TOF-MS da mistura reacional após 8 horas de refluxo, mostrando o total consumo de triacilglicerídeos.....	69
Figura 34 – Espectro de RMN dos triacilglicerídeos contidos no OGR (36a) e dos ésteres metílicos (36b) obtidos em reações de transesterificação.....	70
Figura 35 – Número de repetições por rendimento e tempo de reação.....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do biodiesel segundo a ANP (2014).....	19
Tabela 2 – Matérias primas para produção de biodiesel por região. Abril/2015.....	24
Tabela 3 – Composição química do óleo de soja antes e depois do processo de fritura.....	25
Tabela 4 – Parâmetros texturais das sílicas sintéticas.....	49
Tabela 5 – Tempo de reação em função da quantidade de metanol utilizado.....	59
Tabela 6 - Conversão em ésteres metílicos em função do tempo para o catalisador C <sub>400</sub> .....	60
Tabela 7 – Conversão em ésteres metílicos em função do tempo para o catalisador C <sub>700</sub> .....	62
Tabela 8 – TON e TOF dos catalisadores para duas horas de reação.....	65
Tabela 9 – Taxa de variação da atividade catalítica dos catalisadores ácidos.....	65
Tabela 10 – Principais ésteres metílicos que compõem o biodiesel de OGR.....	66
Tabela 11 - Análises físico-químicas do OGR filtrado e do biodiesel produzido.....	71
Tabela 12 - Dados de reutilização dos catalisadores C <sub>400</sub> e C <sub>700</sub> no processo de transesterificação de OGR com metanol.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética.
CCD	Cromatografia em Camada Delgada.
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Differential Thermal Gravimetry
DTG	Derivative Thermogravimetry
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EN	European Normalization.
ISO	International Organization for Standardization.
IV/TF	Infra Vermelho/Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira.
OGR	Óleos e Gorduras Residuais.
PET	Politereftalato de etileno
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel.
PROALCOOL	Programa Nacional do Alcool.
PROBODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel.
PRODECOOP	Programa de Desenvolvimento Cooperativo para Agregação de Valor à Produção Agropecuária.
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar.
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.
TGA	Thermogravimetric Analysis
USP	Universidade de São Paulo
UNESP	Universidade do Estadual Paulista

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
<b>2.1 Objetivos gerais</b> .....	18
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	18
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
<b>3.1 Contexto histórico e regulamentação do biodiesel</b> .....	19
<b>3.2 Produção e consumo do biodiesel</b> .....	22
<b>3.3 Matérias primas para a produção de biodiesel</b> .....	23
<b>3.4 Rotas de produção de biodiesel</b> .....	26
3.4.1 Esterificação.....	27
3.4.2 Transesterificação.....	28
3.4.3 Microemulsão.....	29
3.4.4 Pirólise.....	30
<b>3.5 Catálise</b> .....	31
3.5.1 Enzimática.....	31
3.5.2 Homogênea.....	32
3.5.2.1 <i>Básica</i> .....	32
3.5.2.2 <i>Ácida</i> .....	32
3.5.3 Heterogênea.....	33
3.5.3.1 <i>Básica</i> .....	33
3.5.3.2 <i>Ácida</i> .....	34
<b>3.6 Sílica</b> .....	36
3.6.1 Estrutura e propriedades.....	36
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
<b>4.1 Preparo e caracterização das matérias primas</b> .....	39
4.1.1 Filtração.....	40
4.1.2 Índice de peróxidos.....	40
4.1.3 Densidade relativa.....	41
4.1.4 Índice de saponificação.....	42
4.1.5 Índice de acidez.....	42
4.1.6 Teor de umidade.....	43
<b>4.2 Preparo da sílica sintética</b> .....	43
<b>4.3 Preparo dos catalisadores</b> .....	45
<b>4.4 Caracterização da sílica e do catalisador sulfonado</b> .....	45
<b>4.5 Produção e caracterização do biodiesel</b> .....	46
4.5.1 Produção do biodiesel.....	46
4.5.2 Análises CG/EM.....	47
4.5.3 Análises RMN.....	48
4.5.4 Análise de CG/FDI.....	48
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
<b>5.1 Caracterização da sílica gel e dos catalisadores a base de SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub></b> .....	49
5.1.1 Por adsorção de nitrogênio (BET).....	49

5.1.2 Por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
5.1.3 Por difração de raios-X (DRX).....	52
5.1.4 Por infravermelho (IV).....	53
5.1.5 Por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	55
5.1.6 Métodos termoanalíticos (Análise Termogravimétrica – TGA; Termogravimetria Derivativa – DTG; Análise Térmica Diferencial - DTA).....	56
<b>5.2 Produção e caracterização do biodiesel via catálise heterogênea.....</b>	<b>59</b>
5.2.1 Reações de transesterificação dos triacilglicerídeos oriundos do OGR com metanol.....	59
5.2.2 Caracterização do biodiesel metílico obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do óleo de girassol usando a técnica de espectrometria de massas.....	66
5.2.3 Caracterização por RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do biodiesel metílico obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do OGR usando a técnica de espectrometria de massas.....	70
5.2.4 Caracterização físico-química das misturas dos triacilglicerídeos (OGR) e dos ésteres metílicos (biodiesel) obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do OGR.....	71
<b>5.3 Recuperação dos catalisadores C400 e C700.....</b>	<b>73</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a grande instabilidade política nos países detentores das maiores reservas e da sua tão falada escassez em um futuro próximo, o petróleo tem alcançado valores nunca imaginados no início da sua exploração econômica entre o fim do século XIX e início do século XX. Aquecimento global, chuvas ácidas e alterações climáticas abruptas também têm chamado a atenção para a necessidade do desenvolvimento de uma nova matriz energética limpa e sustentável.

Com grande potencial para o seu desenvolvimento, atualmente no Brasil já é possível observar o uso das energias solar, eólica, das marés e de resíduos, porém, ainda em pequena escala, para atender demandas específicas e na maioria dos casos em propriedades rurais. Com uma tecnologia já bem difundida e ainda em plena expansão, o uso de biomassas, há algum tempo vem proporcionando diversos tipos de combustíveis como o biogás, bioetanol, energia elétrica e o biodiesel, um combustível composto pela mistura de monoésteres alquílicos saturados e insaturados, provenientes da esterificação ou transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais e com propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel do petróleo (Lei 11097, 2005).

Além das muitas oleaginosas (algodão, dendê, girassol, macaúba, pequi, soja, etc), das microalgas e das gorduras animais usadas também para a produção de biodiesel, também podem ser utilizados Óleos e Gorduras Residuais, os chamados OGRs que são óleos provenientes de frituras e que descartados de maneira indevida geram a poluição das águas, entupimentos e mau funcionamento das redes de tratamento de esgoto. Esses óleos se apresentam como uma excelente fonte de matéria-prima não apenas pelo seu baixo custo (às vezes zero), mas também pelos benefícios sociais e ambientais relacionados ao seu reuso.

Devido a grande quantidade de matérias primas renováveis e reutilizáveis disponível, a não necessidade de adaptação dos motores, a menor emissão de poluentes, a qualidade da combustão e a questão ambiental, o biodiesel passou oficialmente a ser em 30 de Outubro de 2002 através da portaria nº 702 do Ministério da Ciência e Tecnologia na forma do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) uma importante ferramenta de desenvolvimento científico, tecnológico (Portaria MCT 702, 2002), econômico e social para o país.

Apesar de estipular metas para sua utilização no Brasil, a criação do PROBIODIESEL, do Programa de Apoio Financeiro a Investimentos em Biodiesel do Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e a utilização de recursos de outros

programas como o Programa de Desenvolvimento Cooperativo de Agregação de Valor à Produção Agropecuária (PRODECOOP) e o Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF) o biodiesel ainda carece de muita pesquisa para que todo seu potencial possa ser alcançado. Sejam no desenvolvimento de novos processos com o intuito diminuir os custos de produção e geração de um produto mais competitivo ou em um melhor aproveitamento dos seus resíduos/coprodutos aumentando ainda mais seu campo de atuação, mais incentivos governamentais se fazem necessários.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um novo catalisador heterogêneo sintetizado à partir de carbonato e areia de construção, avaliar a sua aplicação na produção de biodiesel utilizando como materiais de partida o metanol e OGR (bruto e purificado) assim como testar diferentes relações entre os reagentes.

### 2.2. Objetivos específicos

Estudo e síntese de um catalisador heterogêneo de fase sólida à partir de areia de construção e carbonatos (sílica gel “sintética”) aditivada em ácidos minerais em reações de esterificação e de transesterificação;

Determinação das propriedades físico-químicas (índice de acidez, teor de água, peróxidos polares totais, índice de iodo) dos óleos e gorduras residuais com potencial para ser empregado como matéria – prima na produção de biodiesel;

Aplicação de OGR na produção de biodiesel em reações de transesterificação catalisada por sílica sulfonada ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ );

Estudo da possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador heterogêneo, a fim de evitar formação de resíduos, bem como, garantir a viabilidade econômica e ambiental do processo;

Adequação do processo de produção de biodiesel aos princípios da Green Chemistry;

Estudo das condições reacionais (determinação da quantidade de catalisador, determinação da quantidade de álcool, determinação da quantidade de óleos e gorduras residuais) para as reações de transesterificação destes óleos e gorduras residuais com metanol;

Estudos e análises por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) na caracterização das misturas de ésteres metílicos dos ácidos graxos (biodiesel metílico) obtidos;

Determinação do TOF (TurnOver Frequency) e TON (TurnOver Number) de ambos os catalisadores a base de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , assim como, a taxa de conversão do OGR em ésteres metílicos de ácidos graxos através de análise de Cromatografia Gasosa

Caracterização do biodiesel segundo alguns parâmetros da Resolução ANP nº07.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Contexto histórico e regulamentação do biodiesel

O uso de óleos vegetais como combustível é algo muito antigo, em 1912, em uma palestra ao instituto de Engenheiros Mecânicos da Grã-Bretanha, Rudolf Diesel afirmou que na exposição de Paris em 1900 a empresa de motores Otto apresentou um pequeno motor a diesel feito para rodar com óleo mineral que por solicitação do governo francês foi operado com óleo de amendoim sem sofrer qualquer modificação, o experimento foi tão bem sucedido que as pessoas no local mal perceberam o feito (KNOTHE, 2006).

Durante a segunda guerra mundial, preocupados com aumento do consumo de petróleo e seus derivados, muitas foram as tentativas de utilização de óleos vegetais como fontes energéticas, no Brasil, por exemplo, foi proibida a exportação de óleo de algodão pois esse já se mostrava promissor como possível substituto para o óleo diesel, no mesmo período a Argentina exigiu uma maior exploração comercial dos óleos vegetais, a China aprimorou suas pesquisas no desenvolvimento de gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes e querosene a partir do craqueamento dos mesmos e nos Estados Unidos foram testadas misturas binárias de diferentes tipos de óleo entre si e com o petrodiesel. Logo após a guerra, na Índia, mais de 10 diferentes tipos de óleos foram testados como combustíveis domésticos (KNOTHE, 2006).

Historicamente a palavra biodiesel foi usada pela primeira vez na literatura técnica em 1988 na China por Wang em um artigo intitulado “Development of Biodiesel Fuel” e três anos depois por Bailer em “Determination of Saponifiable Glycerol in Bio-Diesel”, após isso houve uma grande expansão no uso do termo em todo o mundo (RATHMANN, 2014). O primeiro relato do que hoje conhecemos como biodiesel é da patente belga 422.877 concedida em 31 de agosto de 1937 ao pesquisador G. Chavanne. Nesse documento é descrita a produção e uso de ésteres etílicos de óleo de palma africana (dendê) a partir da transesterificação em meio ácido (RATHMANN, 2014), apenas um ano depois foi realizado o primeiro teste de campo em que um ônibus urbano de transporte de passageiros abastecido com biodiesel de óleo de palma circulou durante todo o verão em uma linha entre Bruxelas e Louviana (Leuven) na Bélgica.

No Brasil, o alto preço do petróleo gerado pela crise mundial de 1973 levou a criação de um programa com intuito de diminuir a demanda por esse combustível, o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) que criou a Comissão Nacional do Álcool, estabeleceu linhas de financiamento, determinou a paridade entre os preços do açúcar e do etanol que até

então era um produto pouco valorizado, estipulou metas de produção e determinou o incremento do etanol à gasolina. Nesse mesmo período foi criado o Programa Nacional de Óleos Vegetais (PROOLEO) que visava uma inserção de 30% de óleo vegetal ao diesel mineral com aumento gradativo até a sua total substituição, mas que devido ao fim da crise do petróleo e a estabilização dos preços a baixo dos 20 Dólares o barril não obteve êxito.

Atualmente, mesmo com a dita autossuficiência brasileira em produção de petróleo pela Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), a sua difícil obtenção (está localizado em lugares de difícil acesso e a grandes profundidades), alto custo de extração, questões ambientais, sociais e políticas têm justificado o crescente interesse do governo brasileiro em incentivar pesquisas sobre fontes renováveis alternativas ao petróleo.

Introduzido pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) à matriz energética brasileira em 13 de Janeiro de 2005 pela lei nº 11.097, o biodiesel foi definido como “qualquer biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna por compressão ou, conforme regulamento para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (Lei 11097, 2005), estabeleceu para 2008 uma adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo (B2) e pré determinou um novo aumento para 2013 quando passaria a 5% (B5), mas que foi antecipado para 1º de Janeiro de 2010, através, do decreto nº 6 de 2009 (Resolução CNPE 6, 2013).

Em sua resolução nº 14 de 11 de maio de 2012, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) define biodiesel como sendo combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos de gorduras animais ou vegetais e estabelece especificações para o produto puro conforme a tabela 1 (Resolução ANP 14, 2013).

A pesar das diversas definições encontradas na literatura, essas duas resumem bem o que é o biodiesel: um combustível de fonte renovável, composto de uma mistura de ésteres alquílicos de origem vegetal, animal ou residual que possa substituir parcial ou integralmente combustíveis fósseis (SERQUEIRA, 2014).

**Tabela 1** – Especificações do biodiesel segundo a ANP (2014).

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>LIMITE</b>
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0

Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (1)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín. (2)	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx. (3)	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (3)	-	1
Número Cetano (3)	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (4)	h	6 (5)

Nota: (1) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor; (2) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol; (3) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados; (4) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível; (5) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

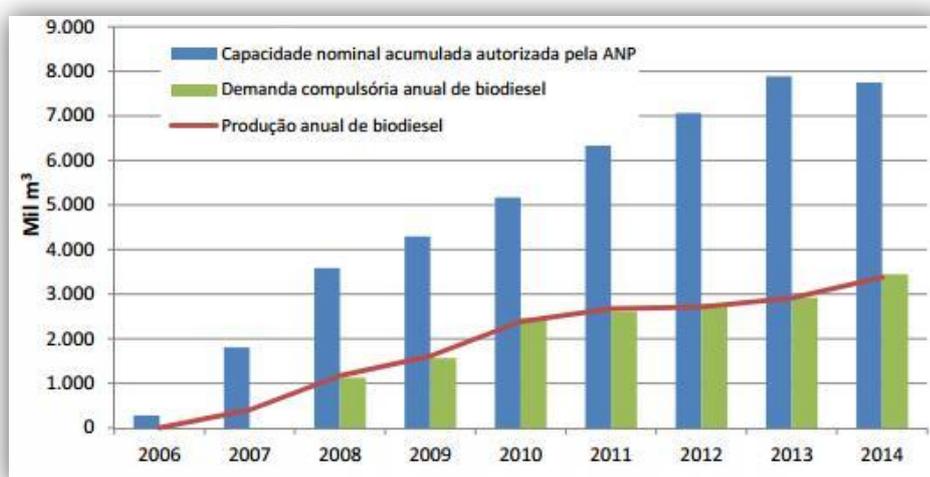
Fonte: SERQUEIRA, 2014.

### 3.2. Produção e consumo do biodiesel

Alem de ser produzido a partir de fontes renováveis, o biodiesel também apresenta diversas vantagens técnicas (maior ponto de fulgor, alto número de cetano, ausência de enxofre), econômicas (agregação de valor com os coprodutos), ambientais (redução de gases do efeito estufa) e sociais (geração de emprego e renda no campo) sobre o petrodiesel. Como contras, têm a cristalização a baixas temperaturas, balanço energético desfavorável, menor poder calorífico, alta capacidade oxidativa, grande volume de glicerina gerado durante o processo (desvantagens técnicas), aumento nas emissões de NO<sub>x</sub> (desvantagem ambiental) e a competição com os alimentos por terras ou uso de culturas que atendem a ambos os fins (desvantagem social) (VARATHARAJAN, 2014; FAZAL, 2011; KULKARINI, 2006) como é o caso da soja, girassol e dendê dentre outros.

Com aproximadamente 340 milhões de hectares cultiváveis, o Brasil é considerado o país com maior potencial para produção de biocombustíveis, mas segundo a ANP, o sucesso do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) se deveu a medida compulsória mensal criada pela lei 11.097/2005 que tornou obrigatória as adições de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo em 2008 e a antecipação do aumento para 5% que seria em 2013, para, 2010 através da resolução 06/2009 do CNPE e um novo aumento de 2 pontos percentuais em novembro de 2014 que atualizou em 7% a proporção de biodiesel no diesel vendido nas bombas, sucesso esse facilmente observado na figura 1 que mostra o crescente aumento na produção de biodiesel no Brasil a partir dessa data.

**Figura 1** – Evolução da produção, demanda compulsória e capacidade autorizada pela ANP. 2006-2014.

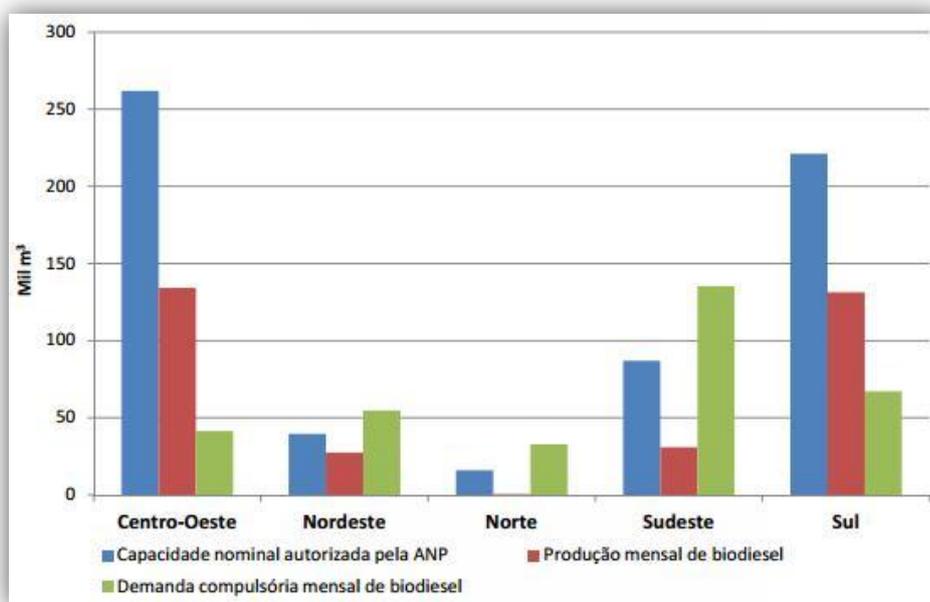


Fonte: ANP, 2015.

A pesar do constante aumento na produção brasileira de biodiesel, observa-se que esses valores tem sido iguais ou pouco superiores a demanda compulsória definida por lei em 2005.

Observando a figura 2 podemos notar que os altos valores de produção alcançados nas Regiões Centro-Oeste (três vezes maior que a demanda obrigatória) e Sul (duas vezes maior) não são obtidos nas demais regiões, que chegam a ser inferiores a metade dos valores exigidos pela lei em cada uma delas o que diminui significativamente a media anual.

**Figura 2** – Produção anual, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em Maio de 2015.



Fonte: ANP, 2015.

Esse fato pode ser justificado pela longa tradição agrícola das regiões Centro-Oeste e Sul, grandes produtoras de soja, mas que refletem numa perigosa dependência do mercado e na necessidade da busca de novas matérias primas.

### 3.3. Matérias-primas para a produção de biodiesel

Basicamente todas as substâncias que contenham triglicerídeos ou ácidos graxos podem ser utilizadas na produção de biodiesel (FIG. 3). Muitas são hoje as fontes para esse

fim, mas óleos vegetais, residuais e gorduras animais, seja pela disponibilidade, alta concentração desses compostos ou tecnologia disponível, têm papel de destaque no mercado.

**Figura 3** – Principais matérias primas para a produção do biodiesel



A escolha do método de produção depende diretamente do tipo e qualidade do óleo bruto, aquele obtido logo após o processo de extração (PARENTE, 2003) e que ainda não passou por nenhum tratamento visando melhorar as suas qualidades, sendo assim, a primeira etapa de produção de biodiesel consiste em uma análise detalhada deste óleo para determinar sua composição e os tratamentos necessários para transformá-lo em um óleo dito refinado o qual possui maior estabilidade oxidativa, menores índices de acidez e ranço devido a remoção de ceras, enzimas, fitoesteróis, lecitinas, pigmentos e vitaminas lipossolúveis (SATYARTHI, 2009).

Devido a grande diversidade climática e geográfica do território brasileiro, a composição química do óleo bruto pode variar bastante, outros fatores que também podem influenciar são métodos de cultivo e condições de armazenamento (AKBAR, 2009).

Atualmente no Brasil muitas são as fontes utilizadas para a produção de biodiesel, as quais podem ser comestíveis (algodão, canola, dendê, girassol, pequi e soja), não comestíveis (mamona, pinhão-manso e sebos aviário, bovino e suíno) ou residuais (óleos de fritura). As mais utilizadas estão listadas na tabela a seguir.

**Tabela 2:** Matérias primas para produção de biodiesel por região. Abril/2015.

<b>Matérias primas</b>	<b>Norte</b>	<b>Nordeste</b>	<b>Centro-Oeste</b>	<b>Sudeste</b>	<b>Sul</b>
Óleo de soja	-	73,80%	90,53%	49,28%	75,89%
Gordura bovina	13,58%	20,31%	7,06%	49,50%	20,33%
Óleo de algodão	-	5,76%	0,60%	0,34%	-
Outros materiais graxos	86,42%	-	0,87%	-	1,43%
Óleo de fritura usado	-	-	0,86%	0,88%	0,51%
Gordura de porco	-	-	0,03%	-	1,82%
Gordura de frango	-	-	0,05%	-	0,02%
Óleo de palma/Dendê	-	0,13%	-	-	-

Fonte: ANP, 2015.

Como pode ser visto na tabela 2, aproximadamente 70% de todo o biodiesel produzido no Brasil é proveniente do óleo de soja (atualmente estimasse mais de 85%), mas em algumas regiões já se pode observar o uso expressivo de fontes como gorduras bovinas e de frango que, já em 2005 apresentava estudos demonstrando seu grande potencial para a produção de biodiesel, podendo chegar a representar até 20% do B2 (RODRIGUES, 2005) e, que além de não competirem por mercado com o setor alimentício ainda são consideradas rejeito industrial.

Ainda com uma modesta aplicação na produção nacional, os OGRs, a pesar de listados como uma única matéria prima, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) podem ser de dois diferentes grupos, os óleos quando são líquidos em temperaturas de até 25°C e as gorduras que nessas mesmas condições se apresentam em estado sólido ou pastoso (ANVISA, 2013). Isso se deve ao fato daqueles serem constituídos em sua grande maioria por ácidos insaturados e estes, ácidos saturados.

Pela sua origem diversificada (diferentes tipos de oleaginosas) e a grande quantidade de impurezas geradas durante o processo de fritura (ácidos graxos livres, água, peróxidos) que podem servir como inibidoras das reações de transesterificação (BARBOSA, 2006; JORGE, 2005), muitos e onerosos são os tratamentos necessários para adequar o OGR à produção de

biodiesel, fazendo necessário o estudo e desenvolvimento de novos processos, mas, mesmo assim, devido sua a grande disponibilidade e baixo custo de obtenção (zero em alguns casos) estudos apontam que o seu melhor aproveitamento poderia representar uma redução de até 75% dos custos com matéria prima (PARENTE, 2003; HAAS, 2006; DORADOA, 2006).

Na tabela 3 é possível observar as modificações do óleo de soja novo e após 25 horas de utilização no processo de fritura.

**Tabela 3** – Composição química do óleo de soja antes e depois do processo de fritura.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Composição em AG (%) 0h</b>	<b>Composição em AG (%) 25h</b>
<b>Palmítico</b>	11,3	11,3
<b>Estearico</b>	3,5	3,5
<b>Oléico</b>	23,1	21,6
<b>Linoloéico</b>	54,2	40,7
<b>Linolênico</b>	6,8	4,1
<b>Outros</b>	1,1	1,2

Fonte: MACHADO, 2008.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetal (ABIOVE) 2,4 bilhões de litros de óleo são destinados ao setor alimentício por ano, destes, apenas algo entre 2,5 e 3,5% é reciclado (em grande parte para a produção de sabões), dos mais de 2,3 bilhões de litros restantes, somente 0,25% são utilizados para a produção de biodiesel (DUARTE, 2010).

Mesmo com uma participação tão pequena na produção nacional, pelo baixo custo, diminuição no impacto ambiental e a possibilidade de geração de emprego e renda com a coleta e venda desse óleo usado a produção de biodiesel a partir do OGR se mostra promissora e justifica seus investimentos em pesquisa.

### **3.4. Rotas de produção de biodiesel**

Muitas são as rotas de produção de biodiesel hoje: esterificação, pirólise, transesterificação e ainda não tão comercial, mas que tem se desenvolvido amplamente nos últimos anos, a microemulsão (DENNIS, 2010). Comercialmente a mais utilizada é a transesterificação. Nesse método o óleo (em grande parte de soja) reage com um álcool de

cadeia curta (na maioria dos casos metanol) na presença de um catalisar (normalmente básico) em meio homogêneo.

Apesar de amplamente utilizado e com sua tecnologia já bem desenvolvida, o uso do metanol na produção do biodiesel implica em um produto não tão “verde” (KANSEDO, 2008; KUMAR, 2007), já que se trata de um álcool derivado do petróleo. Uma melhor opção neste caso seria a sua substituição pelo etanol que atualmente no Brasil é amplamente produzido a partir da cana-de-açúcar, mas que pode ser sintetizado de qualquer matéria prima vegetal rica em açúcares, amido ou celulose (álcool de segunda geração) (SAHOO, 2009; ISSARIYAKUL, 2007) tornando assim o biodiesel um produto de origem totalmente vegetal.

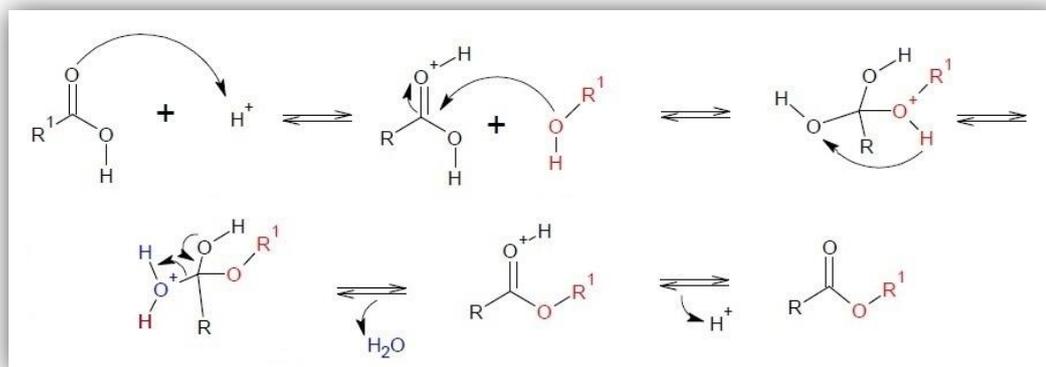
#### 3.4.1. Esterificação

Uma dos principais métodos de se produzir ésteres, a esterificação, processo que consiste em reagir o ácido graxo com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido de Bronsted, (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>-R) básico de Lewis (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos) ou enzimas (lipases) com a formação de água como subproduto (CARDOSO, 2008; MELO, 2008), ocorrendo de maneira mais rápida na presença do catalisador alcalino que nos demais e gerando menores problemas relacionados a corrosão dos equipamentos (ENCARNAÇÃO, 2008).

Por se tratar de uma reação reversível, são utilizadas duas técnicas para deslocar o equilíbrio da reação de modo a priorizar a formação dos produtos. O primeiro é a retirada de um deles, normalmente a água e o segundo o uso dos reagentes em excesso, comumente o álcool (NEVES, 2008). Em ambos os casos, a retirada de um dos produtos ou o aumento da quantidade de reagentes, faz com que a reação, tentando se manter em equilíbrio, produza mais produtos que no caso estarão em falta por estarem sendo removidos ou por estarem em menor quantidade proporcionalmente aos reagentes.

Na figura 4, podemos observar o mecanismo da reação onde o ácido carboxílico (graxo) é protonado pelo ácido de Bronsted facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila dando origem a um intermediário tetraédrico que após rearranjo, libera uma molécula de água e o próton do catalisador dando origem ao éster desejado.

**Figura 4** – Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido de Bronsted.



Fonte: Adaptado de LEÃO, 2009.

Muito utilizada quando as matérias primas apresentam um alto índice de acidez, a esterificação pode também ser aplicada como um pré-tratamento para a transesterificação aumentando as concentrações de ésteres no meio em situações de alta concentração de ácidos graxos livres (AGLs) (LEÃO, 2009; SILVA, 2008).

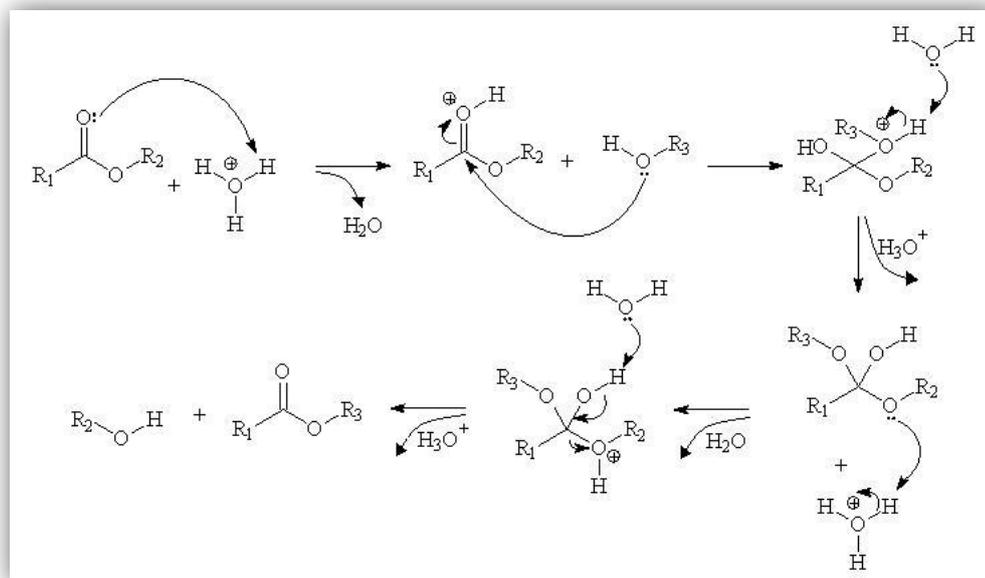
No Brasil, industrialmente, a empresa AGROPALMA, de Belém/PA produz biodiesel por esse método e se destaca por ser a primeira empresa no mundo a utilizar catalisador heterogêneo para esse fim. Seu processo está registrado sob a patente de número PI03011038 (LEÃO, 2009).

### 3.4.2. Transesterificação

Muito versátil e antiga, a transesterificação, também conhecida como alcoólise consiste na reação de um éster com um álcool levando a formação de um novo éster e também um novo álcool conforme pode ser observado na figura 5 (SOLOMONS, 2006; FELIZARDO, 2006; MACEDO, 2013). Com exemplo da sua utilização, temos além dos biocombustíveis aqui citados a obtenção do PET usado na fabricação de garrafas plásticas de refrigerante e algumas resinas alquídicas amplamente empregadas na fabricação de tintas a óleo.

Para que sua reação seja completa, uma razão estequiométrica de 3:1 álcool/óleo é necessária, porém, na prática, por tratar-se de um processo reversível, alguns cuidados como o uso de solvente em excesso ou retirada dos produtos são necessários para que o equilíbrio seja mantido no sentido da formação do novo éster (DEMIRBAS, 2005; GERIS, 2007; COSTA NETO, 2015).

**Figura 5** – Reação geral da transesterificação de um triglicerídeo em éster.



Fonte: PEREIRA, 2015.

Dentre todas as alternativas apresentadas, a transesterificação de triacilglicerídeos, devido a sua simplicidade, por ser um método já amplamente estudado, baixo custo e aos produtos obtidos possuírem propriedades físico-químicas muito próximas às dos derivados do petróleo é considerada a melhor opção e é a mais usada no Brasil e no mundo para a produção de biodiesel (MENEGETTI, 2006).

### 3.4.3. Microemulsão

Termo proposto por Hoar e Shulman após titular uma amostra contendo fases imiscíveis com álcool e obter uma solução que macroscopicamente era homogênea, mas que microscopicamente era composta por milhares de gotículas estabilizadas em um surfactante, a microemulsão pode ser definida como o equilíbrio coloidal de um sistema isotrópico formado espontaneamente pela mistura de líquidos imiscíveis compostos por fase orgânica e fase inorgânica (em combustíveis um óleo e um álcool) (FERREIRA e SILVA, 2006).

A microemulsão como combustível é estudada principalmente em óleos vegetais puros ou combinados a outros biocombustíveis com o objetivo de modificar algumas das suas propriedades físicas de modo que possam ser usados em motores a diesel sem nenhuma adaptação (DANTAS et. al. 2001). Muito relatada em literatura é a modificação da viscosidade que tem como vantagem uma melhor pulverização durante a combustão,

aumentando a eficiência do motor, reduzindo a fumaça, a emissão de partículas suspensas, os compostos nitrogenados e sulfatados. Como desvantagens podemos citar um menor poder energético, menor número de cetano, queima incompleta e deposição de carbono no motor (DENNIS, 2010. MA e HANNA, 1999).

#### 3.4.4. Pirólise

Também conhecida como craqueamento térmico, a pirólise consiste na conversão de uma substância química orgânica em outra através do seu aquecimento a altas temperaturas (superiores a 350° C) em meio deficiente de oxigênio e com o auxílio ou não de catalisador (SUAREZ, 2006).

A maior vantagem desse processo é a grande semelhança dos compostos produzidos com os derivados do petróleo (gasolina e diesel). Durante a decomposição dos triglicerídeos são obtidos o biogás, o bio-óleo e o biocarvão. O biogás pode ser queimado diretamente ou utilizado na produção de combustíveis sintéticos a partir da reação de Fischer-Tropsch que gera como produtos alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos; o bio-óleo, assim como o petróleo, pode ser separado em frações, dando origem a diversos produtos e o biocarvão, é amplamente utilizado na agricultura como fertilizante e também como combustível na queima direta.

Por produzir combustíveis quimicamente semelhantes aos “originais” (derivados do petróleo), não sendo necessário nenhum tipo de adaptação nos equipamentos, a pirólise já vem sendo estudada a mais de cem anos em países onde não há petróleo ou o mesmo é de difícil obtenção. Outra grande vantagem da pirólise é a grande variedade e disponibilidade de matérias primas, nesse processo podem-se produzir biocombustíveis a partir de praticamente todo tipo de rejeito orgânico urbano, rural ou industrial (RAMOS, 2015; YUSUF, 2011) palha e cascas de arroz, caule de algodão, palha de milho, palha de trigo, cascas de coco, bagaço e palha de cana e de sorgo, casca de girassol, sabugo e caule de milho, serragem, cavacos, galhos e cascas de pinus e eucalipto, restos de fábrica de bambu, rejeitos das indústrias de papel e celulose, de chá e de turfa e, ultimamente, da biomassa de microalgas produzida após extração de seus lipídeos (YODER, 2011).

Como desvantagem há a pouca seletividade, alto gasto energético, geração de produtos oxigenados que tendem a causar corrosão nos motores e alto custo com equipamentos.

### 3.5. Catálise

Os catalisadores são adicionados aos processos com o intuito de modificarem os mecanismos das reações, e agem reduzindo a energia de ativação, o tempo que levam ou ambos e são escolhidos levando em consideração as condições das matérias primas, qualidade do produto final a ser obtido e exigências de processo, podendo ser usados isoladamente ou em conjunto (catálise ácida seguida de básica) (KIAKALAIIEH, 2013).

A pesar de se tratarem de reações espontâneas, os processos de esterificação e transesterificação são muito lentos e só se tornam viáveis economicamente com a utilização de catalisadores que poder ser divididos em três grupos principais: ácidos, básicos e enzimáticos. Os dois primeiros tipos são ainda divididos em homogêneos ou heterogêneos baseado no seu estado físico quando comparado ao do meio reacional e o último, a pesar de recente, tem se destacado devido a sua grande seletividade, altas conversões, condições brandas de reação e fácil separação das fases geradas o que permite um melhor aproveitamento do glicerol e reutilização do catalisador (FARIA, 2004).

#### 3.5.1. Enzimática

Devido a sua alta especificidade o que evita a formação de subprodutos e diminui gastos com purificação, transesterificar glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, requerer condições brandas de reação, alcançar rendimentos superiores a 90%, permitir uma fácil recuperação do glicerol e por em alguns casos funcionarem tanto em soluções aquosas quanto em solventes orgânicos tem crescido o número de pesquisas relacionadas à produção de biodiesel catalisada por enzimas (REN, 2011; BAJAJ, 2010).

Em contrapartida, sua aplicação industrial tem esbarrado nos altos custos em obtenção e purificação dessas enzimas, alto tempo reacional o que torna necessário o uso de grandes quantidades de catalisador e na dificuldade em reutilizá-las (MACEDO, 2010; MODI, 2007).

A solução para esses problemas pode estar em um maior entendimento no processo molecular de imobilização das enzimas, conhecimento que poderia levar ao desenvolvimento de lípases de alta produtividade e estabilidade operacional, que permitissem que as mesmas fossem utilizadas em pequenas quantidades e por diversas vezes (SILVA, 2011; MOREAU, 2008; RODRIGUES, 2009).

### 3.5.2. Homogênea

A catálise homogênea é a técnica mais utilizada industrialmente na produção de biodiesel no Brasil. Nela produtos e reagentes se encontram misturados constituindo um meio reacional de uma única fase. Como grande vantagem, esse tipo de processo apresenta altas taxas de conversão e seletividade nas reações mesmo em condições brandas de pressão e temperatura, entretanto, os produtos são obtidos misturados ao catalisador, o que tende a tornar o processo caro devido a necessidade de operações complementares de purificação como extração líquido-líquido e destilação simples, que potencializam a geração de resíduos.

#### 3.5.2.1. *Básica*

Mais eficiente, com menor custo e por ser menos corrosiva, a catálise homogênea básica é, industrialmente a mais utilizada no Brasil e no mundo (DABDOUB, 2009). Esse tipo de processo é empregado quando as matérias primas possuem baixo teor de umidade e ácidos graxos livres (AGL), pois o alto teor dessas substâncias favorecem as reações de saponificação, diminuindo assim a eficiência do processo e consumindo o catalisador. Como atualmente mais de 60% do biodiesel produzido no país é proveniente de óleos de boa qualidade, 70% destes de soja, o processo homogêneo básico se torna aplicável. Os catalisadores mais utilizados são de sódio (NaOH) e potássio (KOH) por serem mais baratos e os alcoóis, de cadeia curta, etanol ou metanol, normalmente o segundo por ser mais barato e ter uma maior polaridade o que facilita a separação dos produtos glicerina e ésteres.

#### 3.5.2.2. *Ácida*

Embora o processo via catálise homogênea ácida ocorra muita mais lentamente que a básica (MA e HANNA, 1999), ao contrário das bases, os catalisadores ácidos não são sensíveis aos AGLs e este processo é mais empregado quando se tratam de matérias primas de baixa qualidade como os OGRs, gorduras animais ou outros materiais graxos (KIAKALAIIEH, 2013). Comumente são utilizados ácidos inorgânicos como o sulfúrico, sulfônico, fosfórico ou clorídrico e quanto maior a concentração do catalisador no meio, menor o tempo reacional (AL-WIDYAN & AL-SHOUKH, 2002). No processo de catálise homogênea ácida o catalisador é misturado diretamente com os reagentes (óleo e álcool) onde ocorrem simultaneamente esterificação e transesterificação (CERVERO, 2008). Outra grande

vantagem é que essa reação de esterificação pode ser usada ainda como pré-tratamento de matérias primas de elevada acidez reduzindo assim o teor de ácidos graxos livres no meio e viabilizando uma subsequente etapa de transesterificação via catálise básica, esse processo é também conhecido como transesterificação em dois passos com rendimento de até 50% na primeira etapa e 90% na segunda (MA & HANNA, 1999; KIAKALAIIEH, 2013; DOMINGOS, 2005; ISSARIYAKUL, 2007).

Segundo Barbosa e colaboradores (2008) as principais desvantagem da catálise homogênea ácida e seu entrave na aplicação industrial são a corrosão dos equipamentos e a geração de efluentes altamente ácidos que culminam em grandes gastos e severos danos ambientais (BARBOSA et. al. 2013).

Já amplamente utilizados em áreas como extração líquido-líquido, análise espectroscópica de compostos metálicos e como fase estacionária para cromatografia gasosa, Consorti e colaboradores (2001) citaram também os líquidos iônicos em reações orgânicas e catálise bifásica (TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2012), Lobo e Ferreira, assim como Alvarez (2010) também citaram sua utilização em processos do tipo heterogêneos e biocatalíticos (LOBO, 2009; ALVAREZ, 2010). Devido a sua baixa volatilidade e baixa toxicidade os líquidos iônicos têm sido considerados uma alternativa ambientalmente amigável (SILVA et. al. 2005; VALENTE, 2008). Os diferentes íons utilizados fornecem propriedades físico-químicas distintas aos LIs, propriedades que podem ser atribuídas conforme as necessidades dos processos (HUDDLESTON, 1998). Lima (2011) classificou os líquidos iônicos como meios reacionais “ambientalmente seguros” por fornecer poucos riscos ao meio ambiente e por facilitar a separação dos produtos com baixo consumo energético ao fim do processo (LIMA, 2011).

### 3.5.3. Catálise heterogênea

#### 3.5.3.1. *Básica*

Destacam-se os óxidos de metais alcalinos como o óxido de cálcio que tem uma basicidade relativamente elevada, baixa solubilidade em metanol e ainda pode ser sintetizado de materiais de baixo custo como calcário (ZABETI, 2009). Kouzu e colaboradores (2008) produziram CaO a partir da calcinação a 900° C e durante 1,5 horas e utilizaram na transesterificação de óleo de soja refinado. O processo durou uma hora e obteve um rendimento de 93% sob temperatura de refluxo do metanol, com uma razão molar de 12:1

álcool:óleo (KOUZU et. al. 2008). Outro trabalho mostra o tri fosfato de potássio como catalisador em uma reação empregando metanol e OGR em uma proporção de 6:1, 4% de catalisador e uma temperatura de 60° C. A reação teve duração de 2 horas e obteve um rendimento de 97,3%. Após a regeneração do catalisador, uma segunda reação ainda foi possível gerando um rendimento de 88% (GUAN et. al. 2009).

### 3.5.3.2. Ácida

Hoje são muitos os trabalhos descritos na literatura voltados ao uso de catálise ácida heterogênea na produção de biodiesel (BALAT, M & BALAT, H. 2010). Suas principais vantagens estão relacionadas ao fato da insensibilidade a altos teores de AGLs o que os tornam a melhor opção para trabalhar com os OGRs (FAZAL, 2011; KULMARINI, 2006), a promover reações simultâneas de esterificação e transesterificação, a diminuição de etapas relacionadas a separação do catalisador dos produtos ao fim da reação o que também tende a diminuir a contaminação do produto (SUAREZ, 2006), a diminuição ou eliminação da corrosão dos equipamentos pelos ácidos e pela possibilidade de reutilização do catalisador (BALAT, M & BALAT, H. 2010).

Lam et. al. (2010) e Helwani et. al. (2009) apresentaram estudos relacionados ao uso do óxido de zircônio como catalisador sólido ácido para transesterificação de diferentes tipos de matérias-primas [98, 99]. Miao e Gao (1997) mostraram que as propriedades ácidas desse tipo de catalisador podem ainda serem reforçadas com a imobilização superficial de ânions sulfato e tungstato [100]. Jutpitti (2006) apresentou também reações de transesterificação catalisadas por  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  com rendimentos de 90,3 e 86,3% respectivamente (JITPUTTI et. al. 2006).

O uso do óxido de zircônio também foi aplicado por Park e colaboradores (2009 e 2010). Em seus estudos impregnou o  $\text{ZrO}_2$  com trióxido de tungstênio e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e obtendo para ambos os casos rendimentos em torno de 85% após 20 horas de reação a uma temperatura de 75° C. Observou-se também uma maior estabilidade do  $\text{WO}_3$  e por tanto uma menor lixiviação do catalisador no meio reacional (PARK, 2009 e 2010).

Outro com apreciáveis características ácidas é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que assim como o  $\text{ZrO}_2$  também pode ter suas características ácidas aumentadas com a inserção superficial de grupos sulfúricos

Trabalhos recentes compararam a atividade catalítica do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  com o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  em reações de transesterificação de óleo de algodão com altos teores de AGL. Com tempo

reacional de uma hora e temperatura de 120° C foram observados rendimentos na casa dos 40% para ambos os casos, ao dobrar a temperatura os rendimentos subiram para 90 e 85% respectivamente (ALMEIDA e colaboradores 2008). Peng et. al. (2008) notaram também que a atividade catalítica do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  poderia ainda ser aumentada com a adição da sílica à estrutura do catalisador. Ao adicionar o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) a área do catalisador aumentou de 90 para 258  $\text{m}^2/\text{g}$ . Neste trabalho o novo catalisador foi testado na transesterificação de uma mistura contendo 50% de óleo de amendoim com 50% de ácido oleico. A conversão obtida foi de 90% em três horas de reação com uma proporção 9:1 álcool:óleo e 3% de catalisador ( $m_{\text{cat}}/m_{\text{óleo}}$ ), porém, a temperatura de 200° C é muito alta quando comparamos aos processos catalisados por bases (PENG et. al. 2008). Barbosa e colaboradores (2015) obtiveram conversões de até 93% em 5 minutos utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ) em reações de esterificação para produção de éter dibenzílico e benzoato de benzila com 7% de catalisador e sob irradiação em micro-ondas (BARBOSA et. al. 2015). Com o mesmo tipo de catalisador, Macedo (2013) obteve rendimentos superiores a 99% em ésteres metílicos oriundos de OGR após 24 horas de reação sob condições de refluxo e utilizando 10% (m/m) de catalisador (MACEDO, 2013).

Também muito estudadas na catálise heterogênea, as zeólitas, são um grupo de minerais porosos amplamente utilizados como suporte. Basicamente se tratam de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos que podem ser de ocorrência natural ou sintética. Na produção do biodiesel, as zeólitas são produzidas adicionando-se uma série de características ácidas e físicas de forma a contornar limitações de processos e buscando alcançar as condições ideais de reação (WU et. al. 2005) outra importante vantagem é que esses materiais também podem ser manipulados para apresentarem um caráter hidrofóbico diminuindo assim a lixiviação dos catalisadores (GHOSH et. al. 2008).

A pesar da sua grande capacidade em incorporar características de outros materiais, quando aplicadas na reação de transesterificação para produção de biodiesel, diferentes tipos de zeólitas funcionalizadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  apresentaram resultados máximos de 26,6% a uma temperatura de 460° C (SODEBERG. 2007). Relatos semelhantes sobre a baixa eficiência catalítica das zeólitas foram citados por Kiss (2006) e Shu (2007) (CARVALHO, 2015; ZHURALEV, 2000). Acredita-se que isso se deva as limitações difusionais da estrutura porosa das zeólitas que por sua vez não comportam reagentes tão volumosos quanto os triglicerídeos, fazendo com que as reações só ocorram na superfície dos cristais (ZANATTA, 2014).

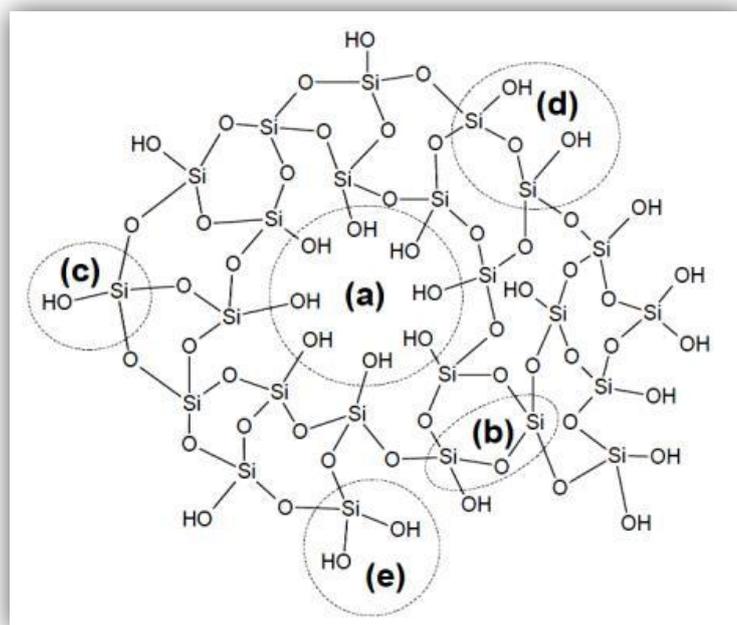
Mesmo com o grande número de vantagens apresentados pelos catalisadores heterogêneos ácidos, a baixa velocidade de reação quando comparada aos processos catalisados por bases, a lixiviação que diminui o número de reusos do catalisador e os altos custos relacionados a síntese tem sido um entrave para esse tipo de processo.

### 3.6. Sílica

#### 3.6.1. Estrutura e propriedades

De ocorrência natural ou sintética, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é um dos óxidos mais abundantes na terra e também um dos mais utilizados industrialmente como precursor na síntese de novos materiais, cargas minerais, adsorventes, suportes cromatográficos e catalisadores (WU, 2005; GHOSH, 2008; SODEBERG, 2007). Eletricamente neutra, seu interior é constituído por grupos siloxanos ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) que, organizados em forma de tetraedros  $\text{SiO}_4$  compartilham vértices pela polimerização do oxigênio dando origem às mais diversas formas de silicatos. Superficialmente são formados por grupos chamados silanóis ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) que conferem caráter polar e adsorativo à superfície e são responsáveis pela grande reatividade da sílica (CARVALHO e colaboradores, 2015).

**Figura 6** – Estrutura da sílica idealizada. Poro (a), siloxano (b), silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).



Fonte: CARVALHO, 2015.

Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica podem ainda se apresentar sob diferentes formas como pode ser visto na figura 6: (c) isolados livres, (d) vicinais e (e) geminais. Nos silanóis isolados, o OH se encontra ligado a um átomo de silício que estará ligado a outros três oxigênios. Nos vicinais, serão dois grupos silanóis isolados ligados entre si por um oxigênio. Os silanóis geminais, serão dois grupamentos OH ligados a um único átomo de silício que, por sua vez, estará ligado a dois outros átomos de oxigênio.

A grande variedade de grupos silanóis na superfície da sílica implica em diferentes graus de acidez e propriedades adsorptivas. Os silanóis isolados são os mais ácidos, porém, altos graus de hidroxilação superficial levam a uma redução do índice de acidez da sílica devido a formação de ligações de hidrogênio entre grupos próximos (ZHURAVLEV, 2000).

A concentração e distribuição dos diferentes grupos silanóis superfície da sílica esta ligada intimamente a forma de produção dos óxidos e aos diferentes tipos de tratamentos físicos e químicos pelo qual possa ter passado (ZANATTA, 2014). Em média, a superfície da sílica contém  $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  de grupos silanóis, porém, devido a sua condição estérica, apenas  $4,5 \mu\text{mol}$  são reativos (COLLINS et. al. 2005).

Devido às suas características polares, a sílica pode ser facilmente hidratada por moléculas de água. Elas são encontradas extensivamente pela sua superfície e em sua grande maioria (fisicamente adsorvidas na superfície) podem ser facilmente removidas sob aquecimento a vácuo em temperaturas de  $25\text{-}150^\circ \text{C}$ . Acima disso tem-se início um processo conhecido como desidroxilação, nesse processo, até uma temperatura de  $180^\circ \text{C}$ , observa-se inicialmente o aumento da concentração dos grupos silanóis isolados, mais estáveis e resistentes a variações de temperatura que os demais. A partir de então, há a condensação dos grupos silanóis em siloxanos com consequente redução da reatividade superficial. Acima dos  $400^\circ \text{C}$  a estrutura da sílica não pode mais ser alterada de maneira natural (COX, 1993; NAWROCKI, 1997). Por fim, o processo de rehidroxilação consiste na restauração da superfície da sílica com água ou solução aquosa ácida diluída que faz com que aumente o número de silanóis em sua superfície (ZHURAVLEV, 2000).

A superfície da sílica pode ser modificada com diferentes compostos, orgânicos e inorgânicos, mas para isso é imprescindível que os grupos silanóis da sílica estejam livres de água ou outros contaminantes que tornam inacessíveis a aproximação de grupos modificadores. Dessa forma é feito um processo conhecido como ativação, onde primeiramente é dado um banho ácido e em seguida o material é aquecido para a liberação das moléculas de água fisicamente adsorvidas (FARIAS e AIROLDI, 1998). Na

organofuncionalização o agente modificador é um grupo orgânico, enquanto que na inorganofuncionalização são usados ácidos inorgânicos, organometálicos ou óxidos metálicos (COLLINS et. al. 2005). A modificação introduz diversas funcionalidades ao novo material que agora se torna um híbrido orgânico-inorgânico contendo as propriedades físicas da matriz e químicas dos agentes sililantes (ZANATTA, 2014).

O uso de ácidos inorgânicos como sulfúrico, clorídrico e fosfórico tem ganhado notória atenção por sua fácil obtenção, baixa toxicidade e alta estabilidade (ZOLFIGO et. al. 2006). Zolfigo et. al. (2013) mostraram como é fácil preparar um catalisador a base de nanoesferas de sílica funcionalizadas em ácido sulfúrico para proteção de grupamentos amina. O procedimento foi feito com materiais comercialmente disponíveis e apresentou ótimos rendimentos a temperatura ambiente (ZOLFIGOL, 2013). Foram apresentados também trabalhos com sílica mesoporosa funcionalizada com ácido sulfúrico no pré-tratamento de matérias primas com altos teores de AGL que alcançaram rendimentos de até 85% na conversão dos ácidos em ésteres (MBARAKA, 2009).

Ao contrário da maioria, os catalisadores a base de sílica são baratos, fácil de preparar e insolúveis em solventes orgânicos, o que os torna recicláveis em várias reações. Wu e colaboradores (2011) utilizaram um catalisador a base de ácido sulfúrico imobilizado em sílica por até três ciclos reacionais sem perdas significativas do seu poder catalítico e com altos rendimentos para os produtos de interesse (WU et. al. 2011). Rajput et. al. (2006) utilizaram o mesmo tipo de catalisador por até sete ciclos na proteção de grupos funcionais em carboidratos também com excelentes resultados (RAJPUT, 2006). Akerman e colaboradores (2011) aplicaram também este catalisador na síntese de biolubrificantes constatando sua eficiência mesmo em condições brandas de reação e com diferentes tipos de ácidos graxos (AKERMANA et. al. 2011). Em ambos os casos a reutilização do catalisador procedeu-se por simples filtração, seguida de lavagem com solvente e secagem em estufa para reativação.

Nesse contexto, a sílica funcionalizada com ácido sulfúrico surge como alternativa de grande potencial em reações de esterificação e transesterificação de matérias primas de baixa qualidade na produção de biodiesel.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

As etapas de produção das sílicas, catalisadores e síntese do biodiesel foram realizadas no Laboratório de Produção de Biodiesel, Biograxas e Biolubrificantes (LAPROBIO) do Departamento de Farmácia da UFVJM assim com a determinação da acidez dos catalisadores e OGR por titulação potenciométrica e umidade do óleo através do método de Karl Fischer. Os estudos de caracterização do biodiesel produzido foram realizados através de CG/EM, sílica e catalisadores através dos métodos de adsorção de nitrogênio de Brunauer-Emmett-Teller (BET), difração de raios-X (DRX), espectrometria dispersiva de energia (EDS), infra vermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TGA) foram realizados em parceria com a Universidade de São Paulo (USP - Ribeirão Preto ), Universidade Estadual Paulista (UNESP - Araraquara) e Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC).

### 4.1. Preparo e caracterização das matérias primas

O OGR utilizado (figura 7) com índice de acidez equivalente a 13,7 mg de KOH/g e teor de umidade de 0,58% avaliado através da titulação Karl Fischer foi recolhido em restaurantes da região central da cidade de Diamantina/MG. A areia utilizada na produção da sílica sintética e dos catalisadores foi coletada em diferentes áreas de construção na mesma cidade. Os reagentes: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e carbonato de sódio eram da marca Vetec e foram utilizados sem prévia purificação. O álcool metílico anidro (99,8%) era da marca Neon.

**Figura 7** – OGR obtido através do programa de coleta da UFVJM.



#### 4.1.1. Filtração

Inicialmente 100 g de OGR foram filtrados em uma camada de 20 g de sílica sintética sobre um funil de placa sinterizada acoplado a um frasco kitassato e a uma bomba de alto vácuo com o intuito de eliminar por adsorção superficial, moléculas de água e outras impurezas contidas nessa matéria prima (FIG. 8).

Antes do procedimento de filtração o OGR foi analisado quanto ao índice de acidez e teor de umidade e após este processo o OGR foi novamente submetido às análises de teor de umidade e índice de acidez, além de índice de saponificação, índice de peróxido e densidade relativa.

**Figura 8** – Sistema de filtração de OGR. (a) Bomba a vácuo Fanem, modelo 089-CAL, (b) kitassato, (c) funil de placa sinterizada, (d) sílica sintética.



Fonte: MACEDO, 2013.

#### 4.1.2. Índice de peróxidos

O índice de peróxido foi determinado conforme metodologia AOCS (1990), onde foram pesados 5 g de amostra em um frasco erlenmeyer, adicionou-se 30 mL de solução 3:2, ácido acético:clorofórmio e agitou-se até completa dissolução

Adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de KI (30g de KI em 21 mL de água) e deixou-se em repouso e ao abrigo da luz, por um minuto. Após isso adicionou-se, 30 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizado até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Foram adicionados 0,5 mL de solução de amido indicadora, que conferiu uma coloração azul a amostra, que novamente foi titulada até o seu completo desaparecimento. Todo o procedimento descrito foi realizado em triplicata e uma prova em branco foi preparada, nas mesmas condições. O cálculo do índice de peróxido foi determinado conforme Equação 1:

$$IP = \frac{(A-B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{P} \quad (1)$$

A = solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra, em mL;

B = solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco, em mL;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

P = massa da amostra, em gramas.

#### 4.1.3. Densidade relativa

A determinação da densidade relativa foi realizada conforme o método AOCS (1990). Uma amostra de 60 mL de óleo foi aquecida 20° C e adicionada em picnômetro de 50 mL previamente pesado. A amostra foi cuidadosamente colocada pelas paredes do recipiente até completar o seu total volume e levado a banho-maria a 25°C onde ficou imerso em água por 30 minutos. Após isso o picnômetro foi retirado e seco evitando o manuseio excessivo. Procedimento análogo foi feito com água no lugar das amostras. O conjunto foi pesado e a densidade foi calculada conforme a Equação 2.

$$D = \frac{(A-B)}{C} \quad (2)$$

D: densidade relativa a 25°C;

A: massa do recipiente contendo óleo, em gramas;

B: massa do recipiente vazio, em gramas;

C: massa da água a temperatura de 25°C, em gramas.

#### 4.1.4. Índice de saponificação

O índice de saponificação também foi determinado conforme metodologia descrita em AOCS (1990), onde 4 g de amostra previamente preparada em estufa a 105° C por 5 horas e 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% m/v foram adicionadas a um balão de fundo redondo de 250 mL. O balão foi conectado a um condensador de refluxo e aquecido sob leve fervura até completa saponificação da amostra. Ao término do processo o aquecimento foi desligado e a amostra deixada para resfriar. Após resfriamento foi lavada a parte interna do condensador com água e seu conteúdo, assim como a amostra foram transferidos para um erlenmeyer e adicionou-se a três gotas de solução indicadora de fenolftaleína e titulou-se com HCl 0,5M padronizado até total desaparecimento da coloração rosa.

Todo o procedimento foi realizado em triplicata, inclusive para o branco onde no lugar da amostra havia apenas água e os cálculos foram realizados conforme a equação 3.

$$IS = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B-A)}{P} \quad (3)$$

IS=índice de saponificação;

A = volume gasto na titulação da amostra, em mL;

B = volume gasto na titulação do branco, em mL;

f = fator de correção da solução de HCl 0,5 M;

P = massa da amostra, em gramas.

#### 4.1.5. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez seguiu o método de Lutz (1985) onde 2 g de uma amostra do OGR foram a 25 mL de solução neutra de éter etílico:álcool etílico, 2:1 v/v em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se 2 gotas de solução etanólica de fenolftaleína e titulou-se com solução padrão de Hidróxido de sódio 0,1 N até que a solução se tornasse rosa.

O procedimento foi realizado em triplicata e os volumes utilizados da base foram utilizados conforme a equação 4.

$$IA = \frac{V_x f_x 5,61}{P} \quad (4)$$

IA = índice de acidez, em mg KOH/gramas de amostra;

V = volume em mL de solução utilizada para titular a amostra;

f = fator de correção da solução de NaOH;

5,61 = equivalente grama do KOH;

P = massa, em gramas, da amostra de óleo.

#### 4.1.6. Teor de umidade

O teor de umidade foi medido base na norma ASTM D 12709 em um titulador Karl Fischer coloumétrico Órion AF7.

As amostras foram previamente pesadas entre 7,5 a 10 g e foram inseridas no compartimento de análise do equipamento, oque fez a leitura automaticamente.

## 4.2. Preparo da sílica sintética

O processo de produção da sílica descrito foi adaptado do método proposto por Prado e Faria (2005) [122].

Em um béquer de 500 mL foram misturados até a completa homogeneização 100 g de areia fina de construção (figura 9) e 200 g de carbonato de sódio (1:2 m/m). A mistura foi dividida entre 4 cadinhos de porcelana e levados a aquecimento em forno mufla (Fornitec, modelo F2 - DM/T) por 4 horas a 850° C. A mistura sólida ainda quente foi transferida para um funil de vidro de placa sinterizada e lavada com 200-300 mL de água fervente (o excesso de água nessa etapa acarreta em gasto excessivo de ácido na etapa seguinte). A solução resultante foi acidificada com HCl até a precipitação de um sólido branco (pH = 1) o qual foi filtrado a vácuo e lavado em água até pH 5. Após essa etapa a sílica foi levada à estufa (Nova Ética, modelo 404/2D) a 150° C por 4 horas para secagem e ativação. O produto obtido foi ainda passado pela peneira de 24 Mash em um tamisador automático para padronização (FIG. 10).

**Figura 9** – Areia branca de construção utilizada na produção de sílica.



Após a padronização a sílica foi dividida em duas partes contendo 100 g cada, as quais foram novamente levadas a calcinação por 4 horas, uma a 400 e a outra a 700° C, sendo a partir de então nomeadas S<sub>400</sub> a que foi calcinada a 400° C e S<sub>700</sub> a alíquota que recebeu tratamento térmico a 700° C.

Ao fim do processo as sílicas foram resfriadas em estufa para que não houvesse adsorção de umidade e conservadas em dessecador até o seu uso.

**Figura 10** – Sílica sintética



### 4.3. Preparo dos catalisadores

O processo de produção dos catalisadores a base de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  apresentados são uma adaptação do trabalho proposto por Macedo (2013).

Em um béquer (125 mL) 10.0 g da sílica gel  $\text{S}_{400}$ , foram misturadas com 10.0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e mantidos sob repouso em frasco fechado durante 12 horas. Após esse tempo foram adicionados 500 mL de água destilada (1:50 v/v) e acionada a agitação magnética à temperatura ambiente durante mais 12 horas. Ao término deste período, a mistura (sílica  $\text{S}_{400}$ , ácido sulfúrico e água) foi filtrada sob pressão reduzida, seca em estufa a  $150^\circ\text{C}$  durante 4 horas, resfriada à temperatura ambiente e armazenada em dessecador até seu uso como catalisador, chamado  $\text{C}_{400}$ .

O mesmo procedimento foi feito para a sílica gel  $\text{S}_{700}$  dando origem ao catalisador  $\text{C}_{700}$ .

### 4.4. Caracterização da sílica e do catalisador sulfonado

Os dois diferentes catalisadores ( $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$ ) e as diferentes sílicas gel ( $\text{S}_{400}$  e  $\text{S}_{700}$ ) foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (BET), DRX, EDS, IV, MEV e TG. A acidez dos catalisadores foram medidas por titulação potenciométrica usando padrão de NaOH e as quantidades de  $\text{H}^+$  presentes nos novos materiais foram de 1.32 mmol de  $\text{H}^+$  por grama de catalisador, para o  $\text{C}_{400}$  e de 1.44 mmol de  $\text{H}^+$  por grama de sílica gel para o  $\text{C}_{700}$ .

A área superficial BET e porosidade foram medidos em um equipamento Micrometric ASAP 2010. As micrografias de MEV foram realizadas em um aparelho Zeiss VEVO modelo 50. As amostras foram preparadas por deposição de sólidos sobre fita dupla face colada em um suporte de cobre e subsequente foi realizado o chapeamento com ouro com uma descarga elétrica de um metalizador modelo Bal-tec SCD 050. Padrões de difração de DRX foram coletados em um difratômetro RIGAKU, operado a 30 kV e 20 mA e utilizado radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15405\text{ nm}$ ). Os EDSs foram realizados em um equipamento da IXRF Systems, modelo 500 Digital Processing. A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada usando um analisador Perkin Elmer 1700. Os espectros de infravermelho de sólidos foram registrados pelo método de pastilhas de KBr no alcance de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  em um espectrômetro Varian 640 funcionando no modo Transformada de Fourier, FT-IR.

## 4.5. Produção e caracterização do biodiesel

### 4.5.1. Produção do biodiesel

Para critérios de comparação, no processo de produção de biodiesel à partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras residuais, foram testados além dos dois catalisadores heterogêneos a base de sílica sulfúrica ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ),  $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$ .

Em todos os processos o meio reacional consistia em 20.0 mL (18.0 g) de OGR purificado, 180 mL de metanol e foram realizadas em balão de fundo redondo de 250 mL de três juntas acoplado a um condensador de refluxo, mantido sob agitação magnética e aquecimento à temperatura de ebulição do álcool (FIG. 11).

**Figura 11** – Aparato reacional com refluxo, aquecimento e agitação. Manta Fisaton 22M.



Fonte MACEDO, 2013.

Para alcançar uma conversão total dos óleos e gorduras residuais, para os catalisadores heterogêneos a proporção catalisador/óleo foi ajustada para 10%, o ácido sulfúrico e o PTSA sob condições de catálise homogêneo para 5% em ambos os casos.

Durante as duas primeiras horas, as amostras eram coletadas a cada 20 minutos para acompanhamento da reação por cromatografia em camada delgada (CCD) e purificada para posterior Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (CG/EM). Após esse período as amostras passaram a ser coletadas de hora em hora até o fim da reação. As amostras coletadas eram transferidas para um funil de separação, lavadas com solução saturada de cloreto de sódio, extraídas em hexano e rotaevaporadas até total remoção do solvente.

Após o período reacional, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e filtrada a vácuo para a separação do catalisador, foi transferida para um funil de separação de 125 mL onde o glicerol decantado foi transferido a um segundo funil e o biodiesel lavado com água deionizada até pH neutro, transferido para um frasco erlenmeyer também de 125 mL e seco em sulfato de magnésio anidro ( $\text{MgSO}_4$ ).

O acompanhamento por CCD foi realizado utilizando placas de alumínio Alugram (sílica gel 60 uv254), uma mistura eluente contendo hexano:acetato de etila:ácido acético glacial na proporção e 9,5:0,5:0,5 e vapores de iodo como revelador.

#### 4.5.2. Análises de CG/EM

O conteúdo em ésteres metílicos (biodiesel) e os rendimentos foram determinados com um Cromatógrafo a Gás/Espectrômetro de massas GC/MS-QP, 2010/AOC 5000, AUTO INJECTOR/Shimadzu, equipado com um split capillary inlet.

A separação dos diferentes ésteres metílicos oriundos dos triacilgliceróis foram realizadas em uma coluna Agilent J&W GC DB-5 MS de (30m x 0.25mm, 0.25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme). A temperatura inicial de aquecimento foi de 100° C, durante 4 min; aumentada em 5° C.min<sup>-1</sup> até os 200° C, durante 8 min; aumentada 10° C.min<sup>-1</sup> até atingir 260° C (limite máximo de temperatura) e mantido a esta temperatura por 10 min.

Os espectros de massas foram obtidos por inserção direta e energia de ionização de 70 eV em um espectrômetro de massa Bruker micro TOFQ II - ESI-TOF usado no modo positivo de detecção, com uma solução de calibração interna de 10mg/mL NA-TFA (TOF). As condições Analíticas foram: End Plate: 500 Volts; Capillary: 4500 Volts; Capillary Exit: 120 Volts; Skimmer 1:50 Volts; Skimmer 2:22 Volts; Transfer: 57 $\mu\text{s}$ ; Dry Gas Temp 180° C; Dry Gas Flow 4 L/min; Neb Gas Pressure of nitrogen gas 0.4 Bar.

#### 4.5.3. Análises de RMN

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetro de Bruker, Avance DRX 500, equipado com sonda dual para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  a 500,13 MHz. As amostras foram colocadas em tubos de 5 mm e dissolvidas em  $\text{CDCl}_3$ . As condições de operação do equipamento foram: temperatura de 300 K, SF 400, 13 MHz para  $^1\text{H}$  e 100,61 MHz para  $^{13}\text{C}$ .

#### 4.5.4. Análise CG/FID

A quantidade de ésteres metílicos (biodiesel) produzidos foi determinada de acordo com o método de teste para biodiesel ABNT NBR 15342 com um Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 equipado com um detector de ionização de chama (flame ionization detector - FID) e uma coluna capilar de alta temperatura Zebron TM ZB-5HT Inferno<sup>TM</sup> de 30 m (comprimento) x 0.32mm (diâmetro) x 0.1  $\mu\text{m}$  (espessura do filme).

Durante a análise, a temperatura inicial é de 60 °C durante os primeiros 2 minutos, é aumentada para 220 °C a uma taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , e finalmente, até 240°C a 5° C  $\text{min}^{-1}$  na qual é mantida durante os últimos 7 minutos. A temperatura do injetor e do detector foi mantida em 250 °C.

As amostras foram preparadas usando heptano como solvente e 0.5  $\mu\text{l}$  foram injetados no CG.

Seus resultados podem ser observados no Anexo A.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos interesses do nosso grupo de pesquisa está no desenvolvimento de misturas catalíticas sólidas, através da imobilização de sais inorgânicos, tais como,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NbCl}_5$  ou ácidos de Bonsted-Lowry ( $\text{HCl}$ ) em diferentes substratos, os quais foram constituídos por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carvão ativado,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As diferentes misturas catalíticas foram empregadas com sucesso em reações de esterificação (BARBOSA et. al 2015; 2013; 2008 e 2006). Buscando ampliar os estudos sobre desenvolvimento e aplicação de catalisadores sólidos, neste trabalho nossa atenção foi direcionada para a possibilidade de utilizar o catalisador,  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , previamente preparado à partir da imobilização de grupos sulfônicos em sílica gel, a qual foi produzida diretamente à partir de areia de construção e carbonato, em reações de transesterificação de triacilglicerídeos, oriundos de óleos e gorduras residuais de fritura.

Durante o desenvolvimento do trabalho de mestrado a mistura catalítica,  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , foi inicialmente empregada na síntese direta de ésteres benzílicos (BARBOSA, 2015). Estes resultados nos levaram ao desenvolvimento de duas espécies catalíticas a base de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , uma delas é a  $\text{C}_{400}$ , a qual foi obtida a partir da imobilização de grupos sulfônicos em sílica gel previamente aquecida a  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{S}_{400}$ ) e a outra é a  $\text{C}_{700}$ , obtida de sílica gel aquecida a  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{S}_{700}$ ).

As características físico-químicas da sílica gel obtida e das duas espécies catalíticas,  $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$ , estão descritas a baixo.

### 5.1. Caracterização da sílica gel e dos catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , $\text{C}_{400}$ e $\text{C}_{700}$ .

#### 5.1.1. Por adsorção de nitrogênio (BET)

As diferentes temperaturas ( $400^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ ) nas quais foram submetidas a sílica gel, levaram a duas espécies catalíticas,  $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$ . São apresentados a seguintes diferenças em seus parâmetros texturais. Para o catalisador  $\text{C}_{400}$  obtiveram-se volumes de poros na faixa de  $0.23\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e área de superfície de  $31.06\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , sendo que para o  $\text{C}_{700}$ , o volume de poros foi de  $0.20\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e a área superficial de  $23.10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (BET), tabela 4. O diâmetro de poros dos materiais variou em todas as faixas de diâmetro de poros, nos domínios, micro, meso e macroporos.

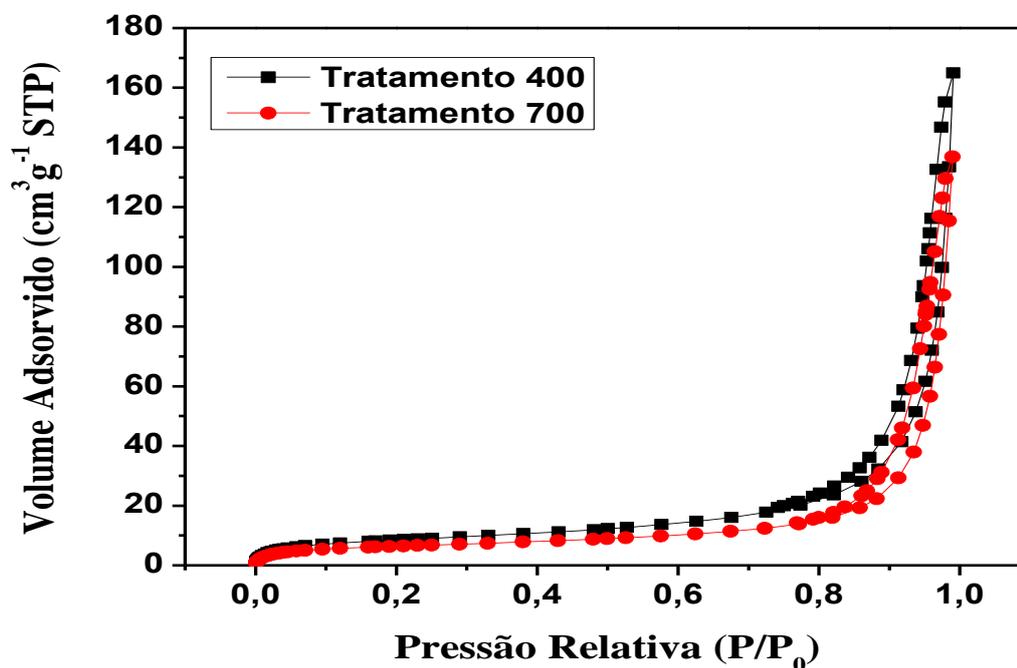
**Tabela 4** – Parâmetros texturais dos C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>.

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>T</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>BET</sub></b>
Sílica	228	0,43	28
C <sub>400</sub>	31,06	0,23	84
C <sub>700</sub>	23,10	0,20	120

**Nota:** S<sub>BET</sub> - valor de área superficial específica obtida pelo BET V<sub>T</sub> - volume total de mesoporos primários, obtido quando P/P<sub>0</sub> = 0,98. C<sub>BET</sub> é a constante física adimensional tirada da equação do BET.

Os parâmetros C<sub>BET</sub> obtidos da equação BET da adsorção de Nitrogênio a 77K que estão apresentados na Tabela 4 indicam a magnitude da energia de interação adsorvente-adsorbato. Assim, é recomendado que os valores de C sejam expressos, e não convertidos em entalpia de adsorção (SING et. al. 1985). Um alto valor de C<sub>BET</sub> (acima de 100) indica fortes interações adsorvente-adsorbato. Para materiais à base de sílica, os valores calculados para C<sub>BET</sub> são utilizados para inferir sobre a polaridade superficial. No caso dos materiais mesoporosos de sílica, altos valores de C<sub>BET</sub> indicam fortes interações entre as moléculas de Nitrogênio e os grupos hidroxila da superfície. Conforme relatado na Tabela 4, o C<sub>700</sub> possui um valor para C<sub>BET</sub> de 120, indicando que sua polaridade superficial é maior do que a amostra tratada a 400° C (C<sub>400</sub>).

As isotermas de adsorção de Nitrogênio (BET) do C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> estão apresentada na figura 12. Observa-se que as isotermas pertencem ao tipo IV, características de materiais mesoporosos onde a pressão relativa varia pouco a pesar da grande variação do volume adsorvido, com histereses do tipo H1 onde a pesar das curvas de adsorção e dessorção não coincidirem, eles apresentam uma distribuição de poros uniforme, conforme classificação da IUPAC, relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (SING et. al. 1985). Acima de P/P<sub>0</sub> = 0,5 há aumento de gás adsorvido e os volumes adsorvidos associados de todas as isotermas aumentaram significativamente para uma pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) igual a aproximadamente 0,75 o que se relaciona com a condensação capilar do Nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa não organizada. O ponto de inflexão P/P<sub>0</sub> entre 0,8 e 1 confirma esta característica de mesoporos (KRUK et. al. 2003).

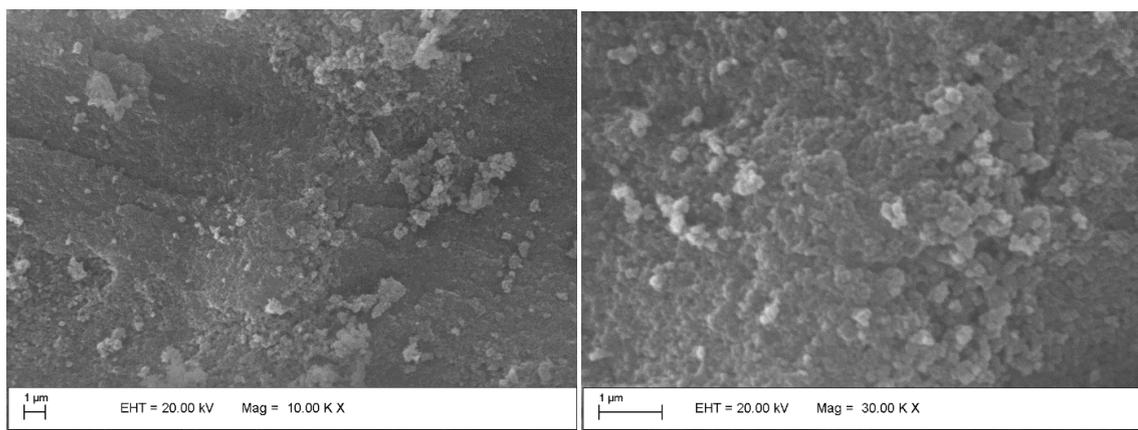
**Figura 12** - Isotermas de adsorção de Nitrogênio dos catalisadores, C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>.

### 5.1.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

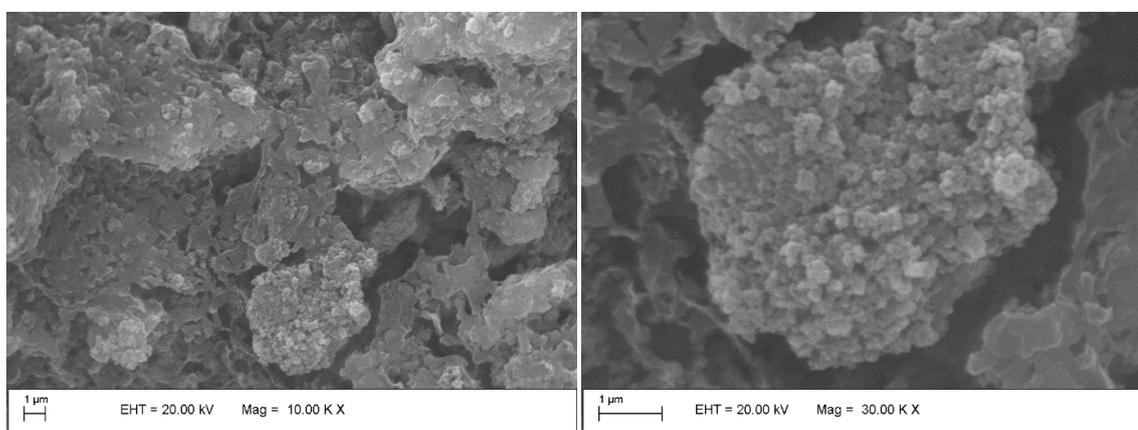
Nesta seção foram omitidas as imagens da sílica gel S<sub>700</sub> e do catalisador C<sub>700</sub>, por se tratarem de imagens similares as da S<sub>400</sub> e ao C<sub>400</sub>, onde, independente do catalisador analisado, apenas podem ser observadas as diferenças entre estes e as sílicas que lhes deram origem.

As diferenças notáveis entre a sílica gel (S<sub>400</sub>) e o material sulfonado (C<sub>400</sub>) também é evidente a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas nas Figuras. 13 (sílica) e 14 (catalisador) em diferentes ampliações. É evidente que a distribuição uniforme das partículas de sílica, que são responsáveis pela sua grande área superficial, tende a formar agregados quando sulfonadas. Também após a sulfonação, os agregados estão bem separados por macroporos de vários nanômetros.

**Figura 13** – Imagem de MEV da sílica gel amorfa.

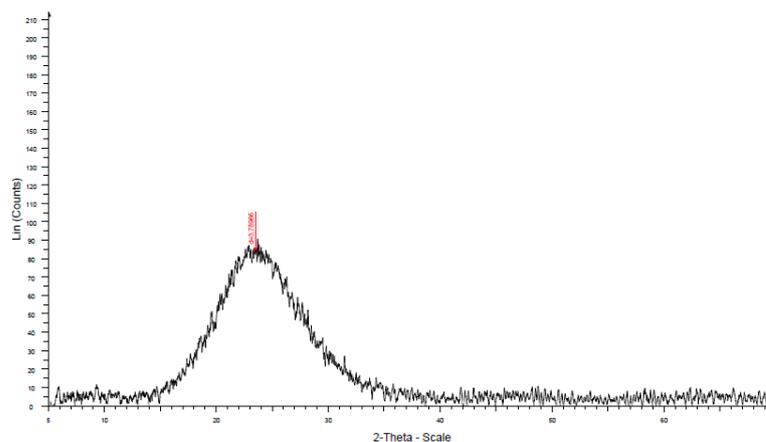
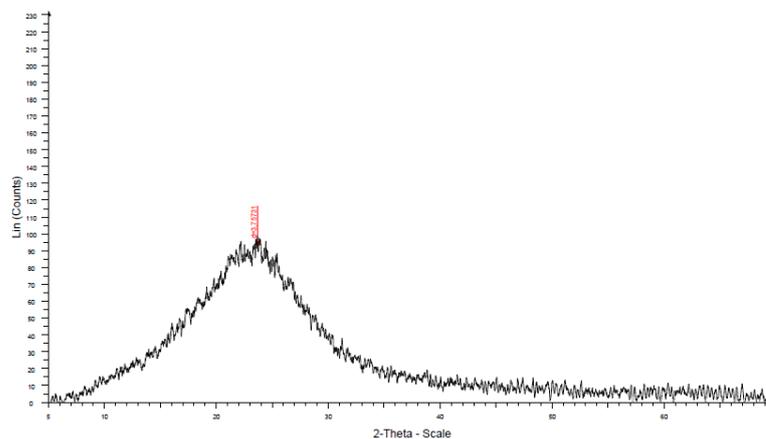


**Figura 14** - Imagens de MEV do catalisador C<sub>400</sub>.



### 5.1.3. Por difração de raios-X (DRX)

A natureza não cristalina da sílica gel (S<sub>400</sub>) (FIG. 15a) e do catalisador sulfonado (C<sub>400</sub>) (FIG. 15b) foi confirmada por difração de raios-X (DRX), os quais apresentaram picos largos em  $2\theta = 23^\circ$  (SHATERIAN et. al. 2008). Vale ressaltar, que nesta seção novamente foram omitidos os espectros da sílica gel S<sub>700</sub> e do catalisador C<sub>700</sub>, por se tratarem de espectros análogos ao da S<sub>400</sub> e ao do C<sub>400</sub>.

**Figura 15a** – Espectro de raio-X da sílica gel, S<sub>400</sub>.**Figura 15b** – Espectro de raio-X do catalisador, C<sub>400</sub>.

#### 5.1.4. Espectroscopia de infravermelho (IV)

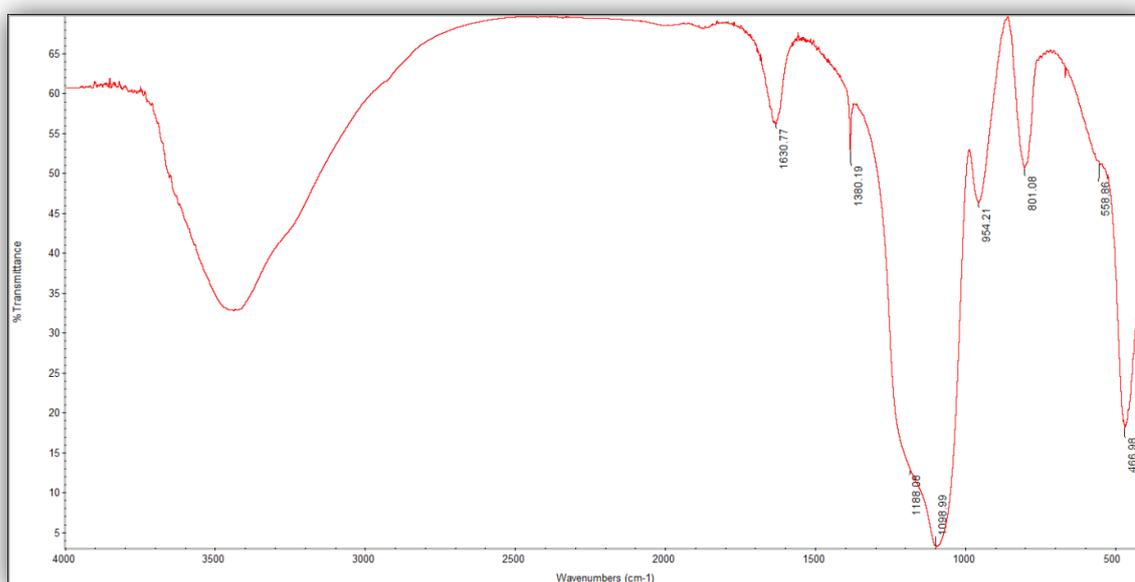
Nesta seção os espectros de infravermelho da sílica gel S<sub>700</sub> e do catalisador C<sub>700</sub>, por se tratarem de espectros similares aos da S<sub>400</sub> e ao C<sub>400</sub> novamente foram omitidos. Os resultados apresentados, neste caso, serviram apenas para indicar a presença ou ausência de determinados grupos nas sílicas e catalisadores.

Sílica gel, S<sub>400</sub>.

O espectro de infravermelho da sílica gel, S<sub>400</sub>, (FIG. 16) é também representativo de uma sílica gel amorfa (LOTTERO, 2005; BARBOSA, 2008). As bandas de absorção características estão em torno de 3.400 e 1.630 cm<sup>-1</sup> e estão associadas aos modos de deformação axial e angular da molécula de água, com uma banda larga em 3.200 e uma fraca absorção em 960 cm<sup>-1</sup>, relacionada com as vibrações dos grupos -OH e silanol (Si-OH) da

sílica (MUSIC et. al. 2011). Também características são as bandas em  $1.090$  e em  $1.190\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao modo de deformação axial assimétrica das ligações Si-O-Si (MUSIC et. al. 2011; ALMEIDA e colaboradores 1990). A absorção a  $800\text{ cm}^{-1}$  do estruturado anel tetraedro,  $\text{SiO}_4$  (Si-O-Si deformação axial simétrica), as vibrações referentes as deformações angulares de Si-O-Si em  $470\text{ cm}^{-1}$ , e a bandas harmônicas (overtone) típicas das sílicas amorfas na região de  $1800\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  (ALMEIDA e colaboradores 1990) completam o espectro de infravermelho da sílica gel.

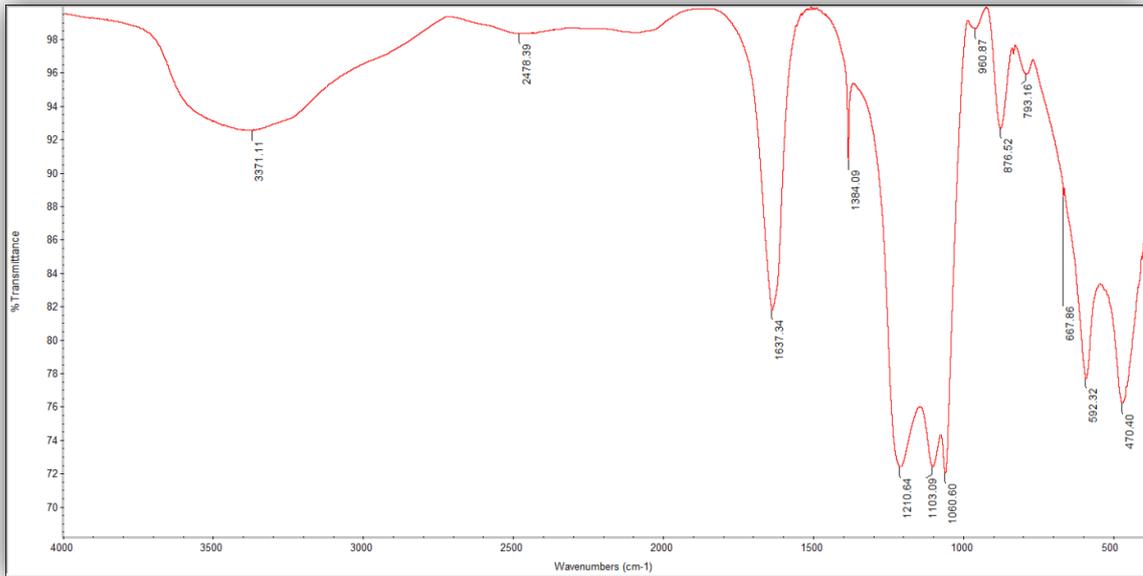
**Figura 16** - Espectro de IV-TF da sílica gel  $\text{S}_{400}$



O espectro de IV da sílica sulfonada (FIG. 17) demonstrou diferenças notáveis. Por exemplo, as bandas de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $3.400\text{ cm}^{-1}$  tornam-se muito mais largas, com características adicionais de ligações de hidrogênio intramoleculares em  $2.900\text{-}2.100\text{ cm}^{-1}$ , com concomitante aumento da deformação angular da  $\text{H}_2\text{O}$  em  $1.637\text{ cm}^{-1}$ . Estas alterações certamente refletem o alojamento adicional de moléculas de água através de ligações de hidrogênio aos grupos  $-\text{SiOH}$  e  $-\text{O-SO}_3\text{H}$  da sílica sulfonada. É digno de nota o desdobramento das absorções no alcance de  $1.210\text{-}1.040\text{ cm}^{-1}$  no espectro do catalisador, o que indica uma profunda alteração no arranjo original da estrutura da superfície Si-O-Si, também refletido no enfraquecimento da banda Si-OH em  $960\text{ cm}^{-1}$ . As contribuições dos grupos  $-\text{O-SO}_3\text{H}$  para as absorções do espectro de infravermelho do catalisador são ambíguas, por causa da proximidade dos pesos atômicos do silício e do enxofre tetraédrico ligado ao oxigênio. No entanto, pode-se supor que o aumento do modo da absorção da vibração

longitudinal óptica (LO) do Si-O-Si em  $1.210\text{ cm}^{-1}$  e o modo de deformação angular assimétrica transversal óptica (TO) das ligações Si-O-Si em  $592\text{ cm}^{-1}$  (PUTZ, 2012), pode ser devido à presença dos grupos  $-\text{OSO}_3\text{H}$  do catalisador.

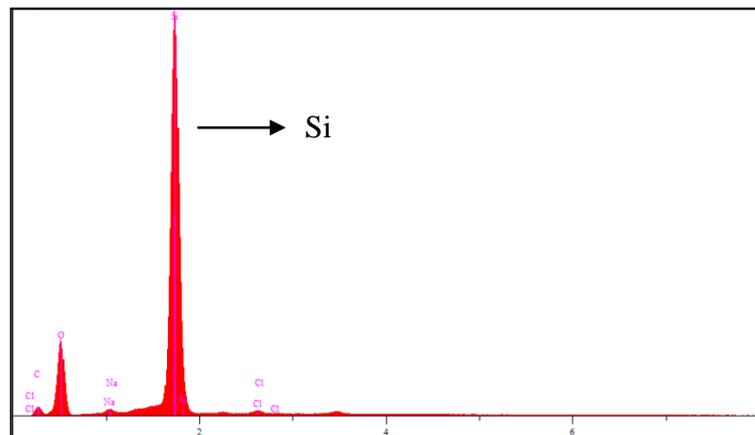
**Figura 17** - Espectro de IVFT do  $\text{C}_{400}$ .



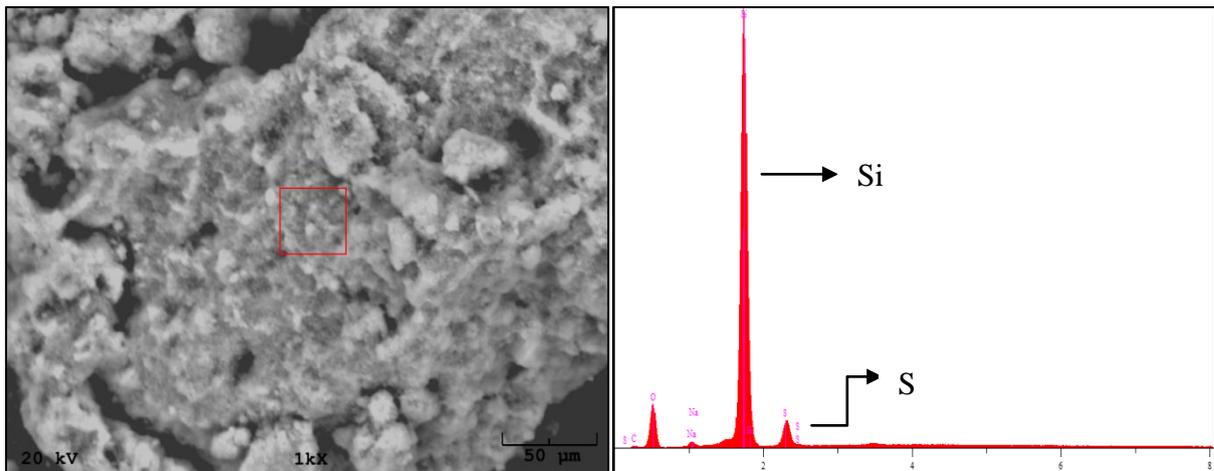
### 5.1.5. Por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Os elementos constituintes na sílica gel produzida a partir de areia (FIG. 18), assim como, a presença de enxofre na mistura catalítica foi também determinada por EDS (FIG 19 e 20).

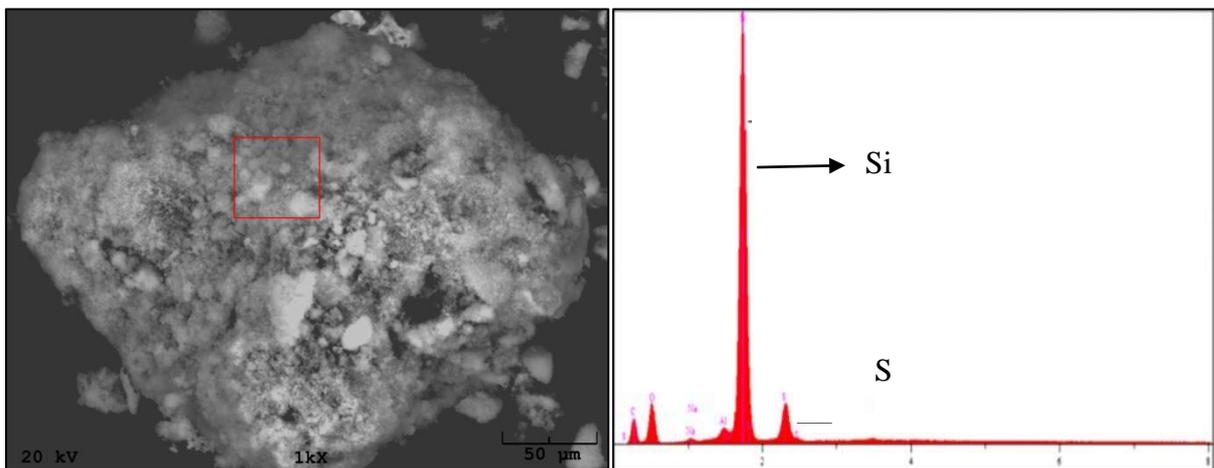
**Figura 18** – Análise de EDS da sílica gel.



**Figura 19** – Análise de EDS do catalisador C<sub>400</sub>.



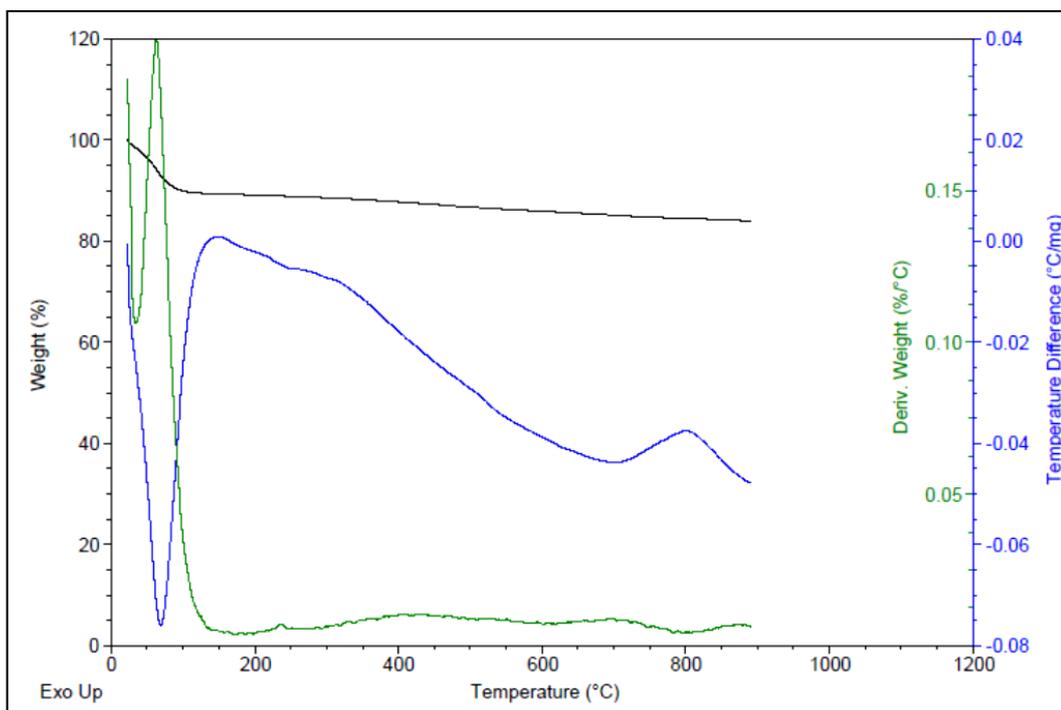
**Figura 20** – Análise de EDS do catalisador C<sub>700</sub>.



5.1.6. Métodos termoanalíticos (Análise Termogravimétrica – TGA; Termogravimetria Derivativa – DTG; Análise Térmica Diferencial - DTA).

A sílica gel, assim como os seus catalisadores derivados também tiveram o seu comportamento térmico avaliado como pode ser observado nas figuras 21, 22 e 23 onde são apresentadas curvas de TGA/DTG/DTA.

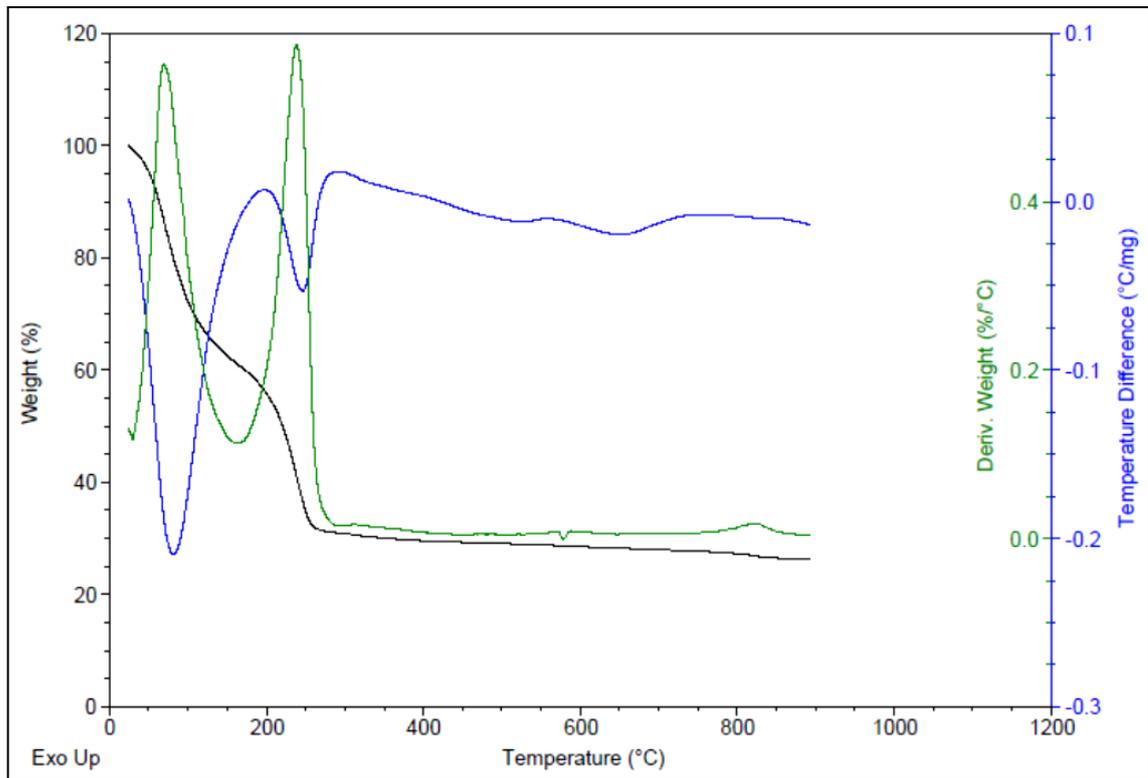
**Figura 21** - Curvas de TGA/DTG/DTA da sílica gel em ar sintético (25 a 900° C).



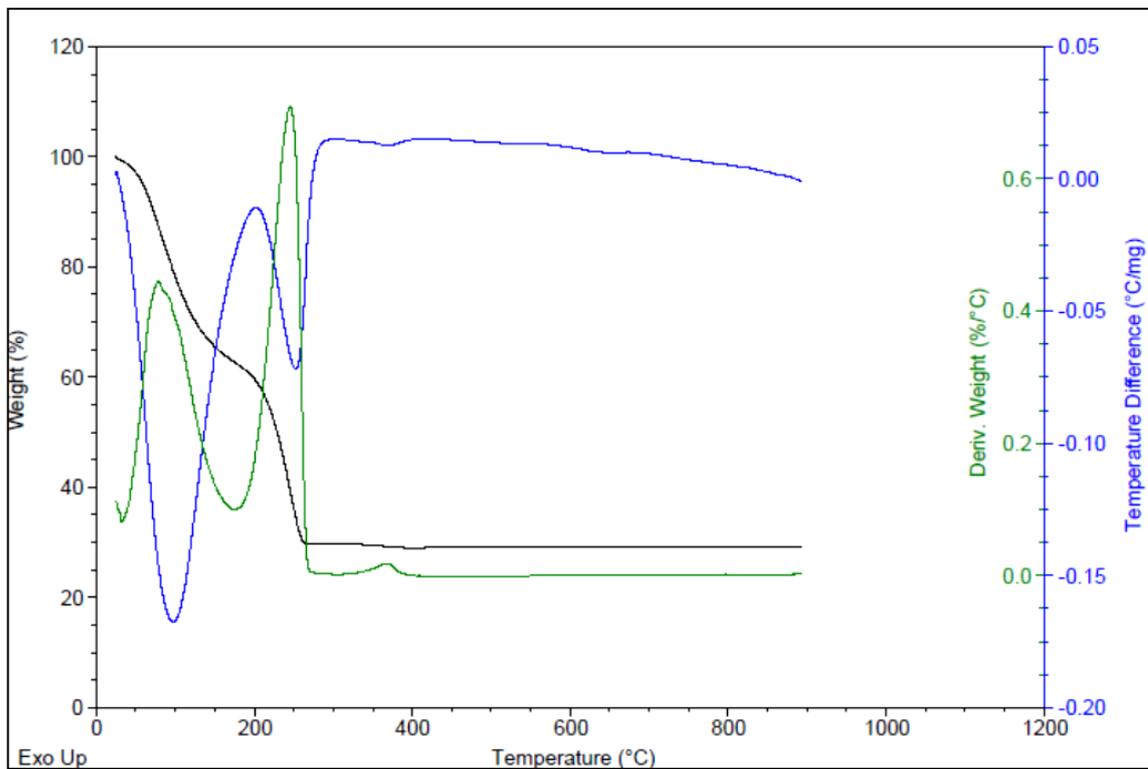
Na figura 21, a decomposição da sílica gel em atmosfera de ar sintético ocorreu em uma só etapa. Este passo, desde a temperatura ambiente até 149.71° C está relacionada com a eliminação endotérmica de moléculas de água e a formação do gel anidro.

A decomposição dos catalisadores (FIG. 22 e 23) ocorreu em duas etapas. O primeiro passo, a temperatura ambiente até 169.39° C, também está relacionado com a eliminação endotérmica de moléculas de água e formação de catalisador anidro; o segundo passo, até 240° C, corresponde à perda endotérmica dos grupos sulfônicos ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ).

**Figura 22** - Curvas de TGA/DTG/DTA do catalisador C<sub>400</sub> em ar sintético (25 a 900°C).



**Figura 23** - Curvas de TGA/DTG/DTA do catalisador C<sub>700</sub> em ar sintético (25 a 900°C).

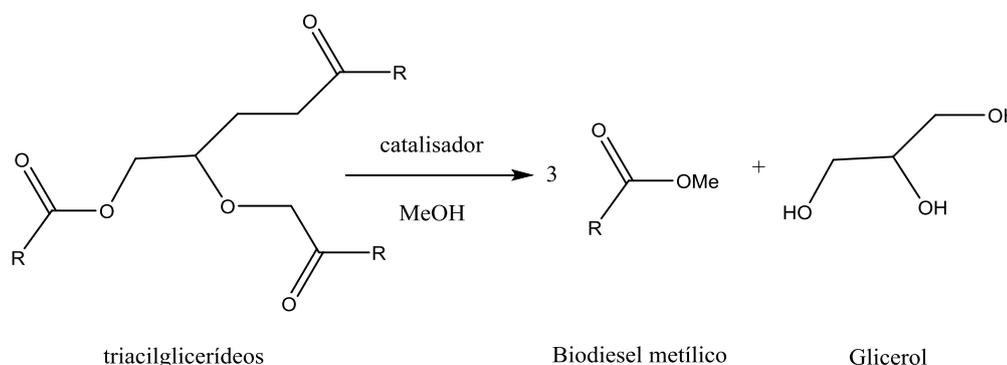


## 5.2. Produção e caracterização do biodiesel via catálise heterogênea

### 5.2.1. Reações de transesterificação dos triacilglicerídeos oriundos do OGR com metanol.

Este trabalho foi desenvolvido como objetivo de realizar um estudo cinético das reações de transesterificação de triacilglicerídeos oriundos de óleo e gorduras residuais empregando os catalisadores  $C_{400}$  e  $C_{700}$  desenvolvidos, assim como, proporcionar uma nova metodologia de produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade, caracterizada pela redução catalítica de grupos sulfônicos, figura 24.

**Figura 24** – Transesterificação de triacilglicerídeos contidos no OGR através dos catalisadores  $C_{400}$  e  $C_{700}$ .



As reações de transesterificação de triacilglicerídeos foram realizadas sob condições de refluxo a temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ , portanto temperatura similar a empregada em processos básicos. Essa temperatura é explicada pelo fato de que os catalisadores sólidos  $C_{400}$  e  $C_{700}$  possuem uma baixa capacidade calorífica e assim não permitem temperaturas elevadas no sistema reacional. Com relação a quantidade catalítica, esta foi definida em 10% massa/massa (catalisador/OGR), para tanto levou-se em consideração o trabalho desenvolvido por nosso grupo de pesquisa empregando  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , onde a sílica foi previamente aquecida a  $150^{\circ}\text{C}$  ( $S_{\text{BET}}=23\text{m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{T}}=0.09\text{ cm}^3/\text{g}$  e  $C_{\text{BET}}=120$ ) e também utilizada em um processo de transesterificação de triacilglicerídeos oriundos de OGR (MACEDO, 2013).

Os volumes de metanol utilizado nos processos reacionais de transesterificação foram determinados de acordo com os tempos reacionais necessário para que ocorresse o total consumo dos triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos contidos nos OGR ou no caso do diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos, formados durante o transcorrer da reação. Os desenvolvimentos das reações de transesterificação empregando  $C_{400}$  e  $C_{700}$  foram acompanhados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), usando uma mistura de

eluente contendo hexano/acetato de etila/ácido acético glacial na proporção de 9,5:0,5:0,5, a qual permitiu a visualização dos reagentes, dos intermediários formados e dos produtos e, portanto, a visualização das manchas referentes aos triacilglicerídeos, aos monos e diacilglicerídeos e os ésteres metílicos. Assim como foi possível observar por Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massa (CG/EM). Os volumes de metanol utilizados, assim como, os tempos de reação obtidos em cada processo realizado empregando 10% m/m de C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>, estão apresentados na tabela 5 abaixo.

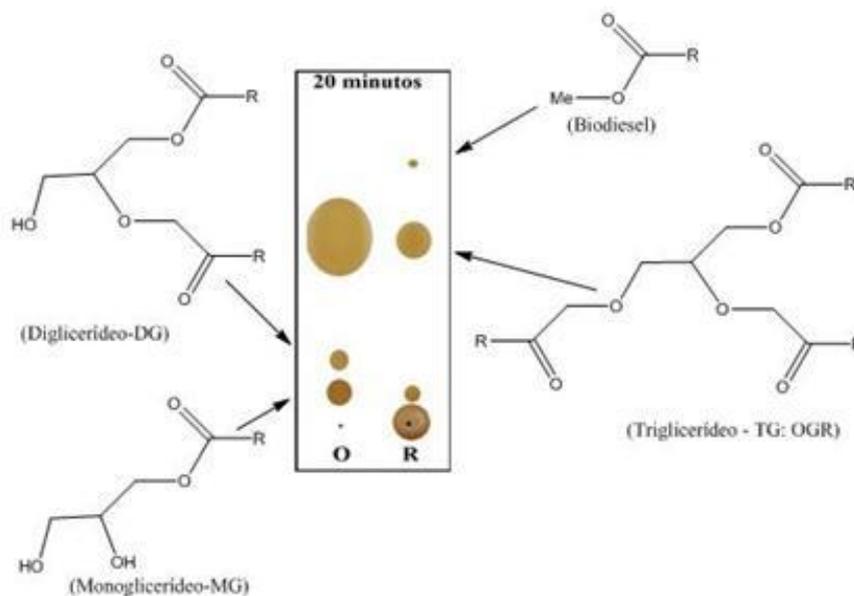
**Tabela 5** – Tempo de reação em função da quantidade de metanol utilizado.

Metanol (mL)	Tempo de reação (horas)		Rendimento	
	C <sub>400</sub>	C <sub>700</sub>	C <sub>400</sub>	C <sub>700</sub>
<b>180</b>	8	6	99,2	99,4
<b>160</b>	12	12	99,0	99,3
<b>140</b>	18	14	98,4	99,1
<b>120</b>	22	15	96,9	98,7
<b>100</b>	30	16	96,2	98,1
<b>80</b>	42	19	94,2	96,5
<b>60</b>	48	36	93,1	96,0
<b>40</b>	*	*	59,8	63,8

Pode-se observar pelos resultados apresentados acima que o tempo reacional aumenta com a diminuição do volume de metanol empregado no processo. Quando o volume utilizado foi de 180 mL, o processo reacional ocorreu em tempos bem reduzidos, respectivamente 6 horas para a transesterificação empregando C<sub>700</sub> e 8 horas quando empregamos C<sub>400</sub>. O efeito do solvente se torna evidente quando reduzimos o volume para 40 mL, neste caso não ocorreu a conversão total dos triacilglicerídeos, mesmo após 72 horas de agitação sob refluxo da mistura reacional para ambos os catalisadores. Este efeito acontece devido ao fato de que os triacilglicerídeos são pouco solúveis em metanol. Com base nos resultados apresentados, com as condições reacionais foram definidas em 18,0 gramas de OGR, 10% m/m de catalisador (C<sub>400</sub> ou C<sub>700</sub>).

Para maior entendimento dos processos reacionais, na figura 25 está descrita a plotagem de uma placa cromatográfica obtida após 20 minutos de reação de transesterificação de triacilglicerídeos empregando o catalisador C<sub>400</sub>.

**Figura 25** – Plotagem da cromatoplaça de Cromatografia em Camada Delgada, em uma reação de transesterificação usando o catalisador  $C_{400}$  no tempo 20 minutos.



Nesta plotagem, a letra “O” sinaliza o ponto de aplicação dos triacilglicerídeos oriundo do OGR utilizado como reagente ou material de partida e a letra “R”, o ponto de aplicação do conteúdo da mistura reacional. Ainda na plotagem, pode-se perceber que com apenas 20 minutos de reação já é observada a formação de ésteres metílicos (biodiesel), uma mancha no canto superior direito. Este fato também pode ser confirmado pela presença de uma mancha referente ao glicerol, a qual aparece sobre o ponto “R”, assim como, pelo consumo dos diacilglicerídeos presentes em misturas com monoacilglicerídeos e aos triacilglicerídeos formadores do material de partida.

O processo reacional foi também acompanhado pela técnica de Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas. Neste processo de análise as amostras contendo a mistura reacional coletadas a cada 20 minutos e extraídas em hexano (vide procedimento experimental, pagina 47, item 4.5.1.) foram analisadas e desta forma os rendimentos parciais e totais em ésteres metílicos foram determinados. Os resultados estão apresentados na tabela 6.

**Tabela 6** – Conversão em ésteres metílicos em função do tempo para o catalisador  $C_{400}$ .

Tempo (minutos)	Conversão (%)
5	0,1
10	0,4
15	0,9

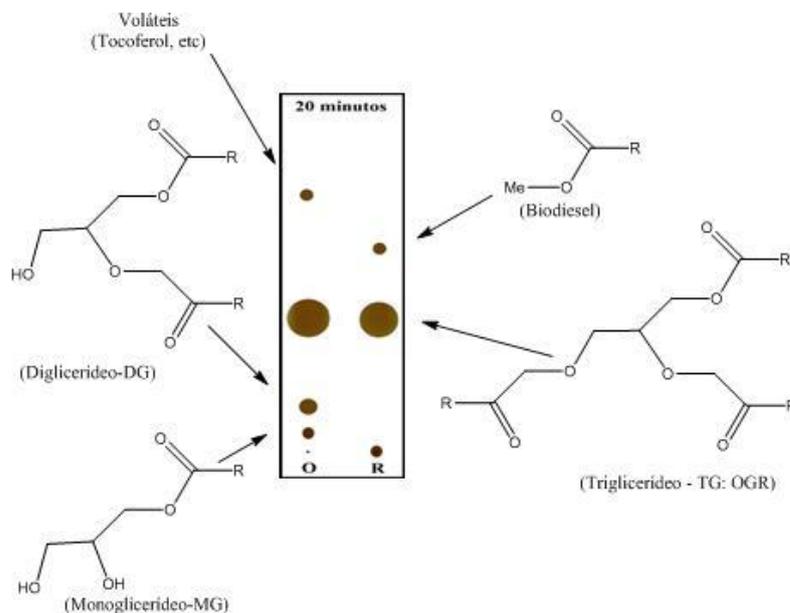
---

<b>20</b>	3,9
<b>40</b>	7,9
<b>60</b>	11,7
<b>80</b>	15,8
<b>100</b>	19,6
<b>120</b>	23,5
<b>180</b>	35,2
<b>240</b>	47,1
<b>300</b>	58,8
<b>360</b>	70,5
<b>420</b>	82,3
<b>480</b>	94,0
<b>540</b>	97,4
<b>600</b>	97,9
<b>660</b>	98,2
<b>720</b>	98,2

---

Processo similar de acompanhamento da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos foi realizado empregando o catalisador C<sub>700</sub>. Na figura 26, esta representada a plotagem da placa cromatográfica realizada durante a reação, onde também é possível observar a formação de ésteres metílicos (biodiesel) já nos 20 minutos iniciais de reação. Desta vez, foi evidenciado não apenas a formação do glicerol e consumo dos monoacilglicerídeos, mas também o desaparecimento dos diacilglicerídeos antes presentes no reagente (material de partida e observado logo acima do ponto “O”). Este fato demonstra que nos primeiros 20 minutos de reação ocorre o consumo dos mono e diacilglicerídeos, permanecendo os triacilglicerídeos presentes no reagente, este fato deve estar relacionado a questões estéricas, as quais diminuem a reatividade dos triacilglicerídeos perante os demais glicerídeos. Nesta figura também é notada a presença de compostos voláteis como o tocoferol (mancha mais alta presente no canto esquerdo).

**Figura 26** – Plotagem da cromatoplaça de Cromatografia em Camada Delgada, a partir da reação de transesterificação usando o catalisador  $C_{400}$  no tempo 20 minutos.



A tabela 7 apresenta os rendimentos parciais e total em ésteres metílicos determinados por análise de CG/EM para o catalisador de 700.

**Tabela 7** – Conversão em ésteres metílicos em função do tempo para o catalisador  $C_{700}$ .

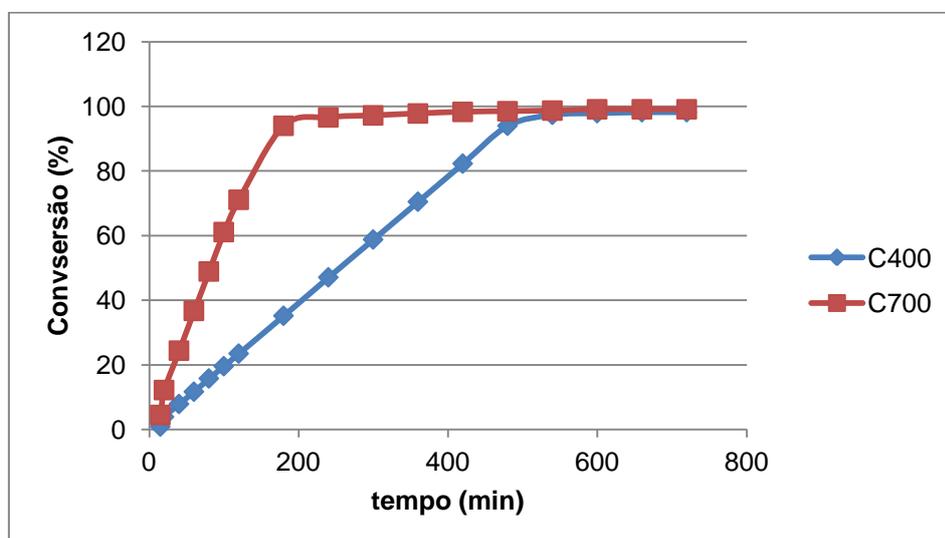
Tempo (minutos)	Conversão (%)
5	0,3
10	2,4
15	4,5
20	12,2
40	24,4
60	36,7
80	48,9
100	61,1
120	71,1
180	94,0
240	96,6
300	97,2
360	97,8
420	98,3

480	98,5
540	98,7
600	99,1
660	99,1
720	99,1

Os resultados da variação da porcentagem de ésteres metílicos com o tempo para a reação de transesterificação de triacilglicerídeos contidos no OGR em temperatura constante (65° C) envolvendo cada um dos catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> são apresentados na curva de conversão na figura 29. Nesta figura não estão demonstradas as curvas relacionadas aos intermediários monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, assim como, para o glicerol formados durante cada um dos processos reacionais.

A figura 27 revela uma curva sigmoide baseada nos dados das tabelas 6 e 7 para a produção de ésteres metílicos, o que indica uma baixa velocidade de reação, inicialmente ocorre um aumento repentino da velocidade de reação e finalmente uma redução quando a reação se aproxima do final. Este comportamento é típico de reação auto catalítica ou de reação com mecanismos variáveis. Visto que as reações de transesterificação de triacilglicerídeos não são conhecidas como reações auto catalíticas, a segunda possibilidade caracteriza inicialmente uma região controlada pela transferência de massa (lenta) seguida por uma região controlada cineticamente (rápida) e uma região final lenta onde o equilíbrio é alcançado.

**Figura 27** – Conversão dos triglicerídeos contidos no OGR em ésteres metílicos (biodiesel) a 65° C dos catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>.



Durante a transesterificação, o máximo de rendimento obtido em ésteres metílicos foi de 98.5% em 480 minutos (8 horas) empregando o catalisador C<sub>400</sub> e de 98% (360 minutos) para o C<sub>700</sub>. No processo de transesterificação catalisado por base, o aumento do tempo de reação, assim como, o aumento da temperatura reacional são fatores que fazem com que o rendimento em ésteres metílicos diminua mesmo após as reações terem atingido o equilíbrio, devido à natureza reversível destas reações. No presente trabalho não houve qualquer problema relacionado a diminuição de rendimento quando aplicamos os catalisadores sólidos, pois nos casos dos catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> a temperatura do meio reacional jamais variou de 65°C independentemente da quantidade de calor fornecida ao sistema reacional, este fator é devido à baixa capacidade calorífica da sílica gel, a qual serve de suporte para os catalisadores sintetizados (BARBOSA, 2015). Desta forma, esta condição de temperatura foi tomada como padrão para todas as demais reações.

Os catalisadores sólidos C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> apresentando índices de acidez de 1.32 e de 1.44 mmols H<sup>+</sup>/g respectivamente, foram utilizados em reações de transesterificação de triacilglicerídeos, a difusão dos reagentes nos poros sólidos não se mostraram dificultada pela viscosidade dos triacilglicerídeos reagentes, visto que os tempos reacionais obtidos foram baixos para uma catalise heterogênea ácida. Além disso, neste processo não foram empregadas temperaturas elevadas para acelerar o processo reacional, visto que SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H possui uma baixa capacidade calorífica. Desta forma, a cinética de transesterificação dos triacilglicerídeos foi obtida em uma temperatura similar a empregada em processos catalíticos básicos.

Em todas as reações de transesterificação empregando os diferentes sistemas catalíticos foi utilizada uma proporção de MeOH/OGR de aproximadamente 220:1 (mol/mol), a razão para esta alta proporção, está na necessidade de transferência de massa do OGR para a fase metanólica (alcoólica), desta forma, a melhor opção para aumentar a velocidade da reação foi aumentada a quantidade de metanol na fase metanólica (alcoólica).

A eficiência catalítica dos catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> em reações de transesterificação também foi determinada pelo cálculo do TOF, Turnover Frequency, ou seja, eficiência de processos em português e do TON, Turnover Number, que é o número de rotações em português. Após terem seus valores confrontados, com observado na figura 29, foi confirmado um melhor desempenho do catalisador C<sub>700</sub>.

**Tabela 8** – TON e TOF dos catalisadores para duas horas de reação

<b>Catalisador</b>	<b>TON (x10<sup>-6</sup>)</b>	<b>TOF (x10<sup>-6</sup>/h)</b>
<b>C<sub>400</sub></b>	472	236
<b>C<sub>700</sub></b>	1921	960

Em todas as reações foram observadas duas etapas, a primeira de elevada atividade catalítica, com alçadas inclinações das retas, seguida de uma segunda etapa, caracterizada por uma baixa atividade catalítica, na qual, as reações de transesterificação caminham para o equilíbrio químico ponto em que as reações diretas, transesterificação dos tri, di e mono-acilglicerídeos concorrem com a transesterificação dos ésteres metílicos (biodiesel).

Na tabela 9 são apresentados os valores do coeficiente angular (inclinação das retas) verificadas na primeira etapa. Estes valores expressam a taxa de variação da conversão, ou, simplesmente a velocidade em que a reação ocorre, antes que seja atingido o equilíbrio.

**Tabela 9** – Taxa de variação da atividade catalítica dos catalisadores ácidos.

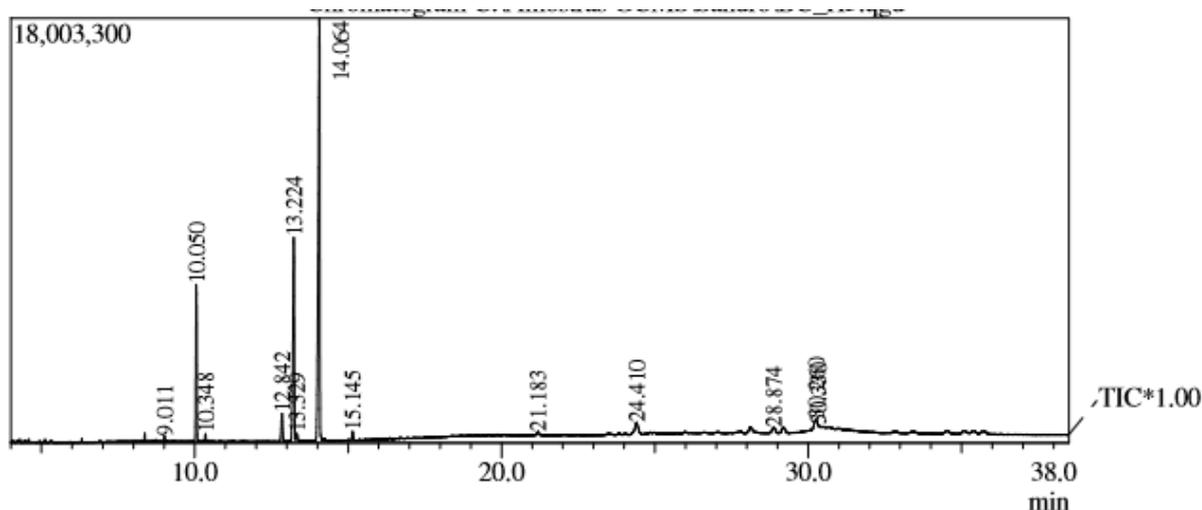
<b>Catalisador</b>	<b>Taxa de variação da conversão</b>
<b>C<sub>400</sub></b>	0,196
<b>C<sub>700</sub></b>	0,604

5.2.2. Caracterização do biodiesel metílico obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do OGR usando a técnica de espectrometria de massas.

Neste item foram demonstrado como exemplo, alguns espectros de massa usando a técnica de impacto eletrônico e também de ESI/TOF, referente a transesterificação de triacilglicerol catalisada pelo C<sub>400</sub>.

Os ésteres metílicos (biodiesel) oriundos da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos contidos no OGR foram primeiramente caracterizados por CG/EM, o que permitiu definir a composição química dos ésteres metílicos, pela comparação com os dados padrões com seus respectivos tempos de retenção, assim como, pela observação dos tipos de fragmentação obtidos no espectro de massas por impacto eletrônico.

Os resultados obtidos estão apresentados no cromatograma da figura 28 e nos espectros de massa no anexo A.

**Figura 28** – Cromatograma do biodiesel de OGR.

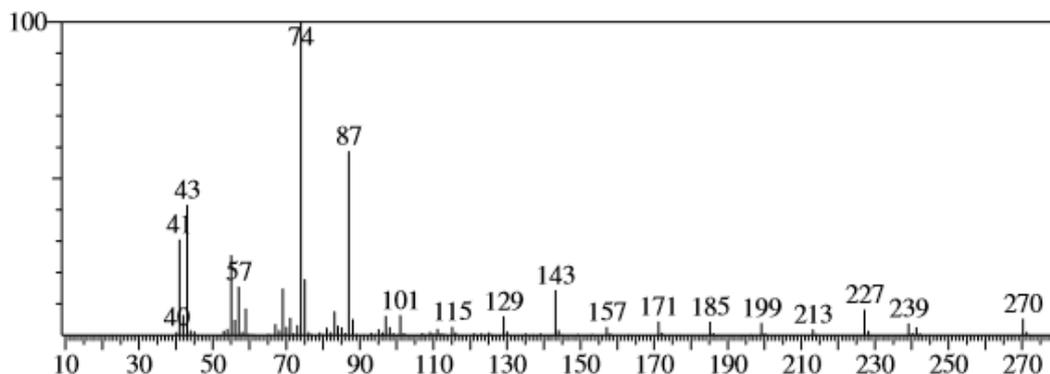
Os principais ésteres metílicos que constituem o biodiesel, assim como, suas proporções estão descritos na tabela abaixo (TAB. 10).

**Tabela 10** – Principais ésteres metílicos que compõem o biodiesel de OGR.

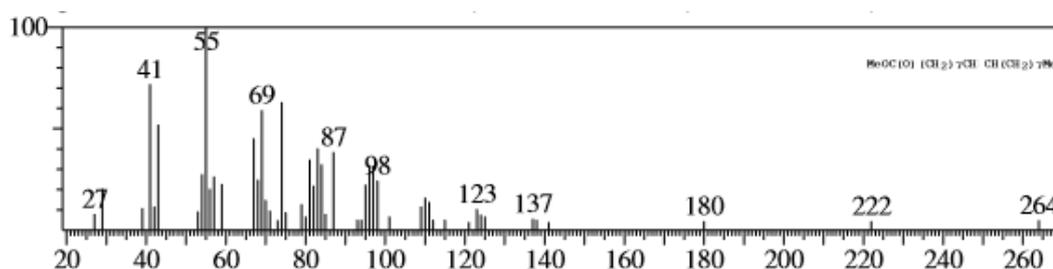
Éster	(%)
Palmitato de metila ( $C_{17}H_{34}O_2$ )	8,28
9,12-Octadecadienoato de metila ou Linoleato de metila ( $C_{19}H_{34}O_2$ )	55,67
Hexadecanoato de metila ( $C_{18}H_{36}O_2$ )	10,92
9-Octadecenoato de metila ou Oleato de metila ( $C_{19}H_{36}O_2$ )	23,91

As maiores concentrações de linoleato de metila e elaidato de metila, provenientes dos triacilglicerídeos são formados principalmente pela “bio-condensação” de ácidos linoleico e oleico com glicerol na mistura de ésteres metílicos (biodiesel) de OGR. Esse fato é justificado, pois, aproximadamente 60% de todo o óleo vegetal produzido atualmente no Brasil é oriundo da semente de soja, constituídos em sua maioria por esses triacilglicerídeos.

Nos espectros de massas dos ésteres metílicos, foram encontrados fragmentos referentes ao rearranjo de McLafferty, nesse caso os ésteres metílicos saturados, apresentaram picos de clivagens  $\alpha$   $[M-31]^+$  referente a perda do grupo metoxila e de  $[M-43]^+$  devido a rearranjo da cadeia carbônica (FIG. 29).

**Figura 29** - Espectro de massa do Hexadecanoato de metila.

Os éteres metílicos insaturados foram identificados também por fragmentações características, relacionadas a picos em  $m/z = 55$ ,  $[M-32]^+$  devido à perda de metanol (grupo metoxila mais um átomo de Hidrogênio) e  $[M-74]^+$  devido a perda do íon de McLafferty (FIG. 30).

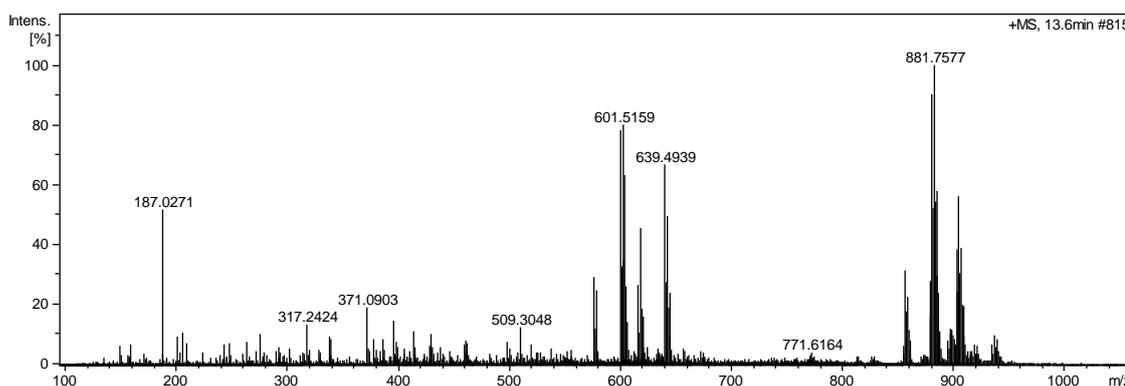
**Figura 30** - Espectro de massa do 9-Octadecenoato de metila ou Oleato de metila.

As reações de transesterificação de triacilglicerídeos foram também acompanhadas por espectrometria de massa de alta resolução. A título de exemplo, abaixo foi descrito o processo de acompanhamento de formação dos ésteres metílicos da reação catalisada pelo  $C_{400}$ . O ESI-MS (modo positivo) dos triacilglicerídeos contidos no OGR é mostrado na figura 33, onde os tri e diacilglicerídeos aparecem nas regiões de  $m/z$  880 e 600, respectivamente. Curiosamente, o ESI-MS da mistura reacional após 40 minutos de refluxo, figura 32 mostrou a redução das intensidades dos picos ao redor de  $m/z$  880, mas um aumento nos picos ao redor de  $m/z$  960, que provavelmente reflete a complexação do cátion  $[H]^+$  com os triacilglicerídeos. A figura 32 também apresenta uma redução notável dos picos em torno  $m/z$  600, o que sugere que os acilglicerídeos contendo pelo menos um grupo-OH livre são transesterificados primeiramente sob as condições do ácido de Brönsted ( $C_{400}$ ). A figura 33 mostra o espectro da mistura reacional após 8 horas de refluxo, em que os sinais de cerca de  $m/z$  300 referem-se a mistura

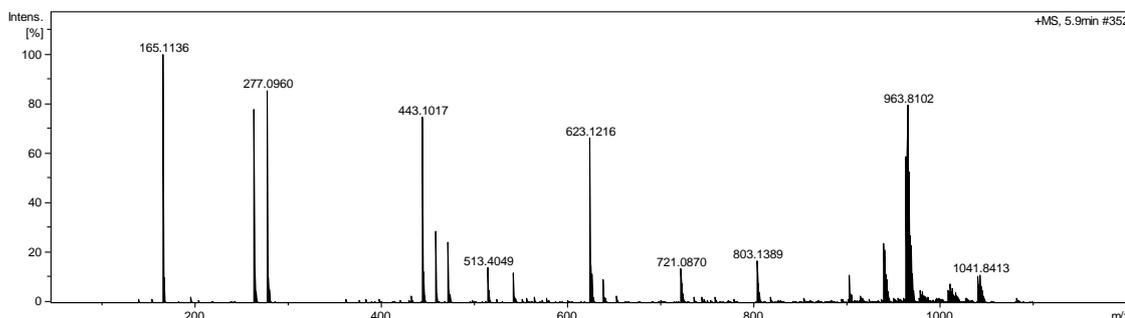
de ésteres metílicos (biodiesel) produzidos de acordo com a interpretação comum de ESI-TOF-MS.

Nos espectros, os picos principais podem ser associados às formas protonadas e sodiada dos linoleato de metila (éster metílico do ácido linoleico) ( $[M + H]^+$  293,  $[M + Na]^+$  315), oleato de metila (éster metílico do ácido oleico) ( $[M + H]^+$  297,  $[M + Na]^+$  319), estearato de metila (éster metílico do ácido esteárico) ( $[M + H]^+$  299,  $[M + Na]^+$  321) e palmiato de metila (éster metílico de ácido palmítico) ( $[M + H]^+$  271,  $[M + Na]^+$  393). Também é possível observar na figura 31, a presença de diacilglicerídeos residuais, no entanto, em quantidades muito inferiores as aceita pela ASTM D6584 limites para estes contaminantes do biodiesel.

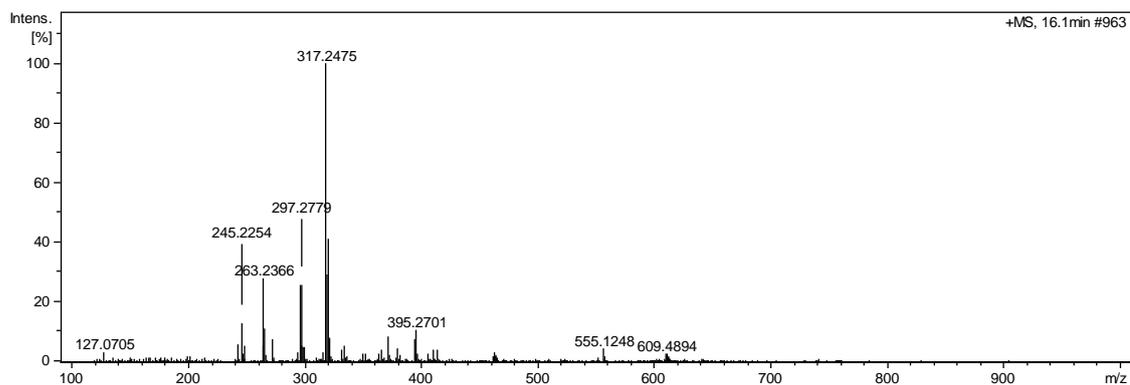
**Figura 31** - (+)-ESI-TOF-MS OGR, mostrando a prevalência dos triglicerídeos ao redor de 880 m/z e diacilglicerídeos ao 620 m/z.



**Figura 32** - (+)-ESI-TOF-MS dos triacilglicerídeos do OGR, metanol e catalisador  $C_{400}$ , após 40 minutos de reação de transesterificação sob refluxo. Os picos ao redor de m/z 960 são designados ao adulto triacilglicerídeo- $[H]^+$ .



**Figura 33** -(+)-ESI-TOF-MS da mistura reacional após 8 horas de refluxo, mostrando o total consumo de triacilglicerídeos.

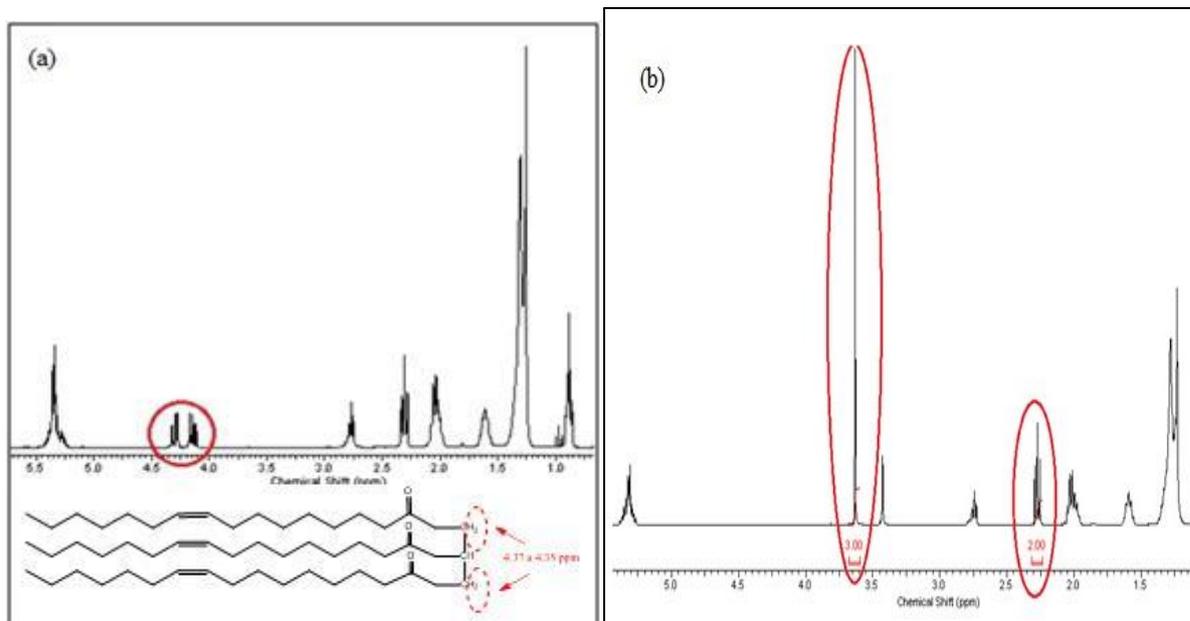


5.2.3. Caracterização por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do biodiesel metílico obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do OGR usando a técnica de espectrometria de massas.

Diferentes técnicas foram utilizadas para determinar a total conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel), cromatografia gasosa é provavelmente a técnica mais utilizada, entretanto a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ) tem sido muito empregada.

Para obter o espectro de RMN  $^1\text{H}$ , aproximadamente 0.02 g de amostra foi adicionada à 0.6-0.7 mL de clorofórmio deuterado com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno contido em um tubo de RMN de 5mm. O espectro (24 scan) foi obtido usando um espectrômetro RMN Bruker 400 MHz a 298K. A figura 34a mostra o espectro obtido do OGR (triacilglicerídeos) e a figura 34b mostra o espectro obtido dos ésteres metílicos (biodiesel).

**Figura 34** – Espectro de RMN dos triacilglicerídeos contidos no OGR (34a) e dos ésteres metílicos (34b) obtidos em reações de transesterificação.



Os sinais relevantes escolhidos para serem integrados foram aqueles dos grupos metilênicos da parte glicéridica dos triacilglicerídeos em 4.07-4.35 ppm e aqueles dos grupos metoxilas nos ésteres metílicos (biodiesel) 3.67 pm (3H). Entretanto, este procedimento não é simples, porque os sinais de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos sobrepõem os sinais dos triglicerídeos, isto é, com os sinais entre 4.07 e 4.22 ppm.

No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) na figura 34b, foi verificado que não há nenhum sinal entre 4.07 e 4.35 pm, o que significa não existir na mistura final de ésteres metílicos nenhum tipo de subprodutos tais como acilglicerídeos. Também verificou-se esse resultado por CG/EM e por ESI-TOF-MS (ver seção 5.2.2). Além disso, houve o aparecimento de um sinal de próton referentes aos prótons do grupo metoxila do éster em 3.67pm.

#### 5.2.4. Caracterização físico-química das misturas dos triacilglicerídeos (OGR) e dos ésteres metílicos (biodiesel) obtido da transesterificação dos triacilglicerídeos constituintes do OGR.

Na tabela 11, estão descritos alguns resultados de análises físico-químicas realizadas em amostras de OGR, assim como, de ésteres metílicos obtidos após processo de transesterificação dos triacilglicerídeos.

**Tabela 11** - Análises físico-químicas do OGR filtrado e do biodiesel produzido.

<b>Parâmetros</b>	<b>OGR Purificado</b>	<b>Produto Reacional</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,75	0,49
Índice de acidez (% AGL)	1,40	0,24
Índice de peróxido (meq/kg)	49,72	20,22
Teor de água (%)	0,58	0,084
Índice de saponificação (mg KOH/g)	211,58	198,36
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	910	880

Segundo a ANVISA em sua resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, para consumo humano, os óleos, gorduras ou cremes vegetais não podem possuir índice de acidez e/ou peróxidos superiores a 0,6 mg/g e/ou 10 meq/kg de amostra respectivamente. Sendo assim, todo o óleo utilizado nesse trabalho, mesmo após os processos de filtração continuavam impróprios para consumo alimentício.

A determinação do índice de acidez fornece importantes dados, tanto do óleo a ser utilizado como matéria prima como do biodiesel produzido. Em se tratando da matéria-prima, o índice de acidez auxilia na escolha do processo a ser utilizado, pois, não se recomendam para processos catalisados por base, matérias-primas com acidez superior a 1% (CERVERO e colaboradores, 2008). Outra importante informação associada a acidez é o estado de conservação dos óleos assim como do próprio biodiesel produzido. Nesses materiais, elevados valores de acidez podem estar associados a conservação inadequada, exposição a luz e/ou calor, que aceleram a decomposição dos glicerídeos e geram aumento na concentração de ácidos graxos livres. No presente trabalho, os altos valores de acidez obtidos no OGR (2,75 mg/g) confirmam a baixa qualidade do material de partida e no biodiesel (0,49) a eficiência do processo já que o produto resultante está de acordo com a resolução Nº 14 de 2012 da ANP que determina uma concentração máxima 0,6 mg de KOH/g de amostra analisada.

Também muito importante para a escolha do tipo de processo a ser usado, é o índice de saponificação determina quantos miligramas de hidróxido de potássio são necessários para saponificar um grama de gordura. No caso do OGR, o índice de saponificação foi 211,58 mg/g esse alto valor é mais um indicativo da baixa qualidade do óleo e reforça a escolha pelo processo catalisado por ácidos já que em um processo básico o catalisador seria consumido na reação de saponificação havendo assim um baixo rendimento reacional e gerando dificuldades na separação dos produtos ao final do processo. Quanto ao biodiesel, não há padrão para o seu

índice de saponificação, mas ao compararmos os valores após o processo de produção de biodiesel, pode-se concluir que houve além da transesterificação, a esterificação dos ácidos graxos livres, fato que pode ser confirmado pelos valores de AGL que são de 1,40% para o OGR e 0,24 para o biodiesel.

Ainda relacionado à escolha do tipo de processo, tem-se o teor de umidade na matéria-prima, que, pode desativar o catalisador e promover a formação de ácidos graxos livres. Uma maneira de evitar isso seria trabalhar com matérias-primas que não ultrapassem 0,1% de água (BARBOSA, 2013). No caso, com conversões em torno de 99% mesmo com teor de água de 0,58%, os catalisadores de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  se mostraram cada vez mais interessantes para processos que utilizam matérias de partida de baixa qualidade.

O índice de peróxido é um fator associado a produtos da oxidação dos óleos e gorduras, apesar da ANP não determinar limites para este parâmetro, seus valores podem sinalizar uma maior facilidade no processo de degradação durante a estocagem do material e, apesar de ser um fator intrínseco de cada tipo de óleo, altos valores não são desejáveis. Por se tratar de um biodiesel de OGR, altos valores de peróxidos já eram esperados e podem acarretar em um produto de menor estabilidade oxidativa com conseqüente redução do período de estocagem, problema que pode ser facilmente contornado com o uso de aditivos.

Mesmo com uma densidade de  $910 \text{ kg/m}^3$  apresentado pelo OGR, após os processos utilizando catalisadores de  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  ( $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$ ) os produtos com um valor de  $880 \text{ kg/m}^3$  se apresentaram dentro da faixa determinada pela ANP ( $850$  a  $900 \text{ kg/m}^3$ ).

### **5.3. Recuperação dos catalisadores $\text{C}_{400}$ e $\text{C}_{700}$ .**

Os catalisadores  $\text{C}_{400}$  e  $\text{C}_{700}$  foram regenerados de acordo com procedimento desenvolvido durante o trabalho de mestrado (BARBOSA, 2015). Desta forma, os catalisadores foram inicialmente lavados com hexano (10 mL), para remover as substâncias orgânicas (ésteres metílicos e glicerol) que estavam cobrindo seus sítios ativos e posteriormente aquecidos durante 4 horas a  $200^\circ \text{C}$ . Posteriormente sua eficiência foi testada em mais 3 processos de conversões dos triacilglicerídeos como pode ser observado no gráfico a baixo (TAB.12).

**Tabela 12** - Dados de reutilização dos catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> no processo de transesterificação de OGR com metanol.

Cat	1ª Reutilização			2ª Reutilização			3ª Reutilização		
	[H <sup>+</sup> ]	Conv.	t	[H <sup>+</sup> ]	Conv.	t	[H <sup>+</sup> ]	Conv.	t
	mmol/g	%	horas	mmol/g	%	horas	mmol/g	%	horas
C <sub>400</sub>	0,74	99,1	10	0,22	99,1	20	0,20	74,2	20
C <sub>700</sub>	0,56	99,3	9	0,21	99,5	16	0,19	76,0	15

Nota: Quantidade total de H<sup>+</sup> determinada a partir de titulação potenciométrica ácido-base.

Apesar do aumento considerável nos tempos de reação, possivelmente relacionado ao esgotamento dos grupos sulfônicos localizados na superfície dos catalisadores, ambos os catalisadores apresentaram rendimento superior a 90% até a sua 3ª utilização, após a qual, ambos apresentaram notável queda no desempenho passando a aproximadamente 74% para C<sub>400</sub> e 76% para C<sub>700</sub>.

O material remanescente, no entanto, não foi descartado, passou por novo tratamento térmico, a 400 ou 700°C, seguido de sulfonação, ativação e titulação, para que, dessa forma, fossem novamente utilizados como catalisadores.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados dois novos catalisadores ácidos heterogêneos, C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>, os quais foram caracterizados por serem materiais mesoporosos, possuindo volume total dos mesoporos de 0.23 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>400</sub>) e 0.20 cm<sup>3</sup>/g (C<sub>700</sub>) e área superficial de 31.06 m<sup>2</sup>/g (C<sub>400</sub>) e 23.10 m<sup>2</sup>/g (C<sub>700</sub>) e se C<sub>BET</sub> = 84 (C<sub>400</sub>) e 120 para C<sub>700</sub>, significando que este catalisador possui maior número de silanóis em sua superfície e em seus poros, conseqüentemente maior número de grupos sulfônicos imobilizados. Visto que o processo reacional se dá na fase metanólica, através da transferência de massas da fase oleica, contendo os triacilglicerídeos, para a fase metanólica e posterior difusão desta mistura reacional nos poros catalíticos dos diferentes catalisadores, apesar de ambos serem utilizáveis por até três vezes apresentando rendimentos superiores a 99%, o catalisador C<sub>700</sub> apresentou uma maior velocidade de reação, e conseqüentemente um menor tempo reacional, ou seja, equivalente a 6 horas.

Sua possibilidade de sucessivas utilizações assim como o reuso do suporte para nova imobilização de grupos sulfônicos ao fim da atividade catalítica também é um ponto de destaque para os catalisadores C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub>.

Os resultados obtidos pelo uso desses catalisadores abrem uma perspectiva de utilização da catálise heterogênea para a obtenção do biodiesel, considerando condições em conformidade com conceitos da green chemistry como prevenção, síntese segura, uso de fontes de matérias primas renováveis e catálise seletiva. Estudos em escala piloto e industrial poderiam, dessa forma, mostrar sua viabilidade econômica e consolidar os catalisadores heterogêneos ácidos C<sub>400</sub> e C<sub>700</sub> na produção do biodiesel com o forte apelo da recuperação e reutilização dos mesmos para aplicação em processos industriais que dependam de pré-tratamento ácido das suas matérias-primas.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=72218&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1411418692465>>. Acesso em: 16 de Junho de 2015.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal.** Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC\\_n\\_270.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 01 de Agosto de 2013.

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J.. **Characteristic and composition of jatropha curcas oil seed from malaysia and its potential as biodiesel feedstock.** European Journal of Scientific Research. v. 29, p. 396-403. 2009.

AKERMANA, C. O., GABERA, Y.; GHANID, N.; LAMSA, M.; KAULA, R. H.. **Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 72, p. 263– 269. 2011.

ALMEIDA, R. M.; GUITON, T. A.; PANTANO, C. G.. **Detection of LO mode in V-SiO<sub>2</sub> by infrared diffuse reflectance spectroscopy.** Non-Cryst. Solids, v. 119, p. 238-241. 1990.

ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub><sup>-</sup> base catalysts. Appl. Catal. A., n. 347, p.100–105. 2008.

ALVAREZ, V. H.. **Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos.** 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2010.

AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHOUKH, A. O.. **Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel.** Bioresource Technology. v. 85, p. 253– 256. 2002.

BAJAJ, A.; LOHAN P.; JHA, P. N.; MEHROTRA, R.. **Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview.** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 62, p. 9–14. 2010.

BALAT, M.; BALAT, H.. **Progress in biodiesel processing.** Review Applied Energy, v. 87, n. 6, p. 1815-1835. 2010.

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

BARBOSA, S. L.; HURTADO, G. R.; KLEIN, S. I.; VALDEMAR Jr, L.; DABDOUB, M. J.; GUIMARÃES, C. F.. **Niobium to alcohol mol ratio control of the concurring esterification and etherification reactions promoted by NbCl<sub>5</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under microwave irradiation.** Applied Catalysis A: General. v. 338, p. 9–13. 2008.

BARBOSA, S. L.; OTTONE, M.; SANTOS, M. C.; CERQUEIRA JUNIOR, G.; LIMA, C. D.; GLOSOSKI, G. C.; LOPES, N. P.; KLEIN, S. I. **Benzyl benzoate and dibenzyl ether from of benzoic acid and benzyl alcohol under microwave irradiation using a SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst.** Catalysis Communications. v. 68, p 97–100. 2015.

BARBOSA, S. L.; MIRANDA, S. E. O.; KLEIN, S. I.; HURTADO, G. R.; BARONI, A.C.M., DABDOUB, M. J.. **Ethyl biodiesel: microwave irradiation aiding ethanolysis of waste cooking oil.** European International Journal of Science and Technology. v. 2, p. 211-222. 2013.

BORDADO, J.M. **Production of biodiesel from waste frying oils.** Waste Management, v.26, p.487-494. 2006.

BORGES, M. E. DIAS, L.. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.**

CARDOSO, A. L.. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel.** Viçosa - MG, UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. Mestrado. 2008.

CARVALHO, N. B.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. F.. **Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases.** Quim. Nova, v. 38, n. 3, p. 399-409, 2015.

CERVERO, P. J. M.; COCA, J.; LUQUE, S.. **Production of biodiesel from vegetable oils.** Grasas Aceites. v. 59, p. 76–83. 2008.

CHRISTOFF, P.. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** Curitiba-PR, INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ. Mestrado. 2006.

COLLINS, K. E.; DE CAMARGO, V. R.; DIMIRAS, A. B.; MENEZES, D. T. C.; DA SILVA, P. A.; COLLINS, C. H. **Physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 291, n. 2, p. 353-360, 2005.

COLLINS, K. E.; DE CAMARGO, V. R.; DIMIRAS, A. B.; MENEZES, D. T. C.; DA SILVA, P. A.; COLLINS, C. H. **Physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 291, n. 2, p. 353-360, 2005.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; AYALA, E.; MARINEZ-AYALA, A.. **Two-step biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using SiO<sub>2</sub>: HF solid catalyst for FFA esterification step.** Fuel, v. 89, p. 2815–2821. 2010.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Revista Química Nova. v. 23, n. 1, p. 531-537. 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2654.pdf>> Acesso em: 11 de Fevereiro de 2015.

COX, G. B.. **The influence of silica structure on reversed phase retention.** Journal of chromatography A, v. 625, p. 353. 1993.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova, v. 32, p. 3779-3792. 2009.

DANTAS, T. N. C.; SILVA, A. C.; DANTAS NETO, A. A. A.. **New microemulsion systems using diesel and vegetables oils.** Fuel, v. 80; p. 75-81, 2001.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 31,n.5-6, p. 466-487, 2005.

DENNIS, Y. C. L.; WU, M. K. H.. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy, v. 87, p. 1083-1095. 2010.

DENNIS, Y. C. L.; WU, M. K. H.. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy. v. 87, p. 1083-1095. 2010.

DOMINGOS, A. K.. **Otimização da Etanolise de óleo de Raphanus sativus e avaliação de sua estabilidade à oxidação.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, Ciências Exatas, 2005.

DORADOA, M. P.; CRUZA, F.; PALOMARA, J. M.; LOPEZ, F. J.. **An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain.** Renew Energy. v. 31, p. 231-237. 2006.

DUARTE, A.. **Por dentro de uma usina de biodiesel: equipamentos.** Revista Biodiesel BR. v. 17, p. 24-29. 2010.

ENCARNAÇÃO, A. P. G.. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação.** Uma avaliação econômica. Rio de Janeiro – RJ. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Mestrado. 2008.

FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.. **Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid.** Fuel Processing Technology, v.92, n3, p.507-510, 2011.

FARIA, M. M. **Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta.** Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, 2004.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. **Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, n. 53, p. 751-756. 1998.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.. **Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability,** Renewable and Sustainable Energy Review, v. 15, p. 1314-1324, 2011.

FELIZARDO, P. CORREIA, M. J. N., RAPOSO, I. MENDES, J. F. BERKEMEIR, R. FELIZARDO, P. M. G.. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Lisboa. Relatório de estágio – QUERCUS; Centro de Informação de Resíduos, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.. **Biodiesel de soja: Taxa de conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

FERREIRA, M. S.. **Formulação de combustíveis alternativos em sistemas microemulsionados aplicando óleos vegetais e derivados**. São Luiz – MA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO. Mestrado. 2006.

FERREIRA, M. S.; SILVA, F. C.; RAMOS, A. C. S.. **Desenvolvimento de combustíveis em sistemas microemulsionados**. 29ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP. 19-22/05/2006. Anais. TC-018.

GARCIA, C. M.. **Transesterificação de óleos vegetais**. Campinas - SP, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Mestrado. 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C. dos et al. **Biodiesel from soybean oil - Experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories**. Química Nova, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

GHOSH, K.; BASHADI, S.; LEHMLER, H. J.; RANKIN, S. E.; KNUTSON, B. L.. **Pore size engineering in fluorinated surfactant templated mesoporous silica powders through supercritical carbon dioxide processing**. Microporous Mesoporous Materials, n. 113, p. 106–113. 2008.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S.. **Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil**. Fuel Process Technol, n. 90, p. 1596-1608. 2009.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A.. **A process model to estimate biodiesel production costs**. Bioresource Technology. v. 97, p. 671-678. 2006.

HELWANI, Z.; OTHMAN M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C.. **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review**. Fuel Processing Technology. n. 90, p. 1502–1514, 2009.

HUDDLESTON, J. G.. **Room temperature ionic liquids as novel media for “clean” liquid-liquid extraction**. Chemical Communication, n. 16, p. 1765-1766, 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p.245-246.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.. **Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system**. Fuel Processes Technology, v. 88, p. 429–436. 2007.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.. **Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system.** Fuel Processes Technology. v. 88, p. 429–436. 2007.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil.** Applied Catalyst B: Environmental, v. 85, p. 86–91, 2008.

JITPUTTI J, KITIYANAN B, RANGSUNVIGIT P, BUNYAKIAT K, ATTANATHO L, JENVANITPANJAKUL P. **Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts.** Chem. Eng. J., n. 116, p. 61–66. 2006.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R.. **Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras.** Química Nova, v. 28, n 6, p. 947-951, 2005.

KANSEDO, J. L., K. T.; BHATIA, S.. **Cerberaodollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production.** Fuel. v. 88, p. 1148-1150. 2008.

KIAKALAEIH, A. T.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H.. **A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil.** Applied Energy. n. 104, p. 683-710. 2013.

KIAKALAEIH, A. T.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H.. **A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil.** Applied Energy. n. 104, v. 2, p. 683–710. 2013.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P..**Manual de Biodiesel**, primeira edição, p. 7- 9. 2006.

KONDAMUDI, N. M.; MISRA, M.. **Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 393, p.36-43. 2011.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.. **Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production.** Fuel, n. 87, p. 2798–2806. 2008.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; KIM, T. W.; RYOO, R.. **Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanotubes.** Chem. Mater., v. 15, p. 2815-2823. 2003.

KULKARINI, M. G.; DALAI, A. K. **Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A review.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.45, p. 2901-2913, 2006.

KUMAR, T. A., KUMAR, A.; RAHEMAN, H.. **Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process.** Biomass Bioenergy, v. 31, p. 569-575. 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R.. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review.** Biotechnology Advances, n. 28, p.500–518. 2010.

LEÃO, L. S.. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico**. Rio de Janeiro – RJ, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Mestrado. 2009.

**Lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <[http://www.planauto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/LEI/L11097.htm](http://www.planauto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/LEI/L11097.htm)>. Acesso em : 25 de Maio de 2013.

LIMA, L. L.. **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja**. Tese de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

LIMA, P. G.. **Micro-ondas na síntese de líquidos iônicos**. Revista Virtual de Química, v. 3, n. 4, p. 325-338. 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E.. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**. Industrial and Engineering Chemistry Research. nº44, p. 5353-5363, 2005.

MA, F. HANNA, M. A.. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, v 70, p. 1-15. 1999.

MACEDO, A. L.. **Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica como catalisador e aplicação do glicerol na produção de cetel**. Diamantina-MG, UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI. Mestrado. 2013.

MACEDO, G. A.; MACEDO J. A.. **Produção de Biodiesel por Transesterificação de Óleos Vegetais, Biodiesel**. Biotecnologia Ciencia & Desenvolvimento n. 32, p. 30-46, Brasil. 2010.

MACHADO, E. R.; GARCIA, M. C. D.; ABRANTES, S. M. P.. **Palm and soybean oils alterations in the discontinued frying of potatoes**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, n. 4, p. 786-792, 2008.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; **Renewable and sustainable energy reviews**. v. 11. p. 130-131. 2007.

MBARAKA, I. K; RADU, D. R.; LIN, V. S. Y.; SHANKS, B. H.. **Organosulfonic acid functionalized mesoporoussilicas for the esterification of fatty acid**. Journal of Catalysis, v. 219, p. 329–336. 2009.

MELO Jr, C. A. R... **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas**. Engenharia de Processos. Aracaju – SE, UNIVERSIDADE DE TIRADENTES. Mestrado, 2008.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. **A reação de transesterificação**. Algumas aplicações e obtenções de biodiesel. Revista virtual de química. v. 5, n. 1, p. 63-73. 2013. Disponível em: <<file:///C:/Users/Gelson/Downloads/389-2782-3-PB.pdf>> Acesso em: 11 de Fevereiro de 2015.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. **Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis.** Energy & Fuels, v. 20, n. 5, p. 2262-2265. 2006.

MIAO, C. X.; GAO, Z.. **Preparation and properties of ultrafine  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  superacid catalysts.** Mater Chem. Phys., n. 50, p. 15–19. 1997.

MIRANDA, S. E.. **Produção de biodiesel por rotas etílicas e metílicas promovidas por irradiação de microondas oriundas de um forno doméstico não modificado.** Diamantina-MG, UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURÍ. Mestrado. 2011

MODI, M. K.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; PRASAD, R. B. N.. **Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor.** Bioresource Technology, v. 98, p. 1260–1264. 2007.

MOREAU, Vitor Hugo et al. **Produção experimental de biodiesel por transesterificação enzimática.** Revista da Rede de Ensino Ftc, Salvador, n., p.1-14. 2008.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** Química Nova, v.32, p.538-542, 2009.

MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SECOVANIC, L.. **Precipitation of amorphous  $\text{SiO}_2$  particles and their properties.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 28, p. 89-94. 2011. National Renewable Energy Laboratory, 1998.

NAWROCKI, J.. **The silanol group and its role in liquid chromatography.** Journal of chromatography, v. 779, p. 29. 1997.

NEVES, A. A.. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto.** Porto - Portugal, UNIVERSIDADE DE PORTO. Mestrado. 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Unigráfica, p. 66-67. 2003.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; WANG, Z. M.; LEE, J. S.. **Fast biodiesel production with one-phase reaction.** Appl. Biochem. Biotechnol., n. 52, p. 101-113. 2009.

PARK, Y. M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. H.; PARK, I. S.; LEE, S. Y.; KIM, D. K.. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst for production of biodiesel. Bioresour. Technol., n. 101, p. 59–61, 2010.

PENG, B. X.; SHU, Q.; WANG, J. F.; WANG, G. R.; WANG, D. Z.; HAN, M. H.. **Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis.** Process. Saf. Environ. Prot., n. 86, p. 441–447. 2008.

PEREIRA, A. F. A.; ARAUJO, D. G.; COELHO, G. T. C. P.; BRANCO, K. M. G. R.; KLIER, A. H.. **Avaliação química preliminar da reação de transesterificação aplicada ao óleo de macaúba**. Pós em revista, v.7. 2013. Disponível em: <<http://blog.newtonpaiva.br/pos/e7-farm19-avaliacao-quimica-preliminar-da-reacao-de-transesterificacao-aplicada-ao-oleo-de-macauba/>> acesso em 22 de Junho de 2015

**PORTARIA MCT N° 702, DE 30 DE OUTUBRO DE 2002**. Disponível em: <<http://www.camara.gov.br/sileg/integras/122459.pdf>>. Acesso em: 25 de Maio de 2013.

PRADO, A. G. S. FARIA, E. A.. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. Química Nova, v. 28, p. 544-547. 2005.

PUTZ, A-M.; PUTZ, M. V.. **Spectral Inverse Quantum (Spectral-IQ) Method for Modeling Mesoporous Systems: Application on Silica Films by FTIR**. Int. J. Mol. Sci., v. 13, p. 15925-15941. 2012.

RAJPUT, V. K.; ROY, B.; MUKHOPADHYAY, B.. **Sulfuric acid immobilized on silica: an efficient reusable catalyst for selective hydrolysis of the terminal O-isopropylidene group of sugar derivatives**. Tetrahedron Letters, v. 47, p. 6987–6991. 2006.

RAMOS, L. P.; SILVA, R. F.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.. **Tecnologias de produção de biodiesel**. Revista virtual de química. Outubro de 2011. Disponível em:<<http://www.uff.br/rvq>>. Acessado em: 09 de Fevereiro de 2015.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D..**Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?** 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOBUFRGS.pdf>>. Acesso em: 18 de Setembro de 2014.

REN, H.; DU, W.; Liu D.. **Study on Free Lipase-Catalyzed Ethanolysis for Biodiesel Preparation in an Oil/Water Biphasic System**. J Am Oil Chem Soc., v. 88, p. 1551–1555. 2011.

RenewableandSustainable Energy Reviews, v.16, p. 2839-2849. 2012.

**Resolução ANP n° 14**, de 11/05/2012 – DOU 18.5.2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 25 de Maio de 2013.

**Resolução CNPE n° 6**, de 16/09/2009 – DOU 01/01/2010. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/1139155/Resoluxo\\_6\\_CNPE.pdf/0ca20397-0145-4976-8945-dbab764d773c](http://www.mme.gov.br/documents/10584/1139155/Resoluxo_6_CNPE.pdf/0ca20397-0145-4976-8945-dbab764d773c)>. Acesso em 25 de Maio de 2013.

RODRIGUES, K. F. F.; CASTRO NETO, P.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, O. C.. **Potencialidade da gordura de frango como matéria**. I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha - MG, Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005.

RODRIGUES, Rafael Costa. **Síntese de Biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalizada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual**. 183 f. Tese (Doutor) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SAHOO PK, DIAS, L. F.. **Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils.** Fuel, v. 88, p. 1588-1594. 2009.

SARAVANAN, N.; PUHAN, S.. **An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts.** Biomass and Bioenergy, v.34, n.7, p.999-1005, 2010.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P.. **Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy.** Energy Fuels v. 23, p. 2273-2277. 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.. **Transesterification of vegetable oils: A review.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v.9, p.199-210, 1998.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K. B.; TULI, D. K.. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** Bioresource Technology. v. 102, p. 61. 2011.

SERIO, D.; TESSER; PENGMEI; SANTACESARIA.. **Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production.** Energy and Fuels, vol. 22, p. 207-217, 2008.

SERQUEIRA, D. S.. **Avaliação da estabilidade oxidativa de misturas binárias de biodieseis metílicos obtidos a partir de óleos de soja, algodão, canola, girassol, milho e residual.** Instituto de Química. Uberlândia-MG, UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA. Mestrado, 2014.

SHARMA, Y. C. S.; KORSTAD, J.. **Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and ecofriendly synthesis of biodiesel: A review.** Fuel, v, 90, p. 24, 2011.

SHATERIAN, H. R.; GHASHANG, M.; FEYZI, M.. **Silica sulfuric acid as an efficient catalyst for the preparation of 2H-indazolo phthalazine-triones.** Applied Catalysis A: General, v. 345, p. 128-133. 2008.

SHEEHAM et al., **An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles;** SILVA, C. C.. **Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador.** Rio de Janeiro – RJ, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Mestrado. 2008.

SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JONES JUNIOR, J.. **Desenvolvimento sustentável e Química Verde.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 103-110. 2005.

SILVA, R. F. M.. **Produção de biodiesel por catálise enzimática a partir do óleo de cárdamo.** Mestrado, Engenharia de Alimentos, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure and Appl. Chem. V, 57, p. 603-619. 1985.

SODERBERG, O.; GE, Y.; HAIMI, E.; HECZKO, O.; OJA, M.; LAINE, J.; SUHONEN, T.; AALTONEN, A.; KALLIOKARI, K.; BORAK, B.; JASIORSKI, M.; BASZCZUK, A.; MARUSZEWSKI, K.; HANNULA, S. P.. **Morphology of ferromagnetic sol-gel submicron silica powders doped with iron and nickel particles**. *Materials Letter*, n. 61, p. 3171–3173. 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.. **Química Orgânica**, Oitava Edição, 108. 2006.

SUAREZ, P. A. Z.. **Produção de Biodiesel na Fazenda**. CPT: Viçosa - MG, 220. 2006.

SUAREZ, P. P. A. Z.; MENEGHETTI, M. S. M.; WOLF, C. R.. **Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry**. *Química Nova*, v. 30, p. 667- 676, 2007.

TAYLOR & FRANCIS GROUP. **Green Organic Chemistry in Lecture and Laboratory**. 1. ed. Boca Raton. Florida. USA: LLC. 2012. p. 236-246.

VALENTE, M. V.. **Polimerização de PMMA em microemulsão com LIs tensioativos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Aveiro, Aveiro. 2008.

VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M.. **Influence of fuel properties and composition on NO<sub>x</sub> emissions from biodiesel powered diesel engines: A review**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 3702-3710, 2012.

WEN, L. W., Y.; LU, D.; HU, S.; HAN, H.. **Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil**. *Fuel*, v.89, p. 2267-2271. 2010.

WU, K.; BAILEY, T. C.; WILLSON, C. G.; EKERDT, J. G.. **Surface hydration and its effect on fluorinated SAM formation on SiO<sub>2</sub> surfaces**. *Langmuir*, n. 21, p. 11795–11801. 2005.

WU, L.; YANG, X.; YAN, F.. **Short communication Silica sulfuric acid: a versatile and reusable heterogeneous Catalyst for the synthesis of n-acyl carbamates and Oxazolidinones under solvent-free conditions**. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, v. 25, n. 151-155. 2011.

YODER, J.; GALINATO, S.; GRANASTEIN, D.; GARCIA-PEREZ, M.. **Biomass and bioenergy**. v. 35, p. 1851. 2011.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z.. **Energy convers. Manage.** v. 52, p. 2741. 2011.

ZABETI, M., WAN, D. W.; AROUA, M. K.. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review**. *Fuel Process Technol*, n. 90, p. 770–777. 2009.

ZANATTA, L. F.. **Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas Em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de Hidrocarbonetos**. Ribeirão Preto: USP 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2014.

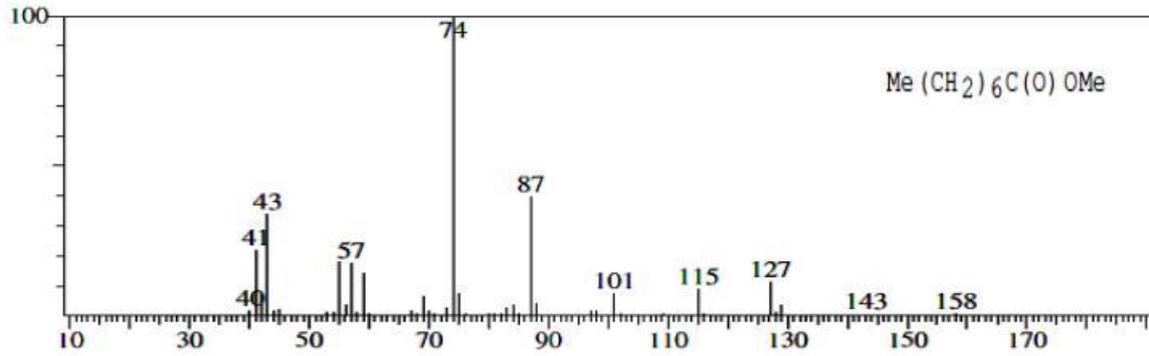
ZHURAVLEV, L. T.. **The surface chemistry of amorphous silica.** Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 173, n. 1–3, p. 1-38, 2000.

ZOLFIGOL, M. A.; KHAZAEI, A.; MOKHLESI, M.; DERAKHSHAN-PANAH F.. **Synthesis characterization and catalytic properties of monodispersed nano-sphere silica sulfuric acid.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 370, p. 111– 116. 2013.

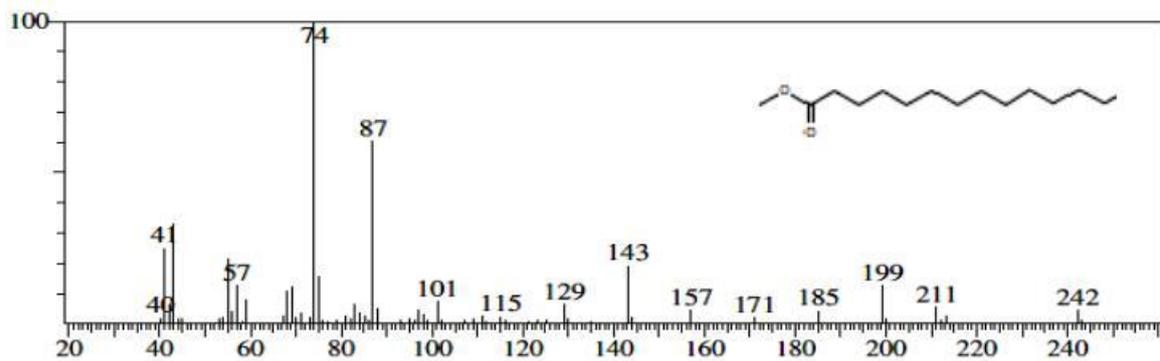
ZOLFIGOL, M. A.; NIKNAM, K.; KHORRAMABADI-ZAD, A.; ZARE, R.; SHAYEGH, M.. **Silica sulfuric acid as an efficient and recyclable catalyst for the methoxymethylation of alcohols under solvent-free conditions.** Catalysis Communications, n. 7, p. 494–498. 2006.

## ANEXO A – Espectros dos principais ésteres que compoem o biodiesel metílico de OGR

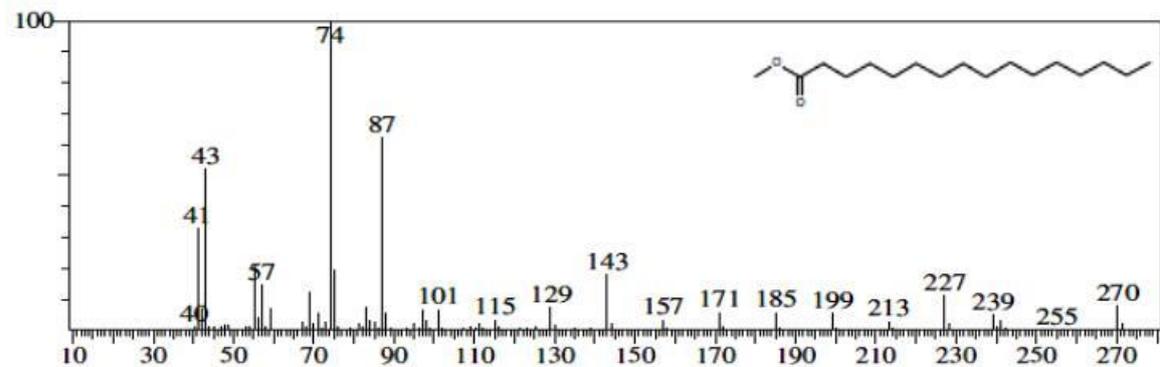
1 – Octanoato de metila



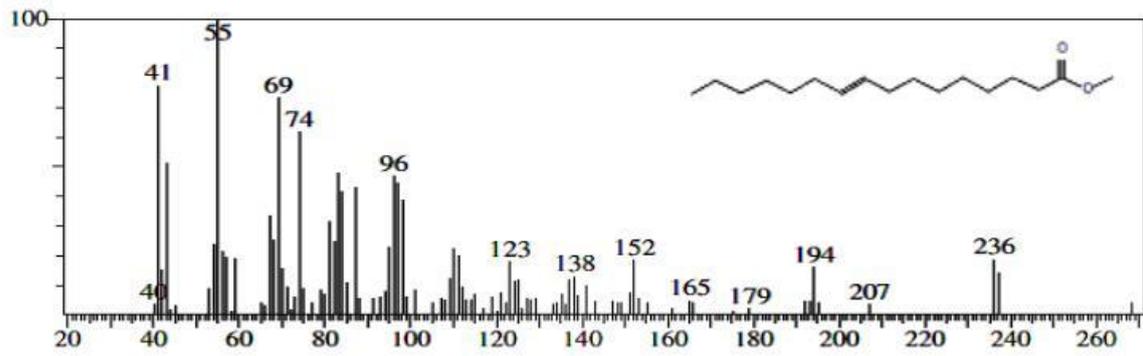
2 – Miristato de metila



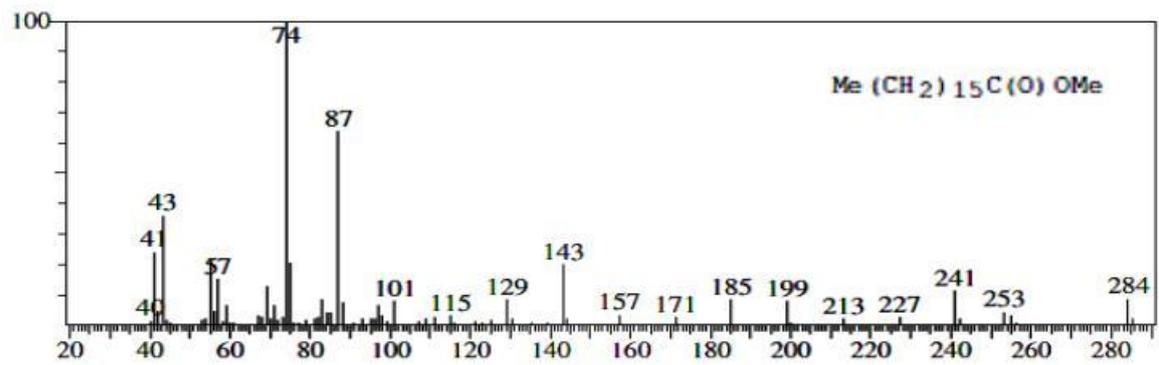
3 – Palmitato de metila



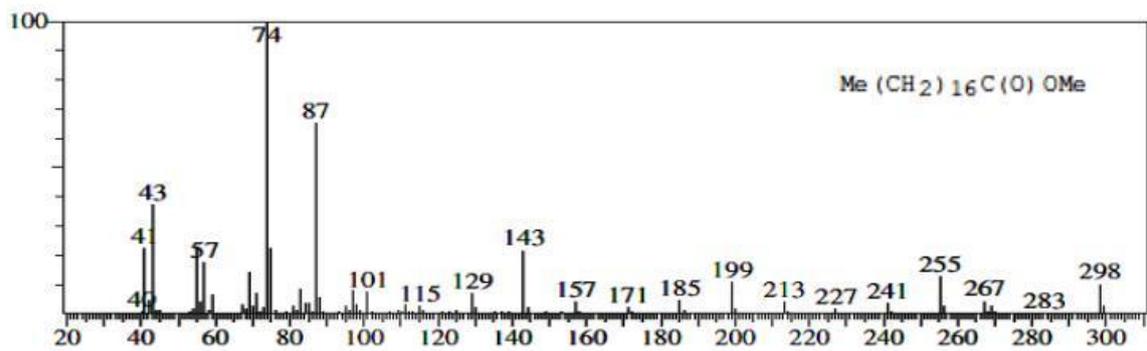
4 – Palmitoleato de metila



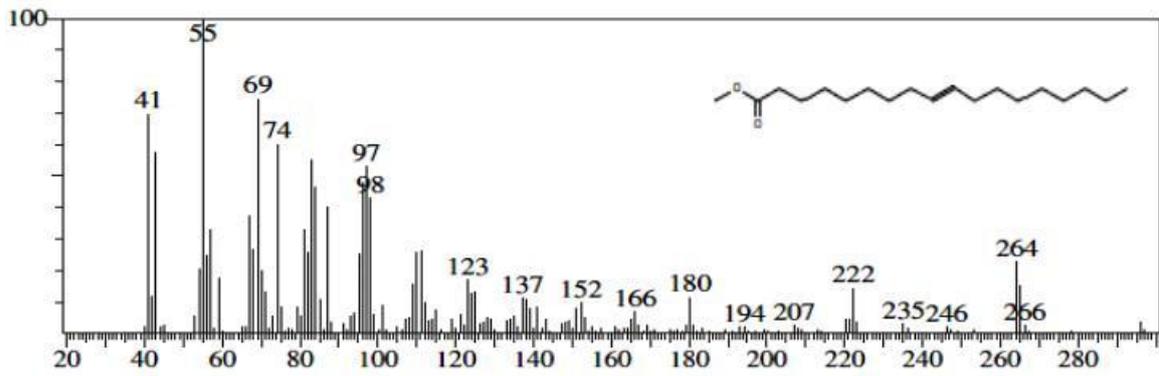
5 – Margarato de metila



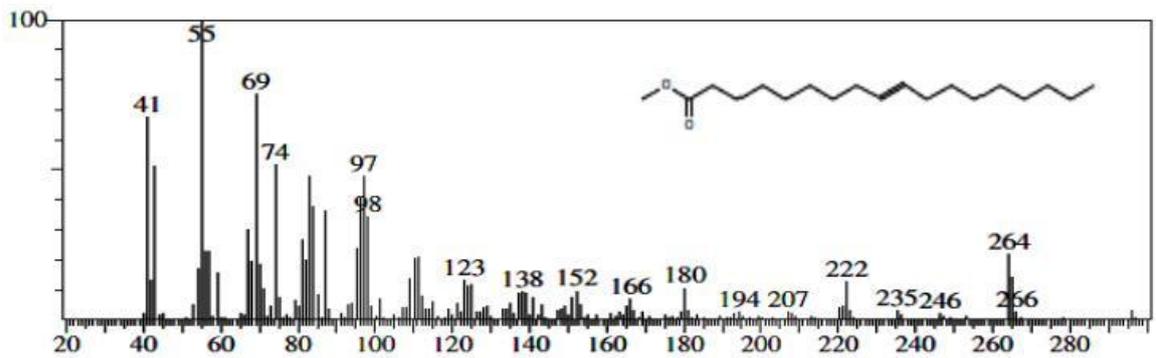
6 – Estearato de metila



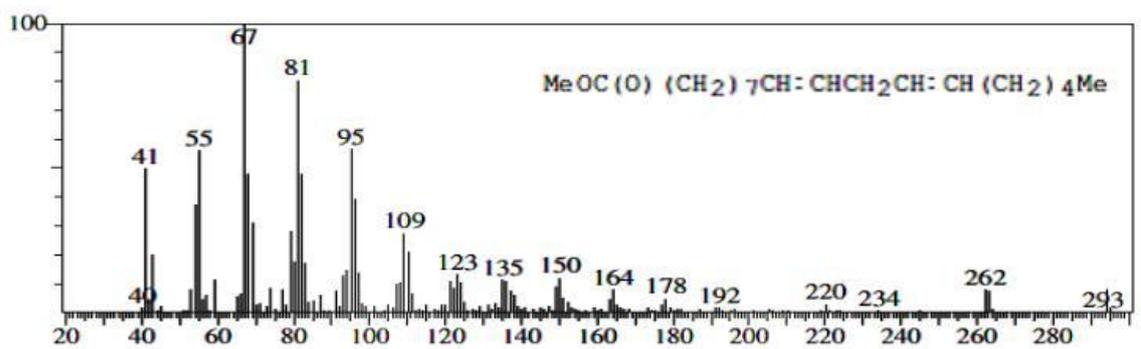
7 – Elaidato de metila



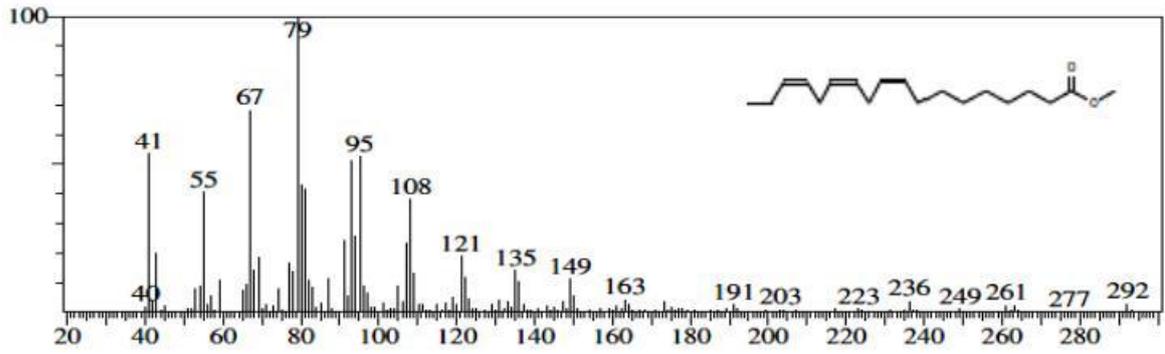
8 – Oleato de metila



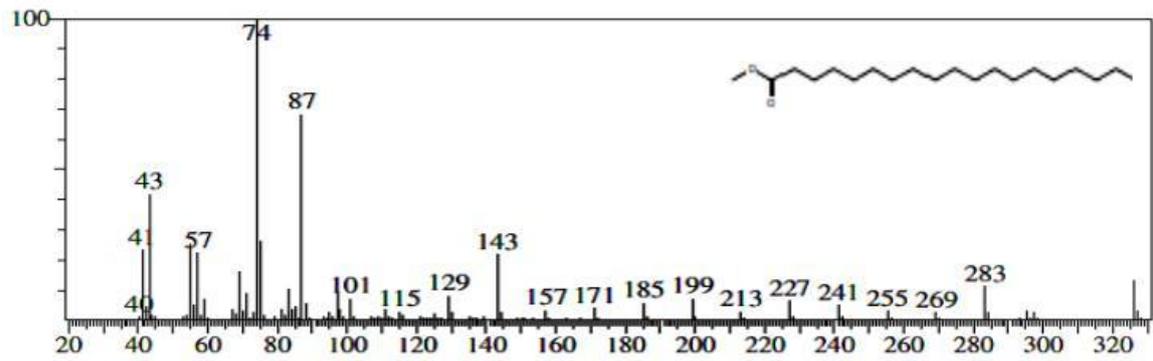
9 – Linoleato de metila



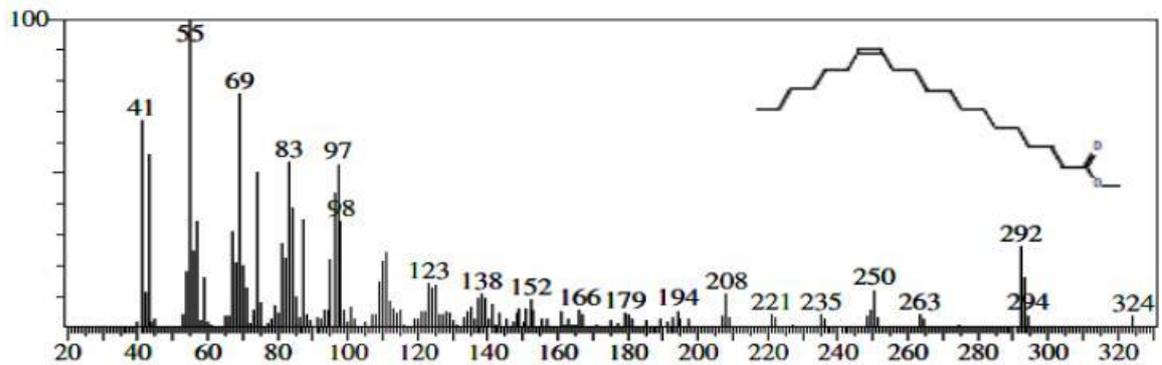
## 10 – Linolenato de metila



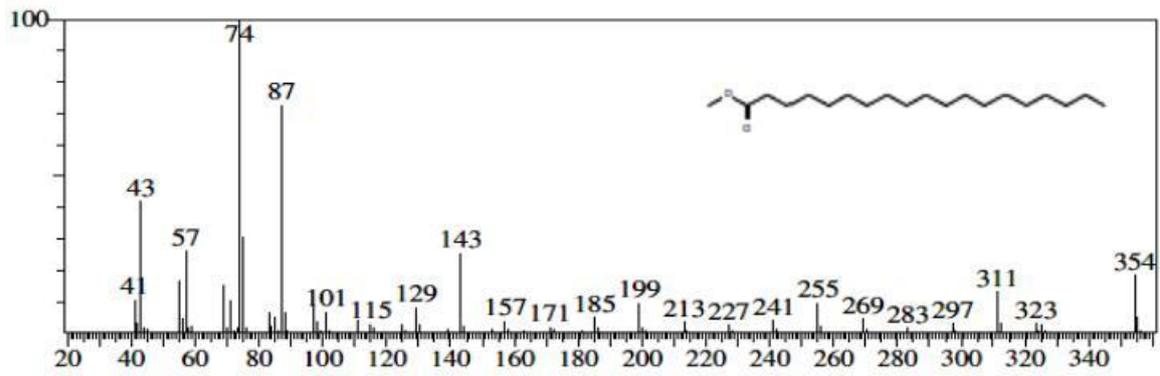
## 11 – Araquidicato de metila



## 12 – Eicosenoato de metila



## 13 – Behênoato de metila



## 14 – Lignocerato de metila

