



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologias
Química e Biológica
Laboratório de Materiais e Combustíveis



**PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A
HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA, EM PRESENÇA DE UM CATALISADOR
HETEROGÊNEO ÁCIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA RODRÍGUEZ

Engenheiro Químico

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - Distrito Federal

2014



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologias
Química e Biológica
Laboratório de Materiais e Combustíveis



**PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A
HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA, EM PRESENÇA DE UM CATALISADOR
HETEROGÊNEO ÁCIDO**

*Dissertação de Mestrado, apresentada
ao Instituto de Química da Universidade
de Brasília, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em
Tecnologias Química e Biológica.*

CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA RODRÍGUEZ

Engenheiro Químico

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - Distrito Federal

2014

FOLHA DE APROVAÇÃO



COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Christian Gianfranco Valdivia Rodríguez**, matrícula nº **12/0078821**, intitulada **“Propriedades Físico-Químicas do Meio Reacional Durante a Hidrólise de Óleo de Soja em Presença de um Catalisador Heterogêneo Ácido”**, apresentada no (a) Auditório do GDLN no Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT) da Universidade de Brasília (UnB) em 18 de junho de 2014.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profª Drª Andressa Regina Vasques Mendonça
Membro Titular (IQ / UnB)

Profª Drª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Membro Titular (UFAL)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 18 de junho de 2014.

*Nunca devemos confundir conhecimento com sabedoria.
O primeiro serve para ganhar-se a vida; a sabedoria nos ajuda a viver.*
CAREY, S.

*Dedico esta dissertação à minha avó Aurora
Inocencia Roldán Rosales (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez pela oportunidade estudar no Brasil, assim também pelos conhecimentos ensinados durante a minha passagem pelo laboratório de Materiais e Combustíveis. Obrigado pelas “puxadas de orelha”!!

Ao MCTI e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), pelas bolsas DTI-3 (Nº 384955/2011-8 e 383504/2012-0) a mim concedidas para a realização da pesquisa.

Ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília pela oportunidade concedida de desenvolver meu projeto.

Aos meus pais, Elias e Grace, meus irmãos Juan, Estefania, Leyda e Melanie, aos meus tios, primos e demais familiares pelo apoio emocional nessa jornada.

Aos meus colegas e amigos da UnB, pela agradável companhia, os ensinamentos e conversas ao longo do mestrado. Obrigado Dennin, Helvia, Mateus, Guilherme, Breno, Ana, Evelyn e Thais. Muito Obrigado.

Agradeço especialmente ao Edgar pelo último “empurrão” no final desse caminho.

Finalmente, obrigado a todos de que uma forma ou de outra ajudaram na conquista desse sonho!!

RESUMO

O uso de fontes renováveis e limpas para a produção industrial de biodiesel tornou-se um desafio nos últimos anos. A transesterificação de triacilglicerídeos (TAG), fazendo uso de catalisadores homogêneos, é a rota industrial mais usada na sua produção, trazendo consigo impactos meio-ambientais significativos e aumentando o preço do produto final ao fazer uso de processos de separação e purificação de produtos secundários (água, glicerol e excessos de catalisador). A utilização de catalisadores heterogêneos, bem como o processo de hidroesterificação, são alternativas – econômica e ambientalmente– viáveis na produção de biodiesel, a partir de fontes renováveis de baixa pureza. A reação de hidrólise usando catalisadores heterogêneos ácidos foi estudada nesse trabalho para definir seu comportamento. Variaram-se quantidades de água e porcentagem de catalisador, testado a diferentes temperaturas e tempos, com a finalidade de fornecer parâmetros físicoquímicos (densidade, viscosidade, rendimento). Os rendimentos obtidos durante os testes atingiram ao redor de 90 % após 30 h de reação na temperatura de 180 °C, e atingiu-se também 88 % após 24 h em 200 °C e 220 °C. Os dados obtidos poderão ser usados no desenho de processos novos de produção e purificação de biodiesel, assim como na instalação e manutenção de equipamentos.

ABSTRACT

The use of renewable and clean sources for industrial production of biodiesel has become a challenge in recent years. The transesterification of triacylglycerides (TAG), using homogeneous catalysts, is the most used route in industrial production, but carries significant environmental impacts, increasing the value of the final product due to the use of separation and purification processes of secondary products (water, glycerol and excess of the catalyst). The use of heterogeneous catalysts, as well as the hydroesterification process, is an alternative –environmentally and economically– viable to the production of biodiesel from renewable sources such as vegetable oils. The hydrolysis reaction using heterogeneous acid catalysts was studied in this work to define their behavior. It was varied the amount of water and the percentage of catalyst, testing these systems at different temperatures and times in order to provide physicochemical parameters (density, viscosity, and yield). The yields obtained during the tests reached around 90 % after 30 h reaction at the temperature of 180 °C, and also reached an 88 % after 24 h at 200 °C and 220 °C. This data information may be used in the designing of new biodiesel production and purification processes, as well as installation and maintenance of equipments.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.2.1 OBJETIVO GERAL	19
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 ÓLEO DE SOJA.....	21
2.2 ÁCIDO GRAXO DE SOJA.....	22
2.2.1 PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS	25
2.2.1.1 Viscosidade.....	25
2.2.1.2 Densidade.....	26
2.2.1.3 Índice de Acidez.....	27
2.3 REAÇÃO DE HIDRÓLISE	27
2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS	28
2.4.1 ÓXIDOS METÁLICOS	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 REAGENTES USADOS	34
3.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE	35
3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS	38
3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	38
3.3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA	39
3.3.3 DENSIDADE.....	39
3.3.4 HPLC	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA.....	42
4.2 NOMENCLATURA UTILIZADA PARA AS ANÁLISES	43
4.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	43
4.4 ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS PÂRAMETROS FÍSICOQUÍMICOS - TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR.....	45
4.4.1 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 180 °C.....	45
4.4.1.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	45
4.4.1.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	49

4.4.2 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 200 °C.....	52
4.4.2.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	52
4.4.2.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	55
4.4.3 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 220 °C.....	58
4.4.3.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	58
4.4.3.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$	61
4.5 ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS - QUANTIDADE DE ÁGUA.....	64
4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	65
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
5.1 CONCLUSÕES.....	69
5.2 PERSPECTIVAS	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS.....	72

LISTA DE ACRÔNIMOS

TAG	Triacilglicerídeos
DAG	Diacilglicerídeos
MAG	Monoacilglicerídeos
AG	Ácidos Graxos
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
ASTM	Sociedade Americana para Teste de Materiais
EN	Normas Europeias
ISO	Organização Internacional para Estandarização
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
USP	Farmacopeia dos Estados Unidos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
IV	Infravermelho
TPD	Dessorção Térmica Programada
AOCS	Sociedade Americana do Petróleo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Características Físicoquímicas do Óleo de Soja.</i>	22
<i>Tabela 2. Composição em ácidos graxos de algumas espécies vegetais.¹¹</i>	23
<i>Tabela 3. Composição em ácidos graxos de Óleo de Soja.</i>	24
<i>Tabela 4. Viscosidade de alguns óleos vegetais in natura e do diesel e biodiesel.</i>	25
<i>Tabela 5. Reação de hidrólise do óleo de soja com diferentes quantidades de CdO.⁵</i>	31
<i>Tabela 6. Resultado das análises do catalisador $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.²⁷</i>	34
<i>Tabela 7. Quantidades dos reagentes usados nas reações de hidrólise.</i>	36
<i>Tabela 8. Listagem das temperaturas, tempos e relações molares das reações de hidrólise.</i>	36
<i>Tabela 9. Parâmetros Físicoquímicos iniciais do óleo de soja e do ácido graxo de soja.</i>	42
<i>Tabela 10. Nomenclatura usada para análises de amostras.</i>	43
<i>Tabela 11. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	46
<i>Tabela 12. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	50
<i>Tabela 13. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	53
<i>Tabela 14. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	56
<i>Tabela 15. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	59
<i>Tabela 16. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.</i>	62

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diferentes rotas de produção de biodiesel usando matérias-primas com elevados teores de AG. i) esterificação; ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação simultâneas; iv) hidrólise; v) esterificação.⁵ _____ 16
- Figura 2. Hidroesterificação de óleo de Macaúba, usando CdO como catalisador. ____ 17
- Figura 3. Mercado Mundial da Soja em 2011: a) maiores produtores; b) maiores exportadores.⁹ _____ 21
- Figura 4. Tipos de Viscosímetros capilares. A) Tipo Ostwald. B) Tipo Ubbelohde. C) Banho termostático para submergir os viscosímetros e manter uma temperatura constante. _____ 26
- Figura 5. Representação da reação de hidrólise, utilizando TAG como matéria prima. 28
- Figura 6. Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido de Bronsted.¹⁹ _____ 28
- Figura 7. Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos de íons de metais ácidos.¹⁷ _____ 31
- Figura 8. Efeito da quantidade de catalisador no rendimento.⁵ _____ 32
- Figura 9. Reator fechado no qual foram conduzidas as reações de hidrólise do óleo de soja. a) Chapa aquecedora. b) Reator tipo autoclave. c) Termopar para medir temperatura interna. d) Válvula de segurança para liberar pressão. 35
- Figura 10. Acondicionamento das amostras após reação de Hidrólise. a) Amostra após reação de hidrólise, percebendo-se a separação das fases. b) Amostra centrifugada, obtendo uma completa separação das fases oleosa, aquosa e sólida. _____ 37
- Figura 11. Cromatograma de HPLC na hidrólise de óleo de soja. Condições reacionais: 180 °C; 25 mols de água; 1,5 % de catalisador, em 30 h de reação. _____ 40
- Figura 12. Reação de Óleo de Soja na ausência de catalisador. Condições reacionais: 1:50 mols de óleo/água, a 200 °C. _____ 43
- Figura 13. Cromatogramas de HPLC na hidrólise de algumas amostras. Condições: a) A1a-30: Reação a 180 °C; 25 mols de água; 0,5 % de catalisador; em 30 h de reação. b) A3b-30: Reação a 180 °C; 75 mols de água; 1,5 % de catalisador; em 30 h de reação. AG + MAG; DAG; TAG; são os picos dos ácidos graxos, mono-, di- e triacilglicerídeos respectivamente. _____ 44
- Figura 14. Variação do Rendimento em função do Tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 47
- Figura 15. Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 48
- Figura 16. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 48

- Figura 17. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 51
- Figura 18. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 51
- Figura 19. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 52
- Figura 20. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 54
- Figura 21. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 54
- Figura 22. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 55
- Figura 23. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 57
- Figura 24. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 57
- Figura 25. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 58
- Figura 26. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 60
- Figura 27. Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 60
- Figura 28. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 61
- Figura 29. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. _____ 63

- Figura 30. *Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.* _____ 63
- Figura 31. *Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.* _____ 64
- Figura 32. *Variação do Rendimento Reacional em função da quantidade de água na reação de Hidrólise a 200 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.* _____ 65
- Figura 33. *Produtos e Intermediários obtidos na reação de hidrólise de triacilglicerídeos.* _____ 66

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um forte interesse na utilização de outras fontes de combustíveis na busca de alternativas econômicas e ambientais viáveis. Para tentar diminuir o uso de combustíveis derivados do petróleo, houve a necessidade de se investir em pesquisas para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia.¹ Os biocombustíveis trazem vantagens econômicas e socioambientais como o uso de matérias primas renováveis na sua produção, assim como a redução das emissões de gás carbônico, o conteúdo nulo de enxofre e de compostos carcinógenos, a diminuição na emissão de material particulado, e um aumento considerável na vida útil do motor.^{2,3} Neste cenário, o biodiesel apareceu como uma possível alternativa para motores do ciclo diesel.

Entre as matérias primas utilizadas para produzir biodiesel temos os óleos e gorduras vegetais, animais e residuais.⁴ Os óleos e gorduras vegetais são matérias primas de ótima qualidade para produzir biodiesel. Quimicamente, os óleos e gorduras vegetais são compostos por triacilglicerídeos (ésteres de glicerol), formados pela condensação do glicerol com três ácidos graxos.

As diferentes rotas para produção de metil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) podem ser visualizadas na Figura 1⁵:

- i. Esterificação de AGL.
- ii. Transesterificação de TAG.
- iii. Esterificação – Transesterificação simultâneas.
- iv. Hidrólise de TAG.
- v. Esterificação de AGL.

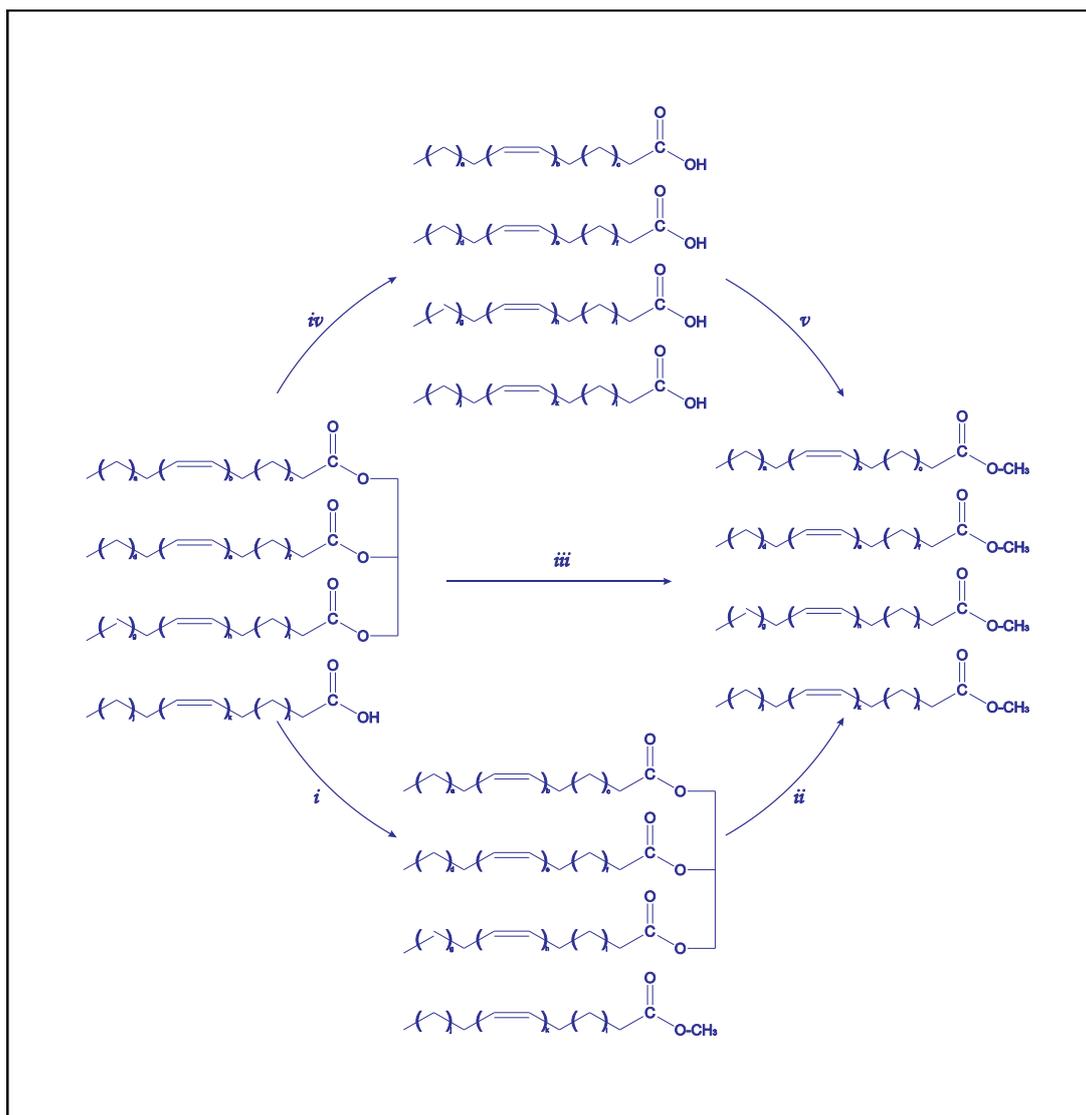


Figura 1. Diferentes rotas de produção de biodiesel usando matérias-primas com elevados teores de AG. i) esterificação; ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação simultâneas; iv) hidrólise; v) esterificação.⁵

O uso do óleo de soja tem um grande potencial na produção do biodiesel. Dos inúmeros óleos vegetais existentes no mundo, o óleo de soja se destaca por ter uma produção mundial de biodiesel em torno de 30 % do total produzido,¹ e no Brasil por cerca de 90 %.

Atualmente para produzir industrialmente biodiesel usa-se a rota da transesterificação com catalisadores básicos de Brønsted usando metanol como agente transesterificante⁶ e deve-se atender aos padrões de qualidade estipulados por resolução da ANP no Brasil (Anexo 1). No entanto, existem outras rotas alternativas para sua produção, como a hidrólise seguida da esterificação, fazendo uso de

catalisadores heterogêneos (geralmente sólidos) ou homogêneos (geralmente líquidos), os quais podem ser ácidos e/ou básicos. Um exemplo pode ser apreciado na Figura 2, onde se obtém biodiesel a partir de óleo de Macaúba catalisado com CdO usando a rota de hidroesterificação. A hidroesterificação logrou-se mediante duas etapas de hidrólise e duas etapas de esterificação, para conseguir máxima conversão.⁵

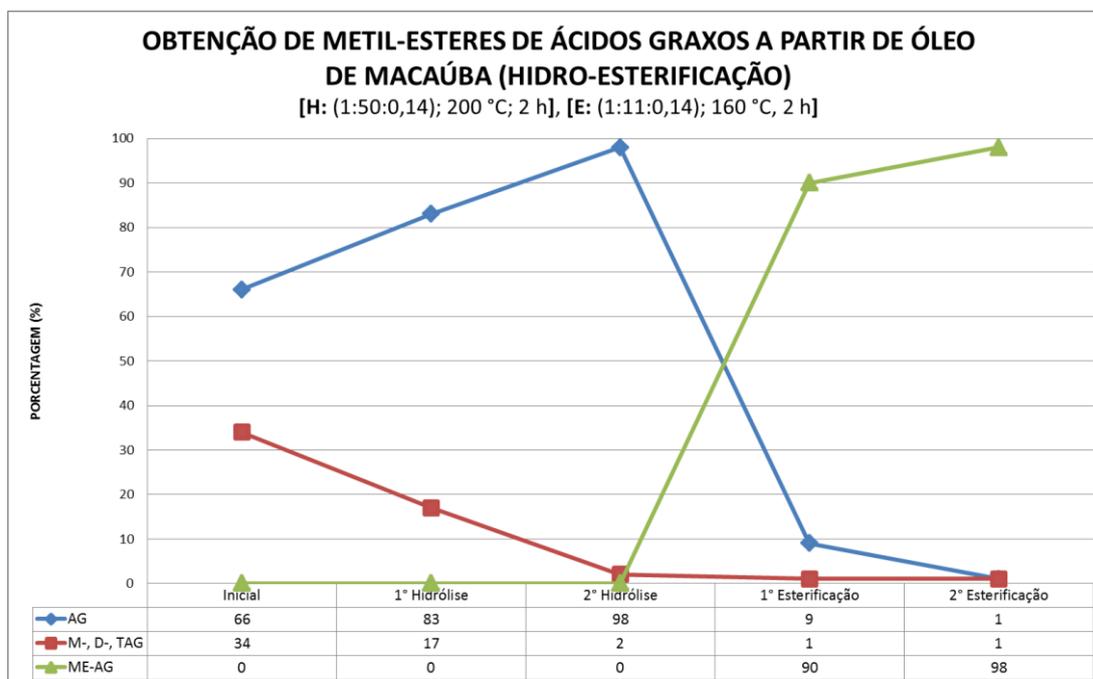


Figura 2. Hidroesterificação de óleo de Macaúba, usando CdO como catalisador.

A reação para produzir biodiesel na via homogênea alcalina traz consigo uma série de inconvenientes, tais como a produção indesejada de sabão (só se houver AGL), e problemas ambientais, por apresentarem dificuldades na separação e purificação do produto final.

Assim, a rota de hidroesterificação pode ser considerada vantajosa pela facilidade que os subprodutos como o glicerol (na hidrólise) e água (na esterificação) podem ser separados e purificados, representando uma alternativa de produção viável. O uso de catalisadores heterogêneos para o desenvolvimento desta rota de produção de biodiesel está sendo testado, com o objetivo de diminuir as complicações referentes às etapas de separação e purificação.⁷

Este trabalho visa investigar o comportamento de catalisadores heterogêneos ácidos e determinar os parâmetros físicoquímicos do meio reacional na etapa de hidrólise, primeira etapa na rota de hidroesterificação. Estes dados terão uma grande importância no posterior desenho e implementação de plantas piloto e/ou plantas industriais de produção de biodiesel por meio desta rota.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as propriedades físico-químicas no meio de reação da Hidrólise de Óleo de Soja, em presença de um catalisador heterogêneo ácido ($(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar reações de hidrólise do óleo de soja usando diferentes quantidades de água e de catalisador (25, 50 e 75 mols de água e 0,5 e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$); a diferentes temperaturas (180, 200 e 220 °C);
- Definir os rendimentos e parâmetros físicoquímicos como densidade e viscosidade do meio reacional das reações realizadas;
- Relacionar o rendimento da reação com o tempo de reação;
- Estudar a variação da densidade e da viscosidade do meio reacional com o rendimento.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DE SOJA

A soja é uma oleaginosa que pertence à família das leguminosas. Os grãos de soja e os seus produtos (óleo de soja e farelo, principalmente) são usados na alimentação humana, de animais e na produção de biocombustíveis. Existem centenas de cultivares disponíveis no mundo que foram adaptadas para vários climas e regiões.⁸

Mundialmente os Estados Unidos é o maior produtor de soja seguido do Brasil, como se pode observar na Figura 3a e na Figura 3b, vendo que aproximadamente 88 % das exportações provêm do Brasil, dos Estados Unidos e da Argentina. A China é o principal consumidor, cuja demanda manteve-se estável durante os últimos 30 anos, usando-o principalmente para consumo alimentar de animais.⁹

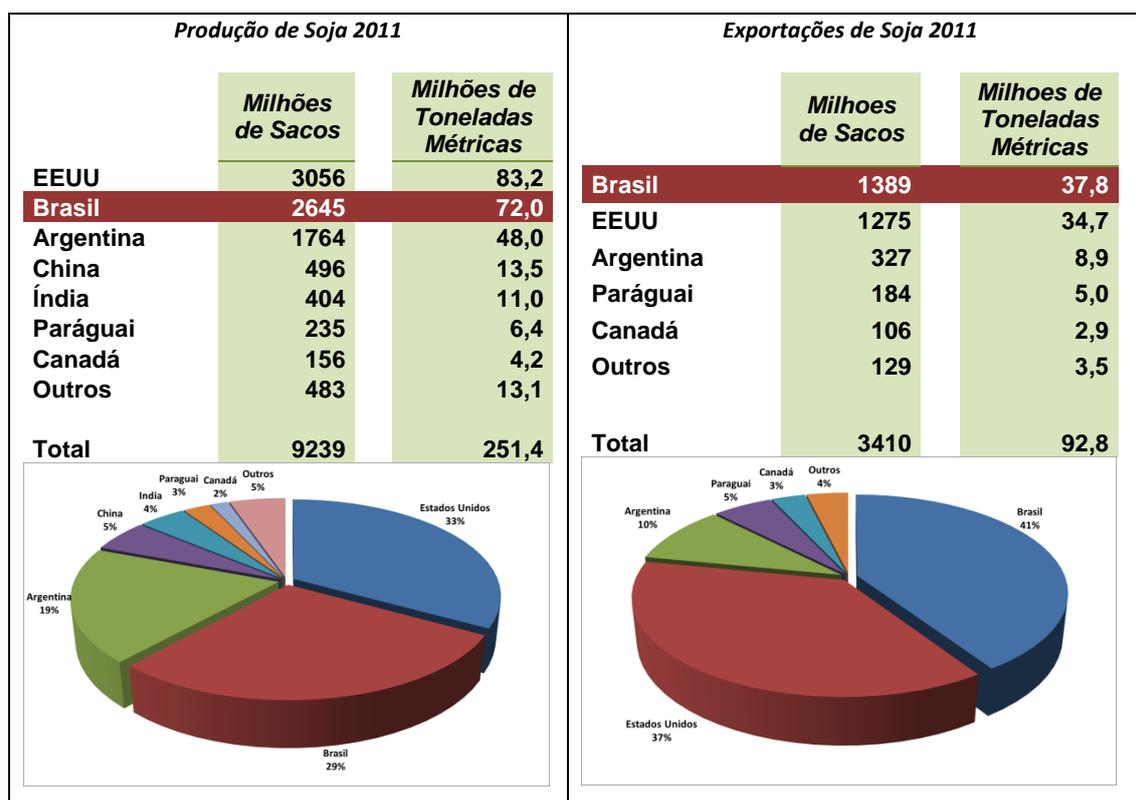


Figura 3. Mercado Mundial da Soja em 2011: a) maiores produtores; b) maiores exportadores.⁹

A composição da semente de soja é aproximadamente 40 % em conteúdo proteico, 22 % em conteúdo lipídico, 32 % em fibras e 5 % em cinzas.¹⁰ Uma lista das especificações técnicas do óleo de soja pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Características Físicoquímicas do Óleo de Soja.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25 °C)	g/cm^3	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25 °C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	$g I_2 / 100 g$	120 - 141
Índice de Saponificação	$mg KOH/g$	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	$g \text{ácido oleico}/100 g$	< 0,3
Acidez, óleo bruto	$g \text{ácido oleico}/100 g$	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: *The United States Pharmacopeia - USP 27*; RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

A soja é usada principalmente para produzir proteínas, sendo o óleo um co-produto. A composição AG é influenciada pela genética da planta e pelas condições climáticas onde é cultivada.¹⁰

2.2 ÁCIDO GRAXO DE SOJA

Um ácido graxo (AG) é uma biomolécula lipídica natural, que é encontrada na constituição de acilgliceróis, fosfolípidios e glicolípidios, que são as moléculas que formam a bicamada lipídica de todas as membranas celulares. Apresentam um grupo carboxila terminal (-COOH), ligada a uma cadeia alquílica longa, podendo ser saturados ou insaturados -duplas ligações na cadeia- dando propriedades diferenciadas entre o número e simetria das duplas ligações apresentadas. As gorduras saturadas são encontradas normalmente nos animais, no coco e na palma, enquanto as insaturadas em peixes e na maioria dos vegetais.¹⁰

Com poucas exceções, os ácidos graxos de ocorrência natural contêm número par de átomos de carbono e apresentam uma cadeia hidrocarbonada linear, isto é, sem ramificações.¹ Mas em alguns óleos ocorrem números ímpares de carbonos na cadeia do ácido graxo, ramificações, grupos funcionais e fragmentos cíclicos.

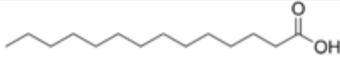
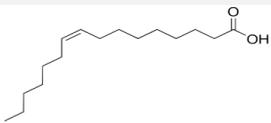
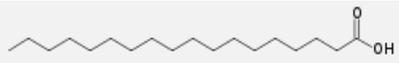
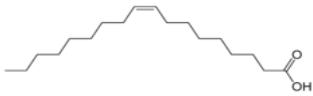
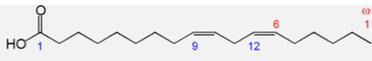
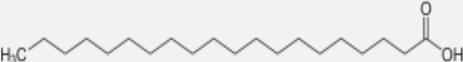
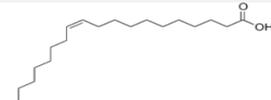
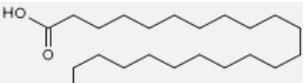
Usualmente os termos "gordura" e "óleo" se referem ao estado de agregação dos triacilglicerídeos na temperatura ambiente, sendo os primeiros, sólidos ou pastosos e os segundos, líquidos.

Na Tabela 2 e na Tabela 3, mostram-se composições de ácidos graxos de algumas oleaginosas e do óleo de soja, podendo se verificar que o óleo de soja contém uma quantidade apreciável dos ácidos graxos Linoleico e Oleico na sua composição. É importante destacar que esses ácidos graxos são responsáveis pela maioria das principais características físico-químicas do óleo, tais como densidade, viscosidade, ponto de fusão, entre outras.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos de algumas espécies vegetais.¹¹

ÁCIDO GRAXO		SOJA	NABO FORRAGEIRO	GIRASSOL	MAMONA	DENDÊ (polpa)	DENDÊ (amêndoa)
Caprílico	C8:0	-	-	-	-	-	3,3
Cáprico	C10:0	-	-	-	-	-	3,4
Láurico	C12:0	-	-	-	-	-	48,2
Mirístico	C14:0	0,3	-	-	-	1 - 6	16,2
Palmítico	C16:0	7 - 11	7	6	1	32 - 47	8,4
Palmitolêico	C16:1	0 - 1	-	-	-	-	-
Esteárico	C18:0	3 - 6	2	4,2	1	1 - 6	2,5
Oléico	C18:1	22 - 34	22	18,7	3	40 - 52	15,3
Ricínolêico	C18:1	-	-	-	89,5	-	-
Linoleico	C18:2	50 - 60	15	69,3	4,2	2 - 11	2,3
Linolênico	C18:3	2 - 10	12	0,3	0,3	-	-
Aracdônico	C20:0	5 - 10	1	1,4	-	-	-
Behênico	C22:0	5 - 10	-	-	-	-	-
Eicosanóico	C20:1	-	10	-	0,3	-	-
Erúxico	C22:1	-	29	-	-	-	-
Lignocérico	C24:0	-	1	-	-	-	-
Densidade a 15 ° C (g/cm ³)		0,927	0,916– 0,918	0,915	0,961	0,912	0,918
Índice de iodo		130,0	93- 112	110 - 143	85,5	98	14 – 22
Índice de saponificação		190,0	178- 182	188 - 194	180,3	197	248

Tabela 3. Composição em ácidos graxos de Óleo de Soja.

ÁCIDOS GRAXOS	FORMULA	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)	PONTO DE FUSÃO (°C)
-		C<14	< 0,1	
MIRÍSTICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	C14:0	< 0,5	58,8
PALMÍTICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	C16:0	7,0 - 14,0	62,85
ÁCIDO PALMITOLEICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	C16:1	< 0,5	-0,1
ESTEÁRICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	C18:0	1,4 - 5,5	69,6
OLEICO (ômega 9)	 CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	C18:1	19,0 - 30,0	13-14
LINOLEICO (ômega 6)	 CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH- (CH ₂) ₇ -COOH	C18:2	44,0 - 62,0	-5
LINOLÊNICO (ômega 3)	 CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ - COOH	C18:3	4,0 - 11,0	-11
ARAQUÍDICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	C20:0	< 1,0	75,5
EICOSENOICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₉ -COOH	C20:1	< 1,0	23-24
BEHÊNICO	 CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	C22:0	< 0,5	80

Valores de Referência: RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

2.2.1 PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS

Os AG têm muitas aplicações tanto na indústria e também na produção de suplementos alimentares. As aplicações dependem das propriedades físico-químicas, tais como atividade superficial, solubilidade, comportamento na fusão, densidade, viscosidade e outras que dependem particularmente do tamanho da cadeia.¹²

2.2.1.1 Viscosidade

A viscosidade é a medida da fricção interna das moléculas, a resistência que oferecem ao escoamento, em função do tempo. Os óleos e gorduras possuem viscosidade alta devido às interações intermoleculares e as suas cadeias longas.¹²

A viscosidade dos óleos diminui quanto aumentam as insaturações; assim também a viscosidade aumenta, mediante a hidrogenação. Na Tabela 4 estão apresentados alguns exemplos das viscosidades de alguns óleos comparando com a viscosidade do diesel e do biodiesel.

Os AG apresentam pouca mudança da viscosidade com a temperatura quando comparados com os óleos minerais, existindo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o logaritmo da temperatura.^{13,14}

Tabela 4. Viscosidade de alguns óleos vegetais *in natura* e do diesel e biodiesel.

TIPO DE ÓLEO	Viscosidade a 37,8 °C (cSt)
Mamona	285
Babaçu	30,3
Dendê	36,8
Soja	36,8
Piqui	47,0
Pinhão Manso	31,5
Diesel	2,0 - 4,3
Biodiesel	3,0 – 6,0

Viscosímetros são instrumentos utilizados para medir a viscosidade de líquidos, podendo-se usar os viscosímetros de tipo capilar. Neste método, se faz uma medida do tempo necessário para que uma determinada quantidade de líquido escoe através de um tubo capilar de diâmetro conhecido que está sob uma diferença de pressão constante (o comprimento, diâmetro e diferença de pressão do capilar determinam a constante do viscosímetro). Entre eles há o tipo Ostwald e o viscosímetro Ubbelohde (Figuras 4A e 4B, respectivamente). Como a viscosidade é também uma variável que é inversamente relacionada com a temperatura, usa-se um banho termostático com líquido transparente, para manter constante a mesma (Figura 4C).

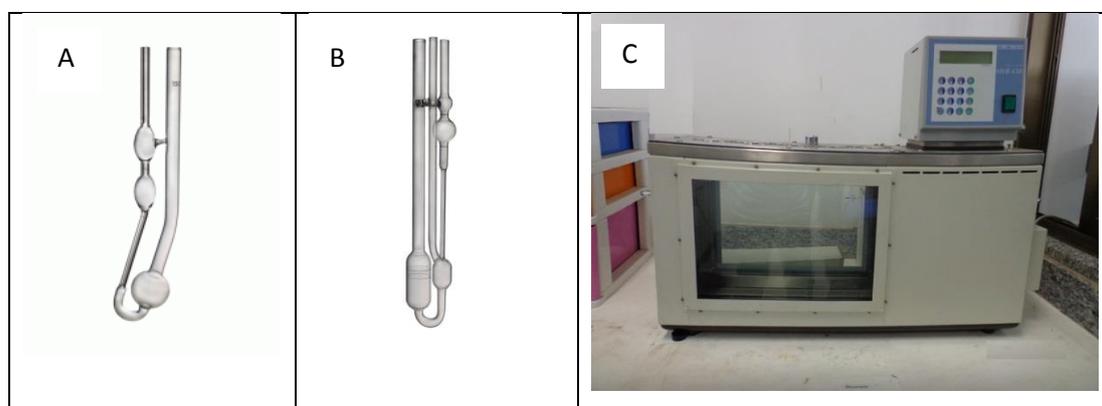


Figura 4. Tipos de Viscosímetros capilares. A) Tipo Ostwald. B) Tipo Ubbelohde. C) Banho termostático para submergir os viscosímetros e manter uma temperatura constante.

2.2.1.2 Densidade

A densidade é a concentração da massa em um determinado volume. Nos AG e acilglicerídeos (TAG, DAG e MAG), este valor aumenta quanto maior for o seu peso molecular (tamanho da cadeia), porém quanto maior o grau de insaturação, menor a densidade.¹² Este fenômeno pode ser explicado também mediante a interação de uma cadeia com outra, fazendo que a densidade seja inversamente proporcional à temperatura.

A diferença em valores da densidade para AG, MAG, DAG e TAG puros tem uma variação de aproximadamente $0,0005-0,001 \text{ kg/m}^3$ na mesma temperatura. Estas mudanças dependem da largura da cadeia da molécula e do grau de insaturação nelas.^{15,16}

No estado sólido, AG e seus derivados são mais densos e sofrem um maior encolhimento na solidificação e uma maior expansão na fusão do que a expansão térmica da fase sólida ou líquida.¹²

2.2.1.3 Índice de Acidez

Esta determinação permite avaliar o teor de ácido graxo livre (AGL) na amostra e fundamenta-se na neutralização de uma amostra de óleo ou gordura com solução alcalina padrão. É a quantidade de miligramas de álcali (geralmente hidróxido de potássio) necessária para neutralizar os AGL presentes em 1 g da amostra. A determinação de AGL é dada pela sua porcentagem (em peso) em relação ao peso da amostra.

Durante a armazenagem de óleos e gorduras, com o passar do tempo pode ocorrer hidrólise, resultando o aparecimento de AGL. Assim, o índice de acidez pode indicar o estado de conservação de substâncias gordurosas, sendo que um óleo ou gordura bem conservado deve apresentar uma baixa acidez.¹²

2.3 REAÇÃO DE HIDRÓLISE

Hidrólise é uma reação química na qual uma molécula é quebrada devido à ação da água. São raros os casos em que a água sem outra ajuda possa realizar a hidrólise completa, fazendo necessário operar a temperaturas e pressões elevadas e/ou utilizando um catalisador para acelerar a reação.

A reação de hidrólise de TAG ocorre pela presença de um catalisador ácido, dando como produtos intermediários diacilglicerídeos (DAG) ou monoacilglicerídeos (MAG) e como produto final AGL junto com o glicerol (Figura 5). A reação ocorre devagar e é reversível, por isso, na prática, para se obter um alto grau de hidrólise se usa excesso de água, além de ser necessário retirar repetidamente a fase glicerol-água e colocar nova quantidade de água.¹²

A hidrólise é uma reação endotérmica, ou seja, o grau da reação aumenta com a temperatura.¹⁷ Se neste aumento de temperatura, aumentamos também a pressão, a miscibilidade da água no óleo é maior facilitando a reação.

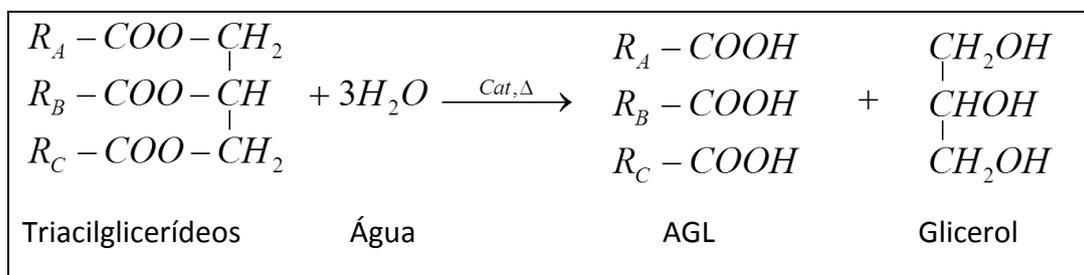


Figura 5. Representação da reação de hidrólise, utilizando TAG como matéria prima.

O mecanismo de reação de hidrólise está mostrado na Figura 6. Inicia quando as carboxilas da molécula do TAG são ativadas pela protonação por parte do catalisador ácido de Brønsted, propiciando o ataque nucleofílico da molécula da água. Assim, forma-se um intermediário tetraédrico seguido da desprotonação do íon oxônio, tendo um rearranjo molecular, para formar e liberar a molécula de AG, para logo ter a regeneração do sítio ácido.¹⁸

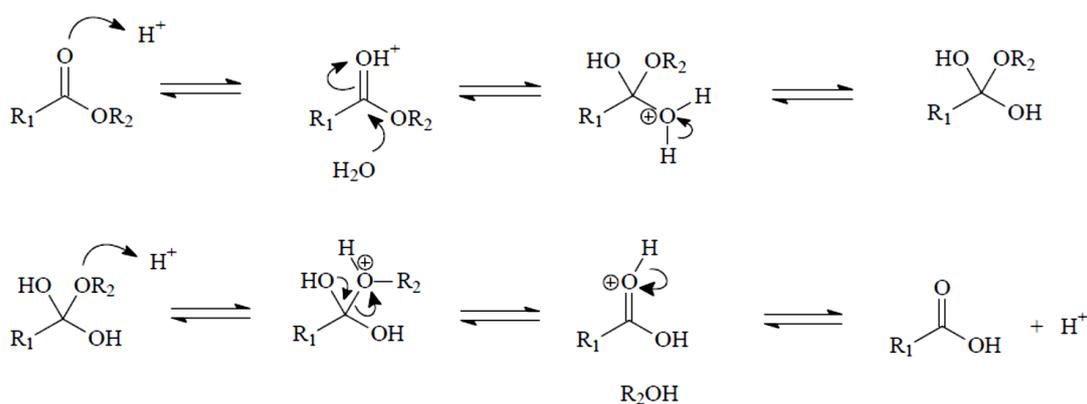


Figura 6. Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido de Brønsted.¹⁹

2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS

A tendência em tornar diversos processos homogêneos em heterogêneos em função da facilidade operacional é alta, principalmente para se obter uma fácil separação

entre os produtos e os catalisadores sólidos. Também apresenta vantagem ambiental, uma vez que é possível a reutilização, a reciclagem ou fácil eliminação dos catalisadores (dependendo do catalisador).²⁰

Os catalisadores heterogêneos são aqueles que reagem numa fase diferente dos reagentes, fornecendo uma superfície sobre a qual a reação pode acontecer.²¹ A grande maioria desses catalisadores são sólidos e podem catalisar reações de substratos numa mistura líquida e/ou gasosa. A área total da superfície do sólido tem um efeito significativo na velocidade de reação; quanto menor o tamanho de partícula do catalisador maior a área de superfície para uma dada massa de partículas²¹.

Estes catalisadores são muitas vezes "suportados", o que significa que o catalisador é disperso num segundo material que aumenta a sua eficácia.¹⁷ Às vezes, mais do que uma superfície de suporte é utilizada com o objetivo de aumentar a área superficial. Mas, frequentemente, o catalisador e o material de suporte interagem juntos, afetando a reação catalítica.

A topologia da superfície do catalisador é complexa, tendo interações ácido-base, de diferentes forças (Brønsted ou Lewis).²⁰ Nas indústrias do petróleo e petroquímica são normalmente utilizados em reações onde os substratos se encontram em fase gasosa ou em fase líquida.²²

Comumente a acidez de Lewis está associada a sistemas apróticos provenientes da interação com metais de transição, através da capacidade de seus orbitais *d* incompletos em receber elétrons. É desejável que os sítios de Lewis interajam com uma carbonila possibilitando um ataque nucleofílico. Entretanto, a acidez do sítio de Lewis não deve dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted ao doar prótons, podem ocorrer fenômenos de lixiviação da espécie catalítica. Estes fatores são determinantes na eficiência de catalisadores ácidos de metais.⁵

A acidez destes tipos de catalisadores não pode ser medida de forma convencional. Por esta razão, diversos métodos são utilizados para estimar a força e a distribuição de sítios ácidos, dependendo do rigor e do alcance das técnicas utilizadas.²⁰

Entre as técnicas para caracterização da natureza e densidade dos sítios ácidos têm-se a espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) ou por varredura diferencial de calorimetria (DSC) e dessorção térmica programada (TPD). O número de sítios ácidos está relacionado com as curvas geradas, medidas de forma indireta mediante cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) ou análise termogravimétrica (TGA); e a força do ácido é proporcional à temperatura da dessorção.^{20,21,23}

A atividade do catalisador heterogêneo usado na reação de hidrólise, pode diminuir com o aumento da quantidade de água devido ao envenenamento dos sítios ácidos do catalisador por ação da mesma.²⁴ Entre estes catalisadores podemos mencionar as zeólitas junto com as peneiras moleculares, os óxidos de íons de metais e os heteropoliácidos.

2.4.1 ÓXIDOS METÁLICOS

Os *óxidos metálicos* são a combinação de diferentes íons de metais com oxigênio, dispostos em estruturas cristalinas estáveis, constituindo diferentes tipos de materiais, os quais apresentam acidez de Lewis, importância marcante como catalisador ácido.²⁵

Todos estes óxidos de íons de metais podem estar suportados em outros materiais, sendo a função destes estabilizar os componentes catalíticos, maximizar a área superficial do catalisador e incrementar o grau de dispersão dos componentes ativos. Costuma-se usar como meio de suporte às aluminas. Os óxidos de íons de metais apresentam alta atividade por apresentarem na superfície sítios ácidos de Brønsted quando hidratados e sítios ácidos de Lewis quando submetido à desidratação (Figura 7).²⁰

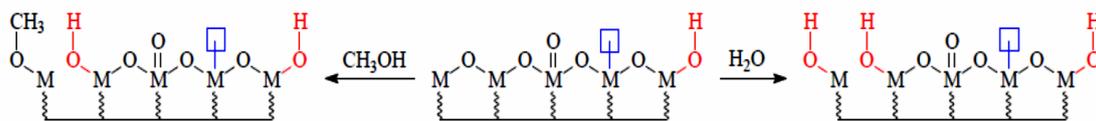


Figura 7. Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos de íons de metais ácidos.¹⁷

Dias e colaboradores²⁶ utilizaram níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃) para a hidrólise de óleo de soja. Após 3 h de reação, na presença de 5 % de catalisador a 250 °C. Os pesquisadores obtiveram um rendimento de 90,5 % e um teor de glicerol de 2,1 %. Os resultados foram determinados em cromatografia gasosa.

Alves⁵ também mostrou que é possível realizar a hidrólise de óleo de soja catalisada com óxido de cádmio misturado com alumina (observado na Tabela 5 e graficado na Figura 8). A conversão completa de triacilglicerídeos para obter ácidos graxos e rendimentos superiores a 73 % foram obtidas a temperaturas e pressões moderadas, onde o catalisador pôde ser reutilizado.

Tabela 5. Reação de hidrólise do óleo de soja com diferentes quantidades de CdO.⁵

CATALISADOR: CdO (g)	RENDIMENTO (% AG)
0,05	13
0,1	25
0,2	40
0,4	49

Condições: 5 g de água; 10 g de óleo de soja a 433 K; 4,7 bar; durante 1 h.

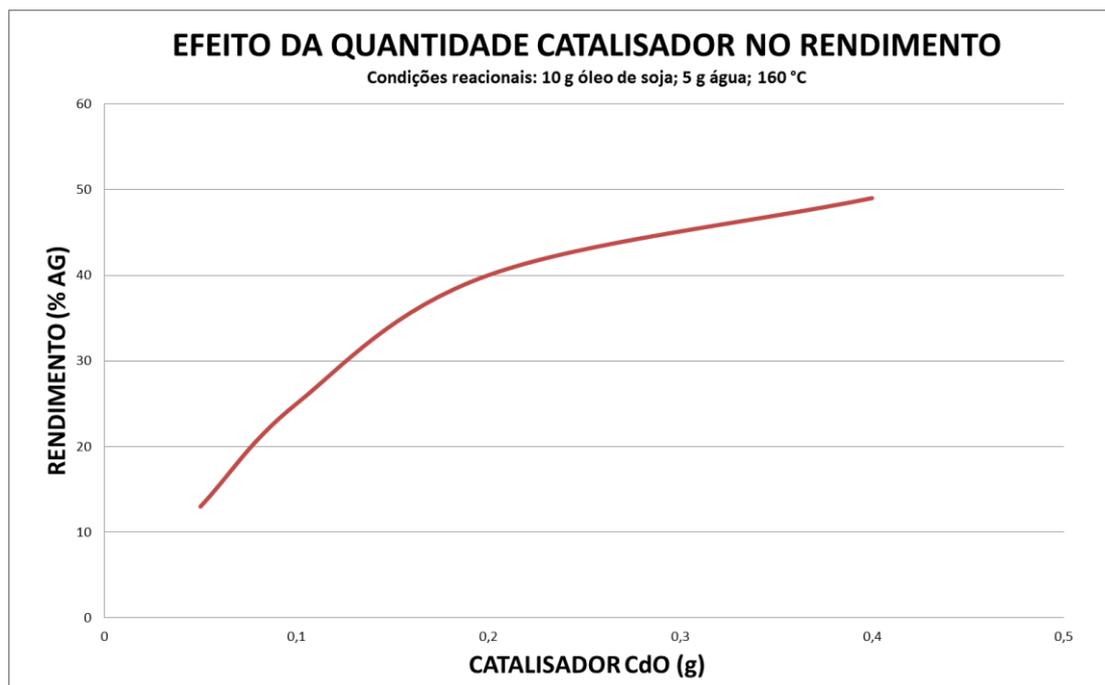


Figura 8. Efeito da quantidade de catalisador no rendimento.⁵

Rocha e colaboradores,²⁷ usaram óxido de nióbio em pó (Nb_2O_5) como catalisador na hidrólise de óleo de soja e de mamona. As condições reacionais foram de 60 min, com uma razão molar de 1:20 (óleo/água), temperatura de 300 °C e 20 % de catalisador para ambos casos, obtendo rendimentos de 83 e 85 %, respectivamente. Durante o experimento notou-se que as amostras de catalisador calcinadas e não-calcinadas apresentaram resultados semelhantes na porcentagem de conversão na hidrólise, significando que a calcinação do catalisador não é necessária pela presença de água no meio da reação.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES USADOS

No procedimento experimental foram usados óleo de soja, água destilada e o catalisador de óxido de estanho dopado em alumina ((SnO₂)₂(Al₂O₃)₈).

O óleo de soja foi obtido comercialmente e usado como recebido, sendo caracterizado pela determinação do índice de acidez, da densidade e da viscosidade. O catalisador heterogêneo ácido (SnO₂)₂(Al₂O₃)₈ foi obtido ao misturar cloreto de estanho (II) hidratado com solução aquosa de nitrato de alumínio hidratado, para logo ser adicionado lentamente sob agitação magnética numa solução aquosa de carbonato de sódio. A mistura foi deixada sob-agitação a temperatura ambiente durante 30 min para logo ser colocada sob-refrigeração durante 24 h. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados 3 vezes com água destilada e secos num dessecador à vácuo sobre sílica em gel, para finalmente ser calcinado em forno mufla (ativação térmica) a 773 K durante 4 h.²⁸

A caracterização do catalisador realizou-se determinando a composição de alumina e estanho presentes no catalisador num equipamento Varian Liberty RL Series II – Espectrómetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A área superficial foi calculada usando o método “Micromeritics” (BET) num equipamento ASAP-2010, com adsorção de N₂ a 77.3 K. A acidez foi determinada com o método de Hammett, usando azul de bromotimol, amarelo de metilo e violeta cristal como indicadores, e uma solução de n-butyl amina dissolvida em tetracloreto de carbono como titulante.²⁸ Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultado das análises do catalisador (SnO₂)₂(Al₂O₃)₈.²⁷

ANÁLISE QUÍMICO	MÉTODO USADO	RESULTADO
Composição do Catalisador	ICP-OES	Al ₂ O ₃ : 81,3 %
		SnO ₂ : 18,7 %
Área Superficial	BET	12 m ² /g
Acidez	Indicador Hammett	4 - 6

3.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), no Instituto de Química (IQ) na Universidade de Brasília (UnB). Para realizar os testes, um reator fechado tipo autoclave, construído em aço inox, foi usado junto com um termopar para controle de temperatura de reação. A temperatura e agitação do meio reacional foram realizadas numa chapa de aquecimento com agitação magnética, conforme ilustrado na Figura 9.

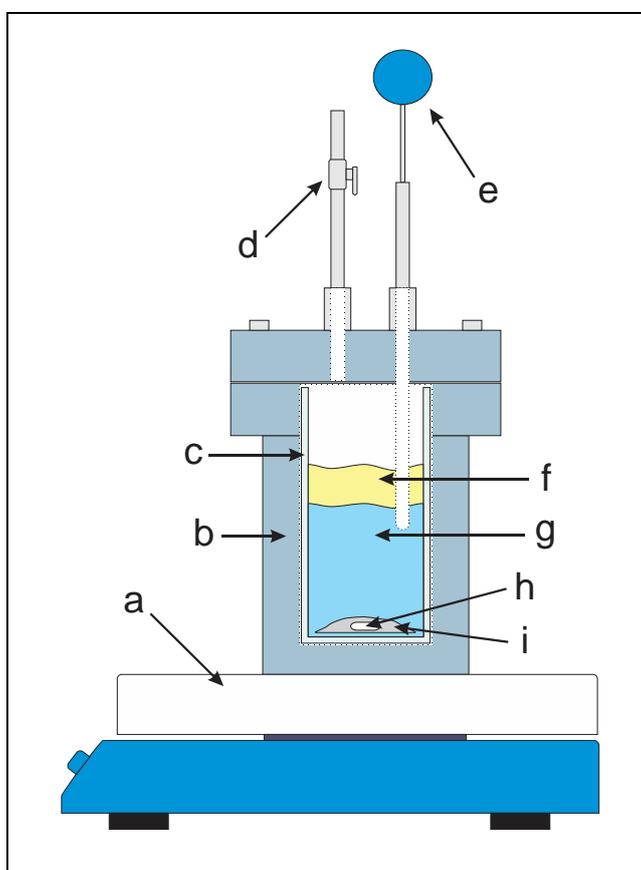


Figura 9. Reator fechado no qual foram conduzidas as reações de hidrólise do óleo de soja. a) Chapa aquecedora. b) Reator tipo autoclave. c) Copo de Vidro. d) Válvula de segurança para liberar pressão. e) Termopar para medir temperatura interna. f) Fase oleosa (óleo de soja). g) fase aquosa (água). h) Agitador magnético. i) Catalisador sólido.

Nas reações de hidrólise se usou a quantidade de 20 g de Óleo de Soja em todos os casos, variando-se as quantidades de água destilada e catalisador $((\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8)$, conforme a Tabela 7 (as quantidades molares de água e porcentagem do catalisador estão relacionadas com o óleo de soja).

Tabela 7. Quantidades dos reagentes usados nas reações de hidrólise.

ÓLEO DE SOJA REFINADO		ÁGUA DESTILADA		CATALISADOR (SnO ₂) ₂ (Al ₂ O ₃) ₈	
mols	g	mols	g	%	g
1	20	25	10,309	0,5	0,099
		50	20,618	1,5	0,298
		75	30,927		

As reações foram realizadas em três temperaturas diferentes (180, 200 e 220 °C), utilizando 0,5 e 1,5 % em massa de catalisador, com diferentes quantidades molares de água (25, 50 e 75 molar, na relação água/óleo de soja). Foram realizadas reações em diferentes tempos de reação, conforme a Tabela 8.

Tabela 8. Listagem das temperaturas, tempos e relações molares das reações de hidrólise.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)												CATALISADOR [m/m]	RELAÇÃO MOLAR [óleo:água]	
180	-	1	2	-	3,5	4,25	5	-	7	-	12	24	30	0,5 %	1 : 25
	-	1	2	-	3,5	4,25	5	6	7	9,5	12	24	30		1 : 50
	-	1	2	-	3,5	-	5	6	7	9,5	12	24	30		1 : 75
	-	1	2	-	3,5	-	5	6	7	9,5	12	24	30	1,5 %	1 : 25
	-	1	2	-	3,5	4,25	5	6	7	-	12	24	30		1 : 50
	-	1	2	-	3,5	-	5	6	7	9,5	12	24	30		1 : 75
200	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-	0,5 %	2 : 25
	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		2 : 50
	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		2 : 75
	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-	1,5 %	2 : 25
	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		2 : 50
	-	1	2	2,75	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		2 : 75
220	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-	0,5 %	3 : 25
	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		3 : 50
	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		3 : 75
	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-	1,5 %	3 : 25
	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		3 : 50
	0,5	1	2	-	3,5	-	5	-	-	-	12	24	-		3 : 75

Os reagentes foram colocados, junto com um magneto de agitação, dentro do reator tipo autoclave (Figura 9). O reator foi fechado e o sistema aquecido até a temperatura desejada, quando foi iniciada a agitação e passou-se a contar o tempo da reação.

Uma vez finalizado o tempo desejado, o sistema foi resfriado e aberto. Pode-se observar que o sistema reacional final é constituído de três fases diferentes (Figura 10a): uma oleosa, que seria uma mistura de óleo de soja que não reagiu, DAG, MAG e AGL; outra aquosa, que seria a mistura de água e glicerol produto da hidrólise dos TAG e uma fase sólida (catalisador). Note-se também, a mudança da cor de amarelo claro (cor característica do óleo de soja refinado) para uma tonalidade mais escura. A fase oleosa foi separada da fase líquida e a seguir centrifugada a 2500 rpm por 30 min para conseguir obtê-la isenta de catalisador (Figura 10b).

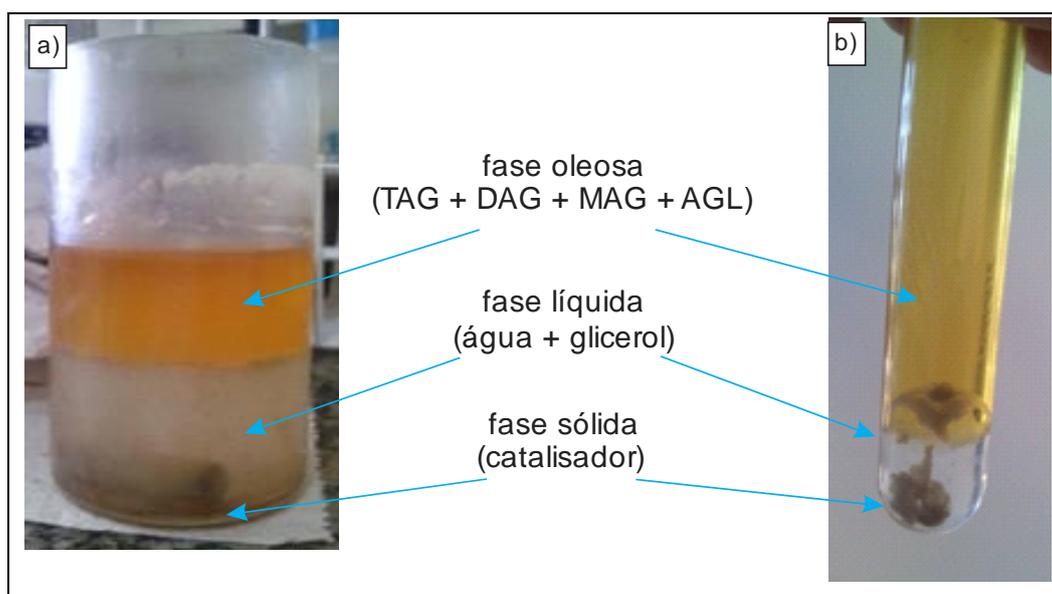


Figura 10. Acondicionamento das amostras após reação de Hidrólise. a) Amostra após reação de hidrólise, percebendo-se a separação das fases. b) Amostra centrifugada, obtendo uma completa separação das fases oleosa, aquosa e sólida.

O catalisador pode ser separado da fase aquosa (mistura de água e glicerol) para posterior reuso, passando por um sistema de lavagem, secagem e reativação do catalisador.²⁰

3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS

3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O método usado foi da American Oil Chemists' Society - Acid value AOCS Cd 3d-63. Esta análise é uma titulação ácido-base usando hidróxido de potássio como base titulante e utilizando-se fenolftaleína diluída em tolueno como indicador. Para calcular o Índice de Acidez (IA) usa-se a Equação 1:

$$IA_{(mg\ KOH / g\ amostra)} = \frac{56,11 \cdot V_{KOH} \cdot N_{KOH} \cdot f_c}{m_a} \quad (1)$$

Onde:

V_{KOH} = volume de KOH gasto, em mL.

N_{KOH} = normalidade de KOH.

f_c = fator de correção do KOH.

m_a = massa da amostra, em g.

O cálculo do fator de correção (f_c) se fez usando utilizando biftalato de potássio como padrão primário (Equação 2).

$$f_c = \frac{m_{BK}}{PM_{BK} \cdot V_{KOH} \cdot N_{KOH}} \times 1000 \quad (2)$$

Onde:

m_{BK} = massa de biftalato de potássio, em g.

PM_{BK} = peso molecular do biftalato de potássio, em g/mol.

V_{KOH} = volume de KOH gasto, em mL.

N_{KOH} = normalidade de KOH.

Os rendimentos reacionais foram determinados com a Equação 3, relação do índice de acidez na amostra dividido pelo índice de acidez de uma amostra de ácido graxo puro obtido a partir de óleo de soja, multiplicado por 100 %.

$$R_{amostra} = \frac{IA_{amostra}}{IA_{ácido\ graxo}} \times 100 \quad (3)$$

3.3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

O método da American Society for Testing and Materials – ASTM D445–97 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity) foi usado para realizar as medições de viscosidade. Na sua determinação usou-se um viscosímetro tipo Ubbelohde mergulhado num banho termostático a 40 °C. A viscosidade cinemática foi obtida diretamente ao multiplicar o tempo de escoamento em um viscosímetro calibrado pela constante do próprio viscosímetro (Equação 4). As unidades são da viscosidade cinemática são mm²/s.

$$V = t_e \cdot c_v \quad (4)$$

Onde:

t_e = tempo de escoamento da amostra, em s.

c_v = constante do viscosímetro, em mm²/s².

3.3.3 DENSIDADE

A densidade foi determinada usando-se o método descrito na Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 7148 Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro, calculada diretamente com ajuda de um densímetro digital portátil DMA 35n. A determinação da

densidade (g/mL) foi realizada a 25 °C, pois em temperaturas inferiores as amostras solidificam devido à presença significativa de AGL.

3.3.4 HPLC

Junto com as análises já propostas anteriormente, a análise de cromatografia líquida de alto desempenho (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) foi utilizado como método comprobatório para determinar os produtos do meio de reação da hidrólise. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). A temperatura foi mantida a 40 °C e injetou-se 25 µL de amostra (diluída previamente em 2 mL do eluente da coluna). O método usa uma gradiente de solvente, sendo ao início da corrida 100 % de metanol e 0 % de isopropanol/hexano (5:4 v/v).²⁹ A concentração do metanol e da mistura de isopropanol/hexano vão diminuindo e aumentando, respetivamente, em forma gradual até atingir 50:50 em porcentagem em 10 min. Os fluxos ficam constantes até completar 17 min, para logo retornar a 100 % de metanol aos 23 min, tempo no qual termina a análise. Na Figura 11 é apresentado um exemplo da corrida em HPLC.

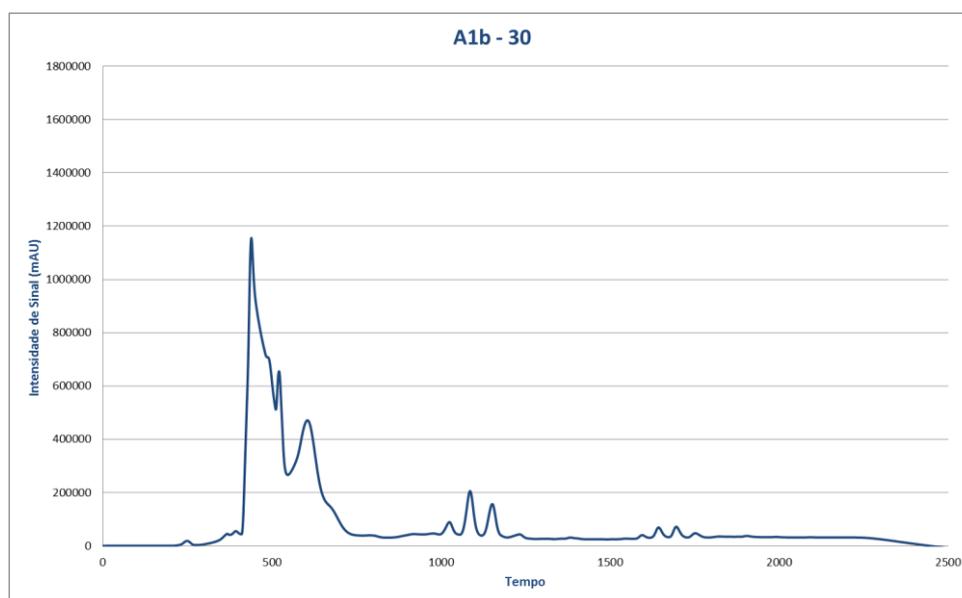


Figura 11. Cromatograma de HPLC na hidrólise de óleo de soja. Condições reacionais: 180 °C; 25 mols de água; 1,5 % de catalisador, em 30 h de reação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA

Inicialmente, fez-se a medição dos parâmetros físico-químicos do óleo de soja e do ácido graxo de soja. Estes foram usados como valores de referência, sendo o óleo de soja, o dado inicial (0 % de rendimento) e ácido graxo de soja o dado final (100 % de rendimento). Os parâmetros medidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros Físicoquímicos iniciais do óleo de soja e do ácido graxo de soja.

PARÂMETRO FÍSICOQUÍMICO	ÓLEO DE SOJA	ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	33,07	18,74
Densidade a 25°C (g/mL)	0,916	0,901
Índice de Acidez (mg _{KOH} / g _{amostra})	0,54	216,42

TESTES SEM CATALISADOR

Além de ter parâmetros físicoquímicos iniciais de óleo de soja e ácidos graxos de soja (descritos na Tabela 8), é necessário ter dados de hidrólise não catalisados como outro parâmetro inicial.

Alves⁵ realizou testes de hidrólise de óleo de soja sem fazer uso de catalisador (Figura 12), observando rendimentos relativamente baixos, podendo-se supor a formação de AGL no início da reação para logo aumentar paulatinamente seu rendimento até atingir um patamar.³⁰ O esperado seriam rendimentos nulos, mas é possível sugerir que a formação de AGL seja resultado de uma auto-catálise.³⁰

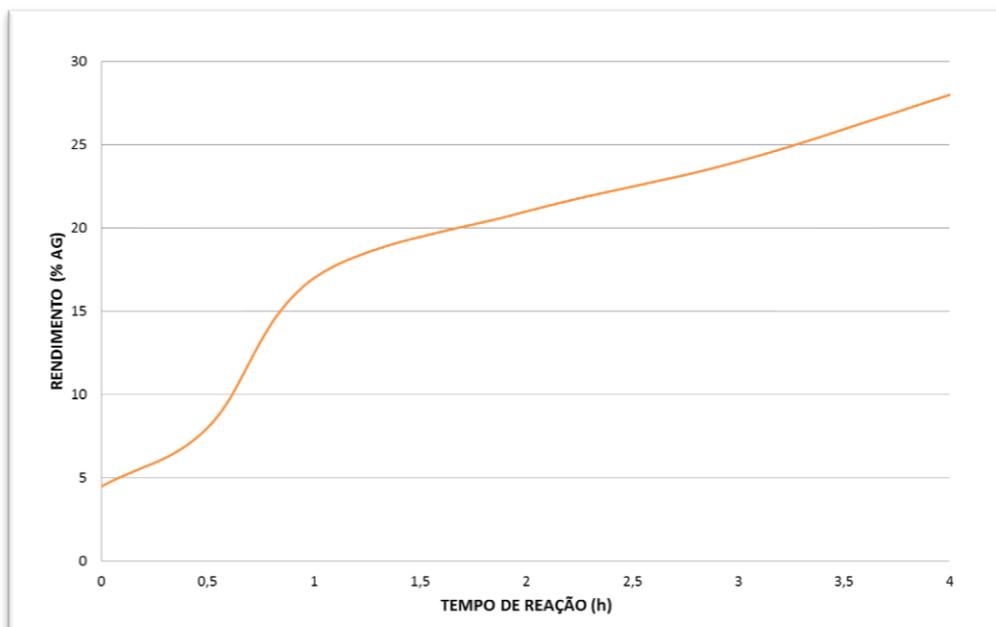


Figura 12. Reação de Óleo de Soja na ausência de catalisador. Condições reacionais: 1:50 mols de óleo/água, a 200 °C.

4.2 NOMENCLATURA UTILIZADA PARA AS ANÁLISES

Para uma melhor apresentação e análise dos dados obtidos nas reações de hidrólise, estes foram divididos por temperaturas, logo por quantidade de água e por último, pela porcentagem de catalisador. A Tabela 10 mostra a nomenclatura imposta nas amostras neste trabalho.

Tabela 10. Nomenclatura usada para análises de amostras.

TEMPERATURA	ÁGUA	CATALISADOR
A = 180 °C	1 = 25 mols	
B = 200 °C	2 = 50 mols	a = 0,5 %
C = 220 °C	3 = 75 mols	b = 1,5 %

4.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Para a determinação dos produtos formados nas reações de hidrólise, realizou-se uma análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). As amostras eleitas para esta análise foram aquelas com 30 h de reação, as quais apresentaram rendimentos consideráveis em. As análises qualitativas que a comprovam estão na Figura 13, onde

são mostrados os cromatogramas obtidos para duas reações, uma com alto rendimento (figura 13a) e a outra com baixo rendimento (figura 13b), em que se pode observar a presença dos produtos intermediários como MAG e DAG.

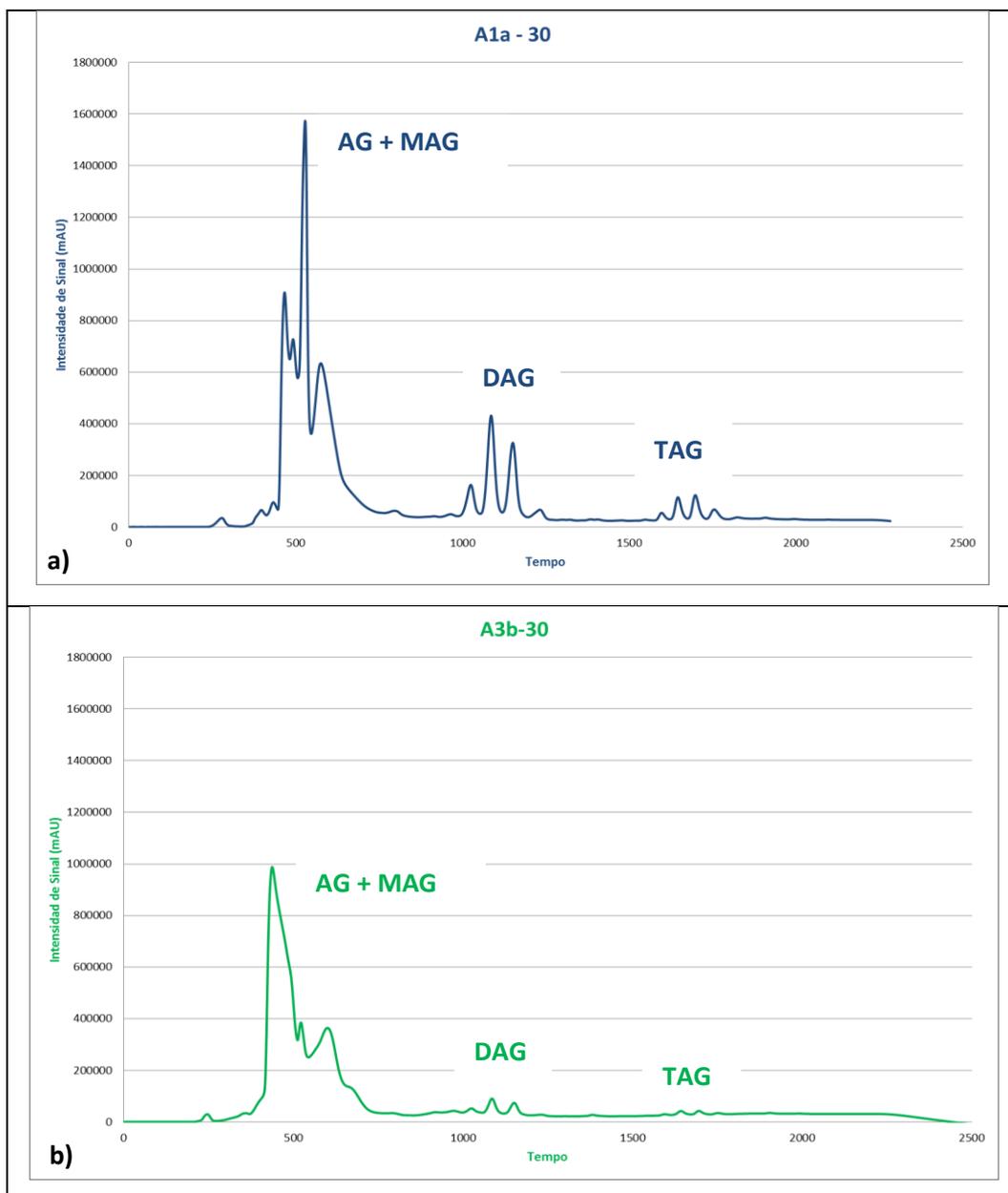


Figura 13. Cromatogramas de HPLC na hidrólise de algumas amostras. Condições: a) A1a-30: Reação a 180 °C; 25 mols de água; 0,5 % de catalisador; em 30 h de reação. b) A3b-30: Reação a 180 °C; 75 mols de água; 1,5 % de catalisador; em 30 h de reação. AG + MAG; DAG; TAG; são os picos dos ácidos graxos, mono-, di- e triacilglicerídeos respectivamente.

4.4 ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS PÂRAMETROS FÍSICOQUÍMICOS - TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CATALISADOR

A seguir são apresentados em tabelas e gráficos os principais resultados do presente trabalho, separando-os por temperaturas trabalhadas e quantidade de catalisador usado. Nas tabelas e gráficos, foram usados como valores de referência, os parâmetros físicoquímicos do óleo de soja (ponto inicial da reação) e do AG de soja puro (ponto final da reação).

4.4.1 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 180 °C

4.4.1.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Os resultados obtidos na hidrólise a 180 °C e a 0,5 % de catalisador de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, estão apresentados na Tabela 11, onde se observa um incremento do rendimento e uma diminuição na densidade e na viscosidade a medida em que o tempo de reação vai aumentando.

As reações de hidrólise a 180 °C catalisadas com 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, visualizado na Figura 14, mostram que nas primeiras 4 h de reação, o rendimento não apresenta um aumento significativo, verificando-se um crescimento acelerado nas seguintes 8 h (sendo a proporção mais rápida de 50 mols -água/óleo- que atinge 70 % de rendimento em apenas 6 h), alcançando um patamar após 12 h, o qual mantém um aumento no rendimento.

Tabela 11. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	1 (25)	a (0,5)	1,00	32,12	0,9178	1,47	1,47
			2,00	31,79	0,9170	6,81	3,15
			3,50	31,67	0,9173	15,26	7,05
			4,25	33,12	0,9185	50,46	23,32
			5,00	32,36	0,9171	57,23	26,45
			7,00	28,50	0,9149	113,08	52,25
			12,00	20,93	0,9060	156,91	72,51
			24,00	22,81	0,9016	168,85	78,03
			30,00	21,84	0,9041	158,30	73,15
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	2 (50)	a (0,5)	1,00	32,14	0,9150	1,47	0,74
			2,00	32,12	0,9168	1,47	0,68
			3,50	31,33	0,9180	4,50	2,08
			4,25	33,75	0,9181	36,82	17,01
			5,00	30,38	0,9181	66,12	30,55
			6,00	34,20	0,9180	54,18	25,04
			7,00	21,15	0,9103	153,58	70,97
			12,00	20,62	0,9050	166,82	77,09
			24,00	18,63	0,8913	184,43	85,23
			30,00	20,54	0,9002	189,92	87,76
Ácido Graxo de Soja Puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	3 (75)	a (0,5)	1,00	32,93	0,9159	0,74	0,34
			2,00	32,30	0,9157	1,49	0,69
			3,50	32,29	0,9151	2,25	1,04
			5,00	32,17	0,9163	7,18	3,32
			6,00	32,59	0,9176	18,48	8,54
			7,00	32,54	0,9171	51,01	23,57
			9,50	28,74	0,9160	82,92	38,32
			12,00	22,95	0,9075	152,95	70,68
			24,00	17,09	0,8921	182,54	84,36
			30,00	19,60	0,8956	191,36	88,43
Ácido Graxo de Soja Puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Com respeito à densidade, nas condições mostradas na Figura 15, observa-se um leve aumento para baixos rendimentos (entre 0 e 35 % em rendimento de AGL),

para logo diminuir consideravelmente, atingindo valores de densidade menores do que o AG de soja puro (patamar de 0,890 g/mL nas proporções molares de 50 e 75 água/óleo respectivamente).

Também um comportamento irregular pôde ser observado nas curvas da viscosidade cinemática testadas a 180 °C com 0,5 de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ nas diferentes proporções molares de água usadas na reação de hidrólise (Figura 16). Primeiro, para baixos rendimentos obteve-se uma leve diminuição da viscosidade (diminuição entre 3 e 5 % no rendimento, com um valor de 31 mm^2/s na viscosidade). Logo, observa-se um aumento na viscosidade (na faixa de 33 e 34 mm^2/s e um rendimento de 20 % aproximadamente). Em rendimentos superiores, verificou-se uma acentuada diminuição na viscosidade até a reação atingir rendimentos entre 80 e 90 %, verificando-se valores na viscosidade de 17 a 18 mm^2/s . Estes valores são inferiores à viscosidade do ácido graxo de soja anteriormente registrado, para logo aumentar levemente a viscosidade para 20 -23 mm^2/s , após 90 % de rendimento.

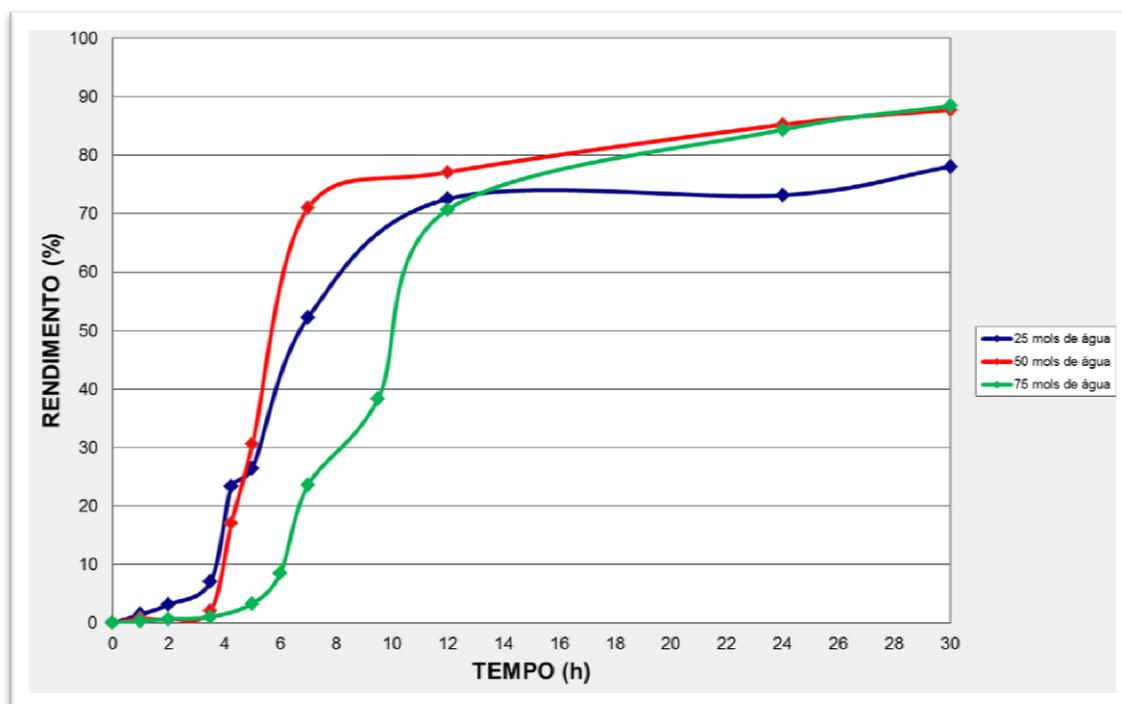


Figura 14. Variação do Rendimento em função do Tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

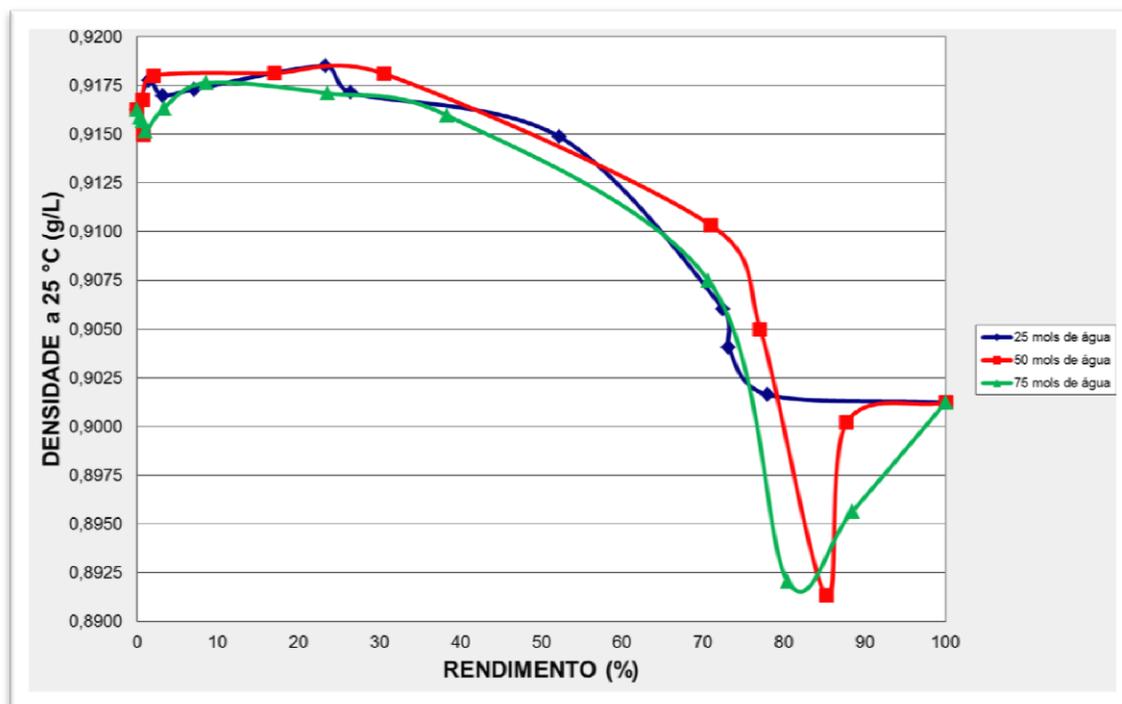


Figura 15. Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

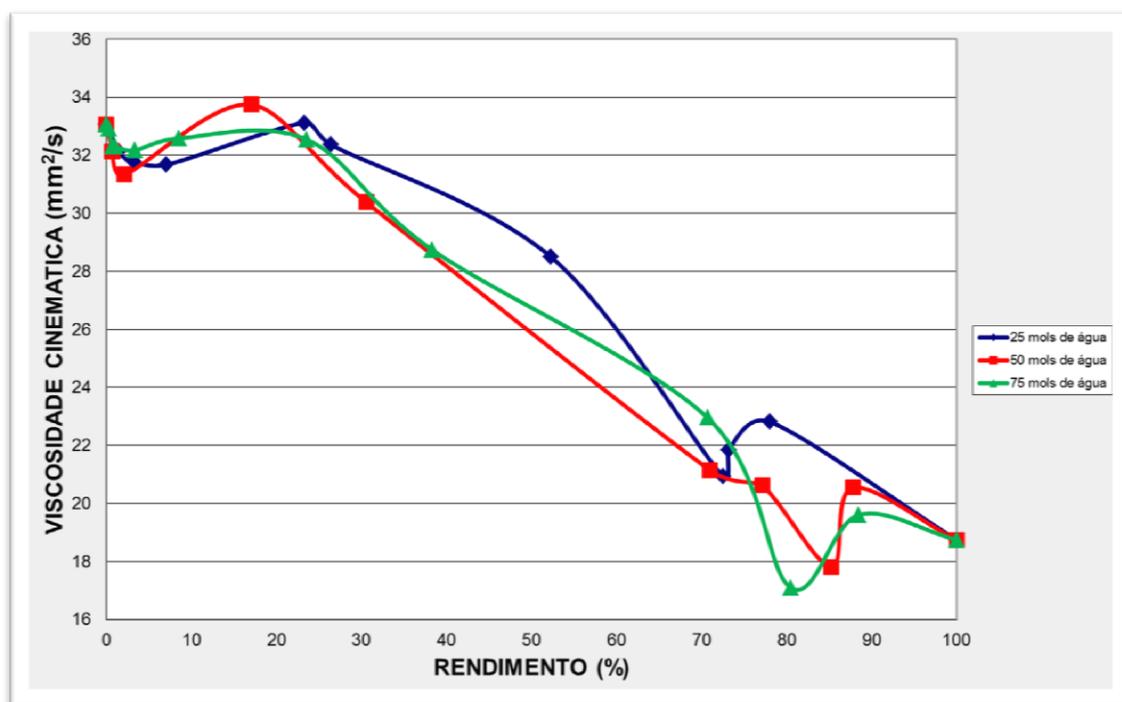


Figura 16. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.4.1.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para a hidrólise a 180 °C utilizando 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ como catalisador heterogêneo. Como pode ser visualizado, também se observa com o incremento do rendimento uma diminuição da densidade e da viscosidade cinemática devido à quebra do TAG.

Na Figura 17 observa-se, independente da quantidade de água utilizada, um aumento exponencial do rendimento (a 180 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$) até atingir 80 %, aproximadamente com 12 h de reação, para logo aumentar lentamente. Nota-se que para atingir rendimento pouco acima de 90 % foram necessárias 30 h de reação. Nos gráficos das Figuras 18 e 19 descreve-se, respectivamente, o comportamento da densidade e da viscosidade em função do rendimento da hidrólise do óleo de soja a 180 °C utilizando 1,5 % de catalisador com 3 diferentes quantidades de água. Como pode ser observado, obteve-se um comportamento bastante similar aos obtidos para as reações efetuadas na mesma temperatura e com um percentual menor de catalisador (180 °C e 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$) (Figuras 12 e 13).

Tabela 12. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	1 (25)	b (1,5)	1,00	31,60	0,9159	1,57	0,72
			2,00	32,90	0,9164	6,94	3,21
			3,50	32,02	0,9172	81,72	21,46
			5,00	31,07	0,9172	57,63	26,63
			6,00	31,16	0,9163	108,85	50,30
			7,00	29,71	0,9171	121,33	56,07
			9,50	27,84	0,9134	147,57	68,19
			12,00	20,98	0,9070	167,21	77,27
			24,00	20,43	0,9000	171,73	79,36
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	2 (50)	b (1,5)	1,00	31,59	0,9154	0,72	0,33
			2,00	30,65	0,9134	7,43	3,43
			3,50	30,87	0,9166	14,08	6,51
			4,25	31,64	0,9169	35,32	16,32
			5,00	33,24	0,9180	46,43	21,46
			6,00	28,09	0,9132	128,20	59,24
			7,00	23,68	0,9047	169,40	78,28
			12,00	19,93	0,9004	173,32	80,09
			24,00	18,62	0,8968	178,83	82,64
			30,00	21,46	0,9015	187,02	86,43
Ácido Graxo de Soja Puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	3 (75)	b (1,5)	1,00	31,41	0,9161	0,77	0,35
			2,00	30,96	0,9148	1,15	0,53
			3,50	30,68	0,9143	4,46	2,06
			5,00	31,90	0,9150	18,54	8,57
			6,00	33,10	0,9186	39,08	18,06
			7,00	32,13	0,9175	85,41	39,47
			9,50	26,55	0,9098	139,19	64,32
			12,00	19,72	0,9021	177,54	82,05
			24,00	18,57	0,8952	187,20	86,51
			30,00	20,98	0,9005	198,75	91,84
Ácido Graxo de Soja Puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

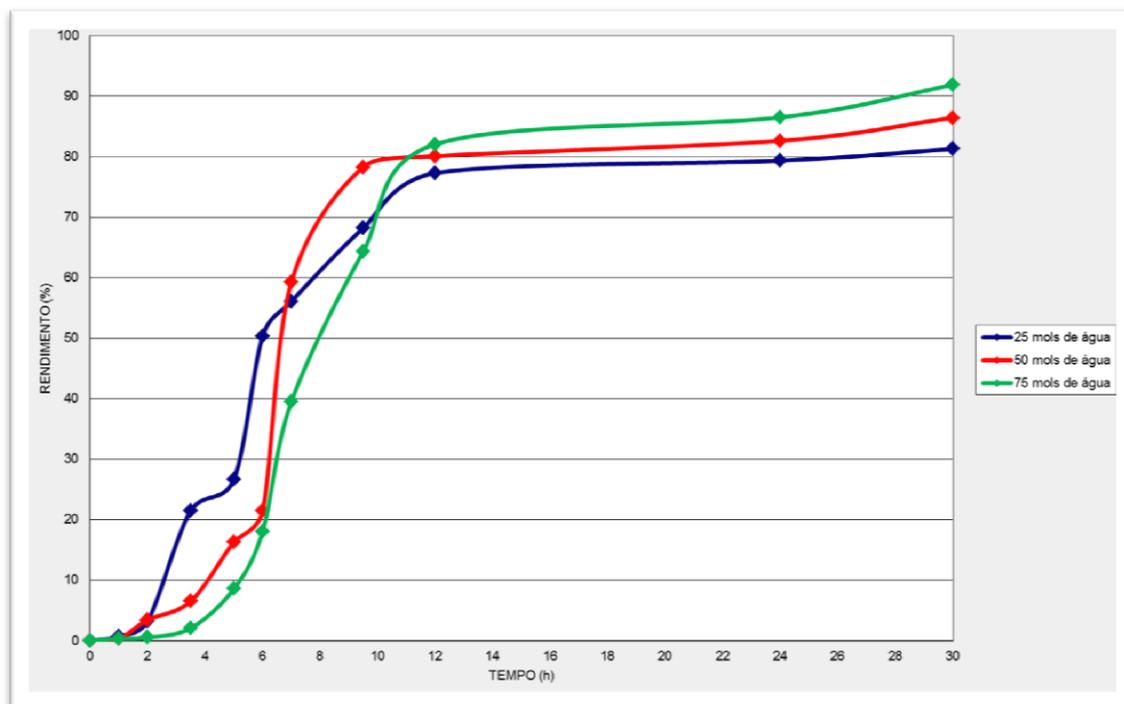


Figura 17. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

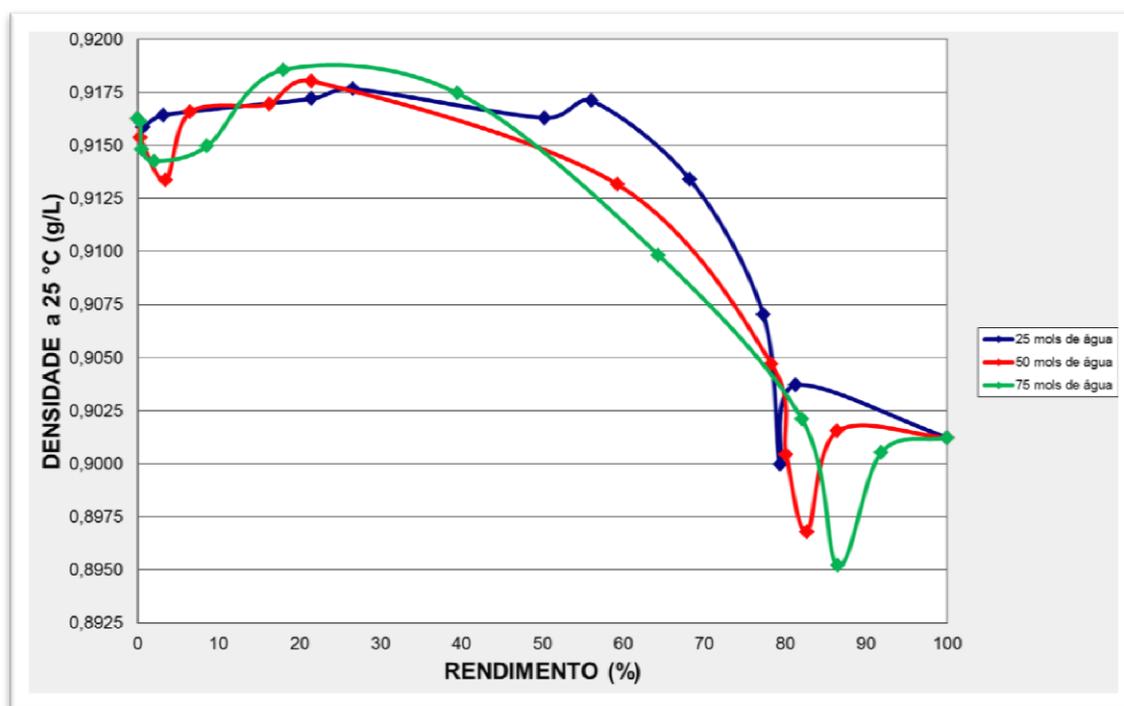


Figura 18. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

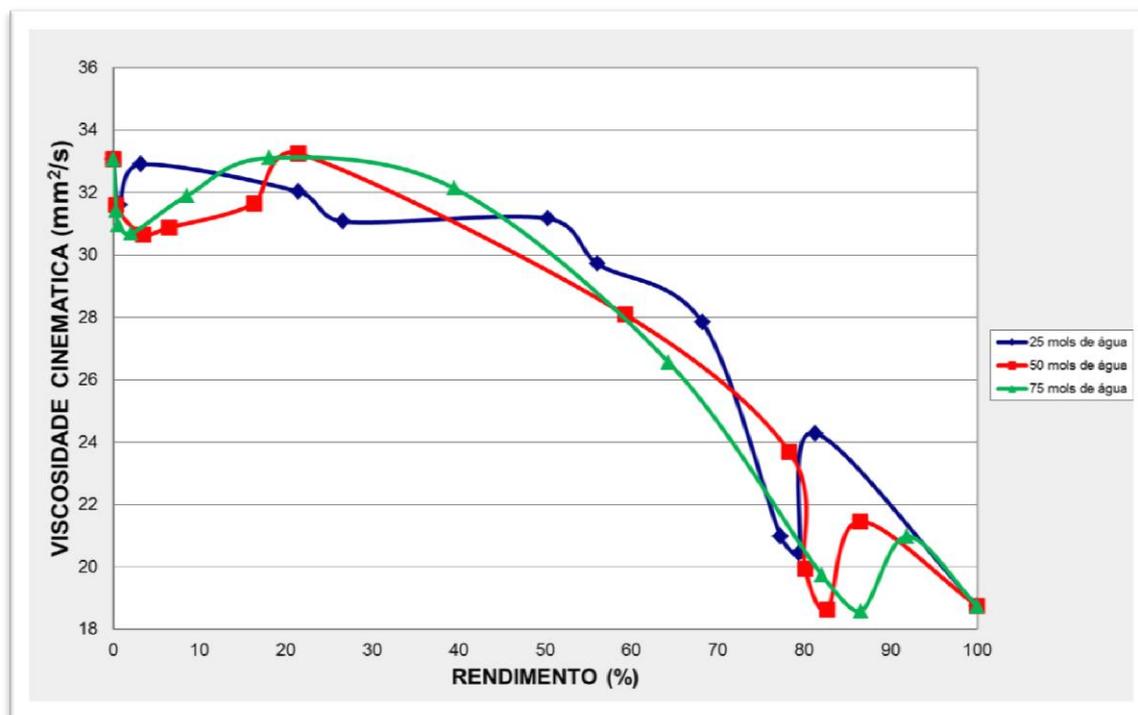


Figura 19. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.4.2 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 200 °C

4.4.2.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de rendimento obtidos para as reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C na presença de 0,5 % do catalisador $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols). Como esperado, em tempos reacionais semelhantes, verificou-se sempre rendimentos superior aos observados na temperatura de 180 °C (efeito da temperatura sobre a reação). No entanto, o gráfico da Figura 20 mostra que o perfil do comportamento do rendimento com o tempo é bastante similar ao observado a 180 °C (Figura 14). Ou seja, verifica-se um crescimento exponencial até atingir aproximadamente 70 % de rendimento para, então, diminuir a taxa de avanço da reação.

Tabela 13. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	1 (25)	a (0,5)	1,0	32,39	0,9145	18,71	8,65
			2,0	31,85	0,9164	70,13	32,41
			2,75	30,33	0,9164	91,54	42,30
			3,5	25,73	0,9120	126,01	58,23
			5,0	23,76	0,9094	140,48	64,92
			12,0	21,24	0,8955	155,71	71,96
			24,0	19,83	0,9007	160,67	74,25
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	2 (50)	a (0,5)	1,0	33,15	0,9147	7,78	3,59
			2,0	32,87	0,9171	20,50	9,47
			2,75	31,34	0,9176	49,93	23,07
			3,5	31,09	0,9148	83,33	38,51
			5,0	22,83	0,9058	147,50	68,16
			12,0	18,45	0,8976	182,23	84,21
			24,0	17,49	0,8956	180,10	83,23
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	3 (75)	a (0,5)	1,0	32,86	0,9152	3,52	1,63
			2,0	32,23	0,9161	29,63	13,69
			2,75	31,09	0,9177	42,58	19,68
			3,5	30,83	0,9174	78,00	36,05
			5,0	26,34	0,9111	126,38	58,40
			12,0	17,57	0,8975	179,79	83,08
			24,0	17,36	0,8943	183,89	84,98
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74

Nas Figuras 21 e 22 é mostrado o comportamento, respectivamente, da densidade e da viscosidade da mistura reacional com o avanço do rendimento das reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C na presença de 0,5 % do catalisador $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols). Como se pode observar nestes gráficos, o comportamento apresentado é similar ao já observado para as reações na temperatura de 180 °C (Figuras 15 e 16), tanto nos valores obtidos quanto no formato das curvas.

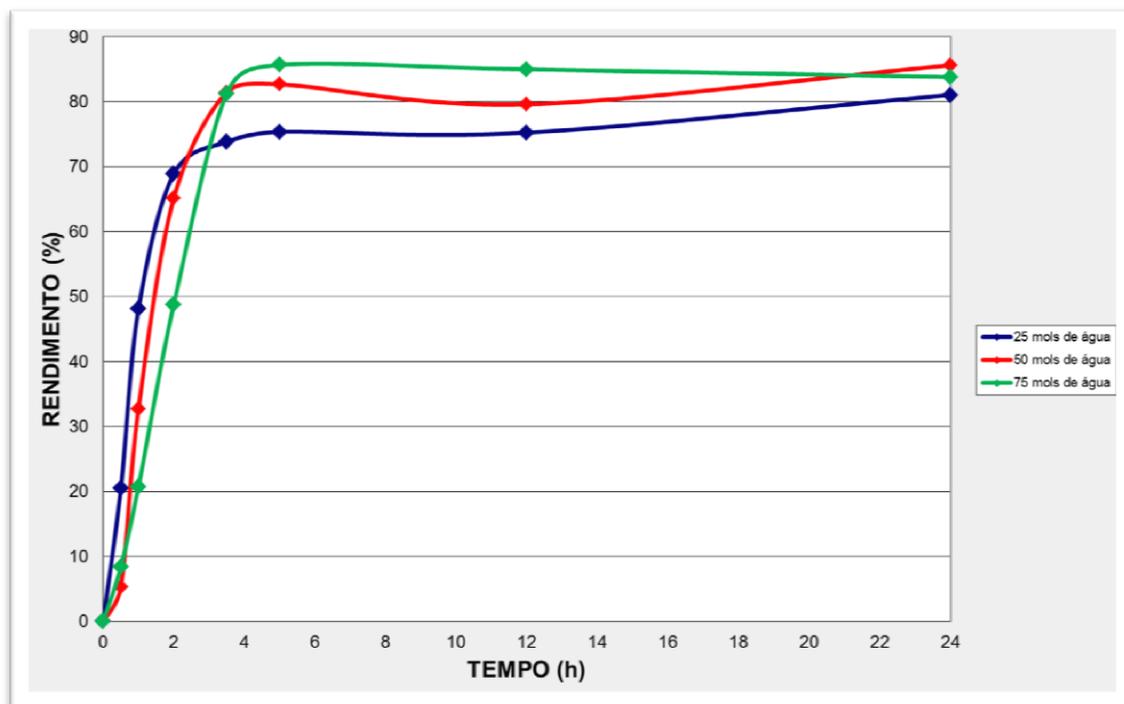


Figura 20. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

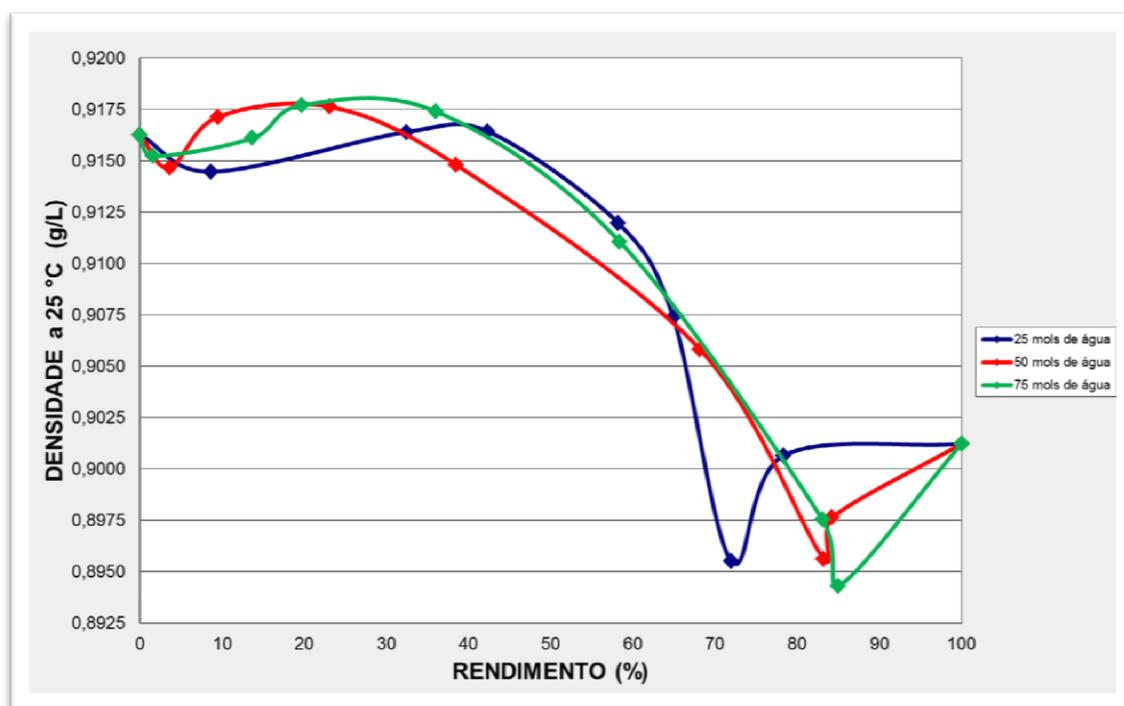


Figura 21. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

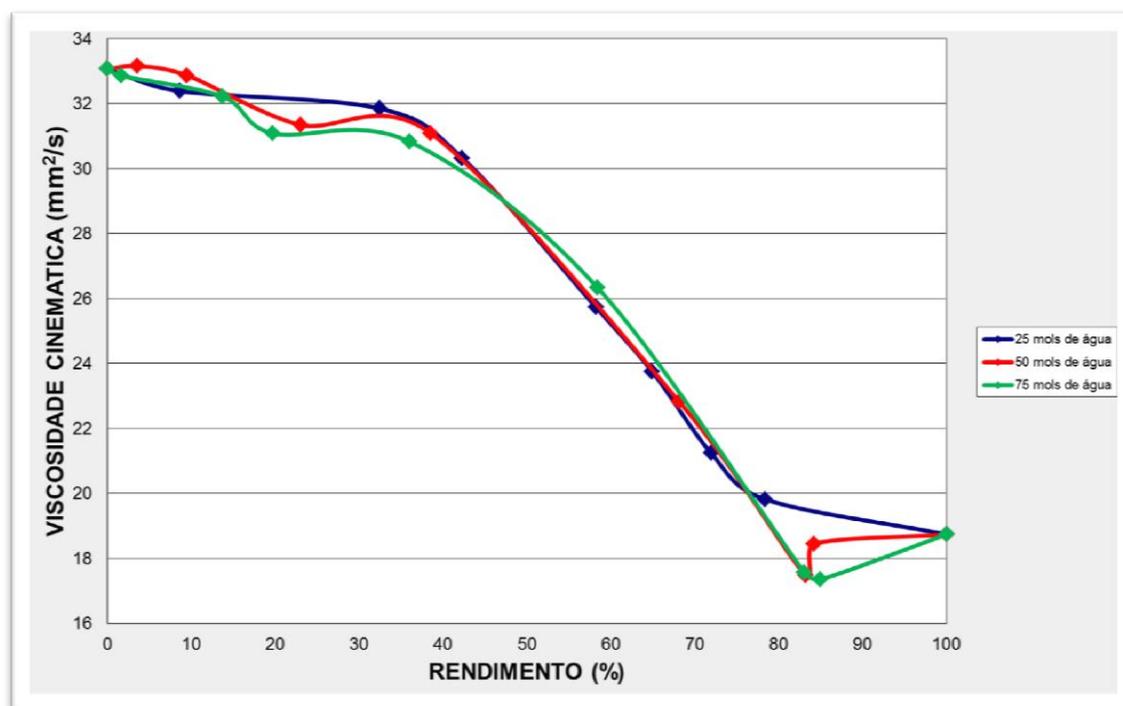


Figura 22. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.4.2.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

O comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols) estão apresentados na Tabela 14. Os resultados podem ser mais facilmente visualizados nas Figuras 23, 24 e 25, onde são apresentados, respectivamente, a variação do rendimento com o tempo e da densidade e da viscosidade com o rendimento. Como esperado, para igual tempo de reação, o rendimento reacional é sempre superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas com apenas 0,5 % de catalisador a 200 °C (Figura 20), ou os verificados com a mesma quantidade de catalisador, mas na temperatura de 180 °C (Figura 14). Já o comportamento da densidade e da viscosidade em função do rendimento são muito similares aos observados para todas as condições de temperatura, porcentagem de catalisador e razões molares de água/óleo anteriormente descritas.

Tabela 14. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	1 (25)	b (1,5)	1,00	32,39	0,9145	18,71	8,65
			2,00	31,85	0,9164	70,13	32,41
			2,75	30,33	0,9164	91,54	42,30
			3,50	25,73	0,9120	126,01	58,23
			5,00	23,76	0,9094	140,48	64,92
			12,00	21,24	0,8955	155,71	71,96
			24,00	19,83	0,9007	160,67	74,25
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	2 (50)	b (1,5)	1,00	32,62	0,9139	15,51	7,17
			2,00	30,59	0,9154	70,65	32,65
			2,75	28,94	0,9144	116,90	54,02
			3,50	21,30	0,9047	152,83	70,63
			5,00	19,50	0,9005	169,46	78,31
			12,00	19,31	0,9009	178,85	82,65
			24,00	19,93	0,8985	181,87	84,04
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	3 (75)	b (1,5)	1,00	32,66	0,9146	7,04	3,25
			2,00	30,70	0,9129	27,92	12,90
			2,75	30,57	0,9133	100,87	46,61
			3,50	24,76	0,9089	135,35	62,55
			5,00	20,02	0,9011	171,29	79,16
			12,00	19,56	0,9003	188,53	87,12
			24,00	20,04	0,9015	187,70	86,74
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74

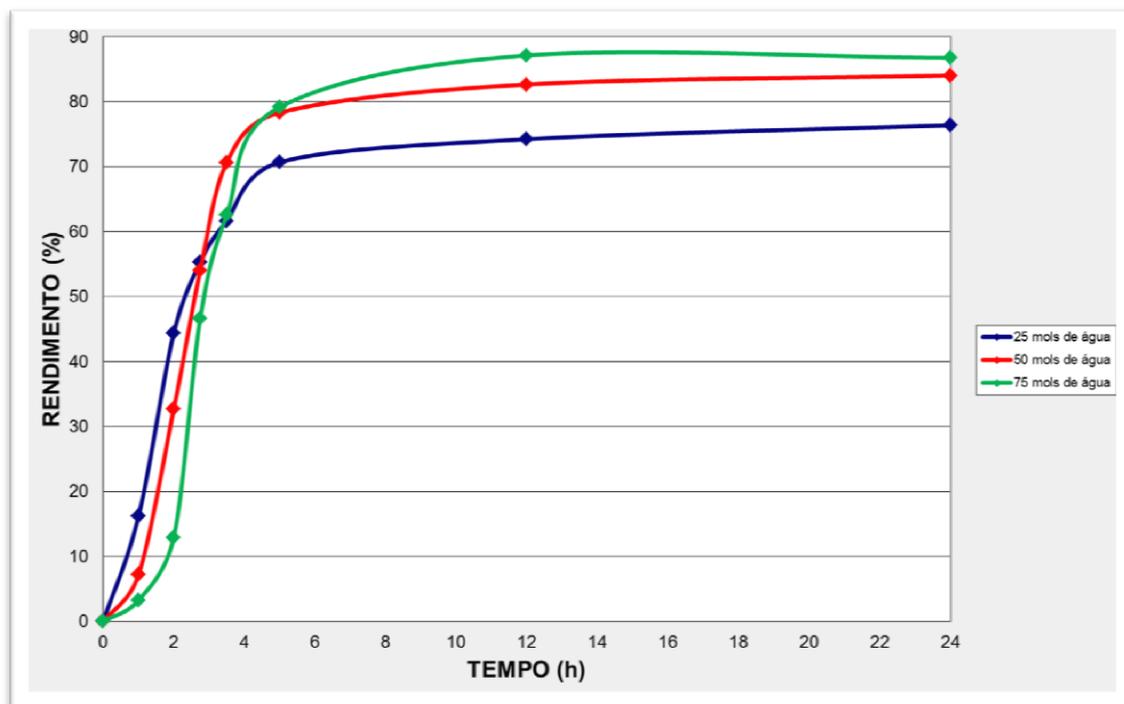


Figura 23. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

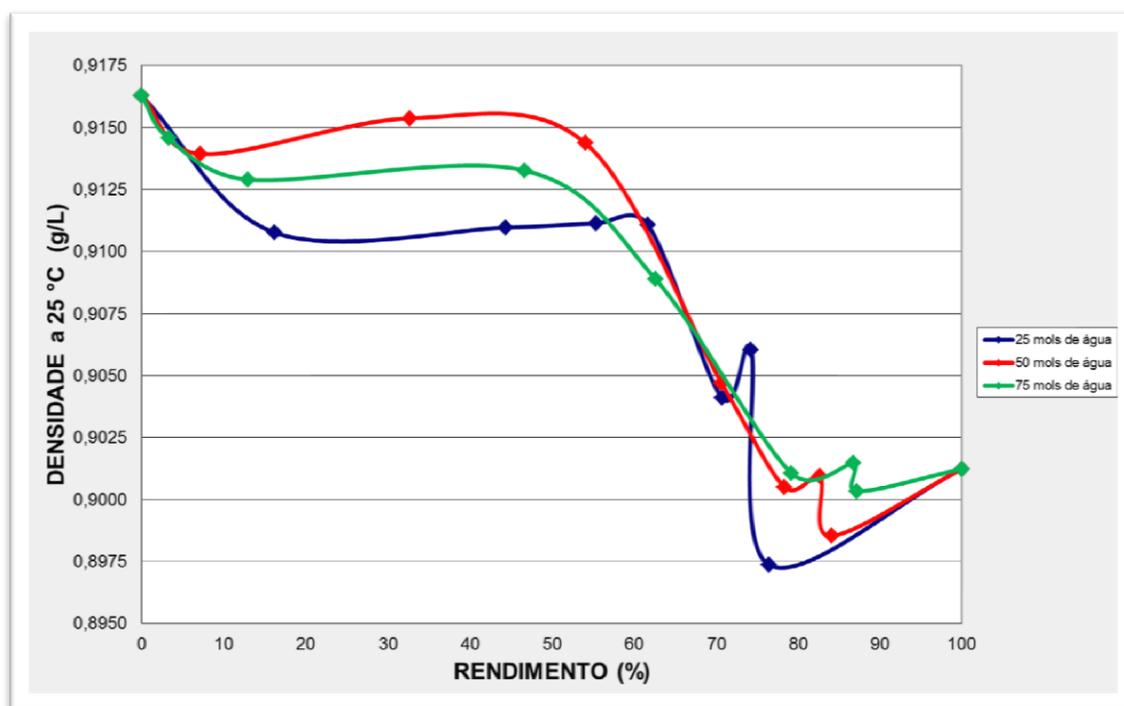


Figura 24. Variação da Densidade em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

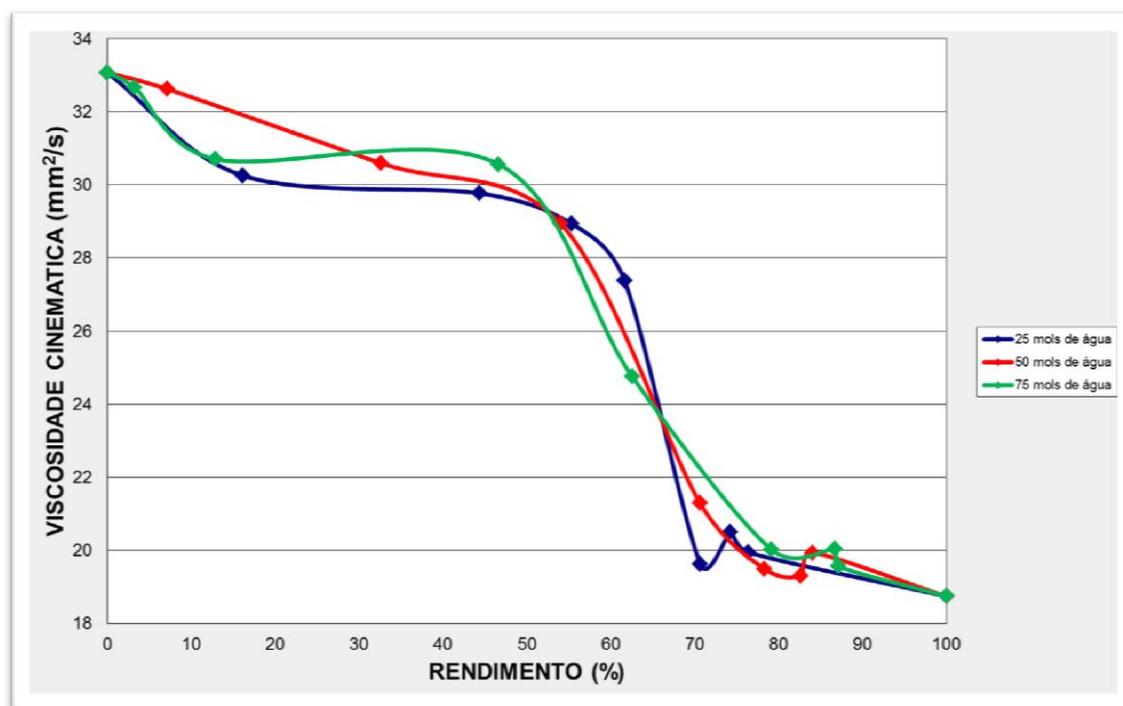


Figura 25. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.4.3 ESTUDO DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA A 220 °C

4.4.3.1 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Na continuação, está apresentado o comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, usando as relações molares de 25, 50 e 75 mols para a razão água/óleo (Tabela 15). Os resultados podem ser mais facilmente visualizados na Figura 26 na qual é observada a variação do rendimento com o tempo, assim como nas Figuras 27 e 28, onde são apresentados, respectivamente, a variação da densidade e da viscosidade com o rendimento. O comportamento para igual tempo de reação do rendimento reacional, como esperado, é sempre superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas em temperaturas mais baixas (180 e 200 °C). Já o comportamento da densidade e da viscosidade com o rendimento são muito semelhantes aos observados para todas as condições anteriormente descritas.

Tabela 15. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	1 (25)	a (0,5)	0,5	31,57	0,9185	44,26	20,45
			1,0	28,88	0,9145	104,05	48,08
			2,0	22,88	0,9067	149,02	68,86
			3,5	21,86	0,9069	159,72	73,81
			5,0	21,64	0,9053	163,08	75,36
			12,0	21,93	0,9059	162,81	75,24
			24,0	22,28	0,9029	175,37	81,04
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	2 (50)	a (0,5)	0,5	32,22	0,9169	11,52	5,32
			1,0	30,50	0,9167	70,79	32,71
			2,0	23,92	0,9033	140,91	65,12
			3,5	19,49	0,9011	176,29	81,47
			5,0	19,31	0,9011	178,91	82,68
			12,0	19,58	0,8985	172,26	79,61
			24,0	20,63	0,9008	185,26	85,61
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	3 (75)	a (0,5)	0,5	33,02	0,9183	18,15	8,39
			1,0	31,36	0,9185	44,89	20,75
			2,0	28,59	0,9157	105,54	48,77
			3,5	19,31	0,9013	175,78	81,23
			5,0	18,93	0,8997	185,35	85,65
			12,0	19,33	0,8989	183,90	84,98
			24,0	20,03	0,9001	181,34	83,80
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74

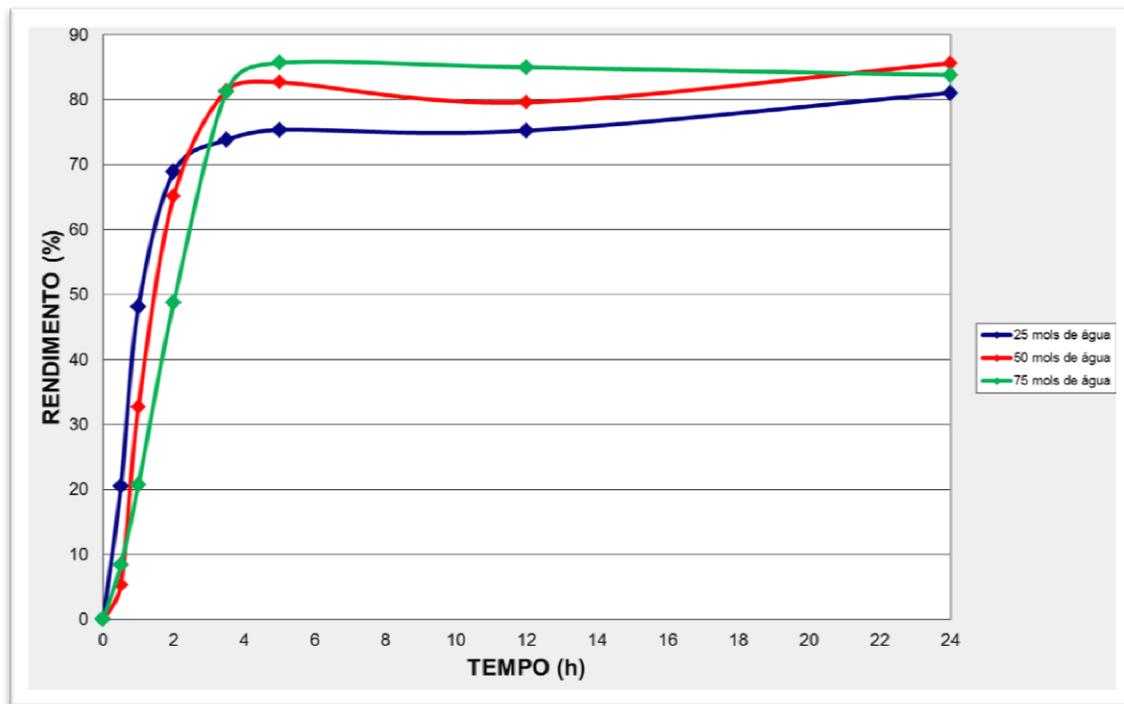


Figura 26. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

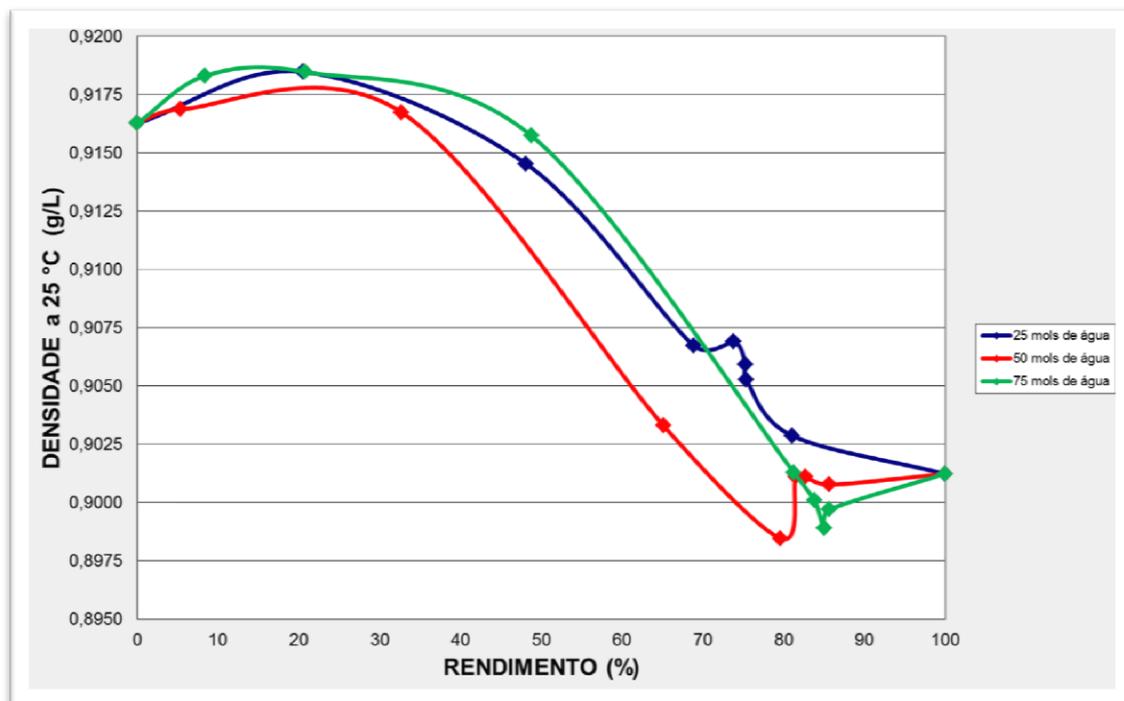


Figura 27. Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

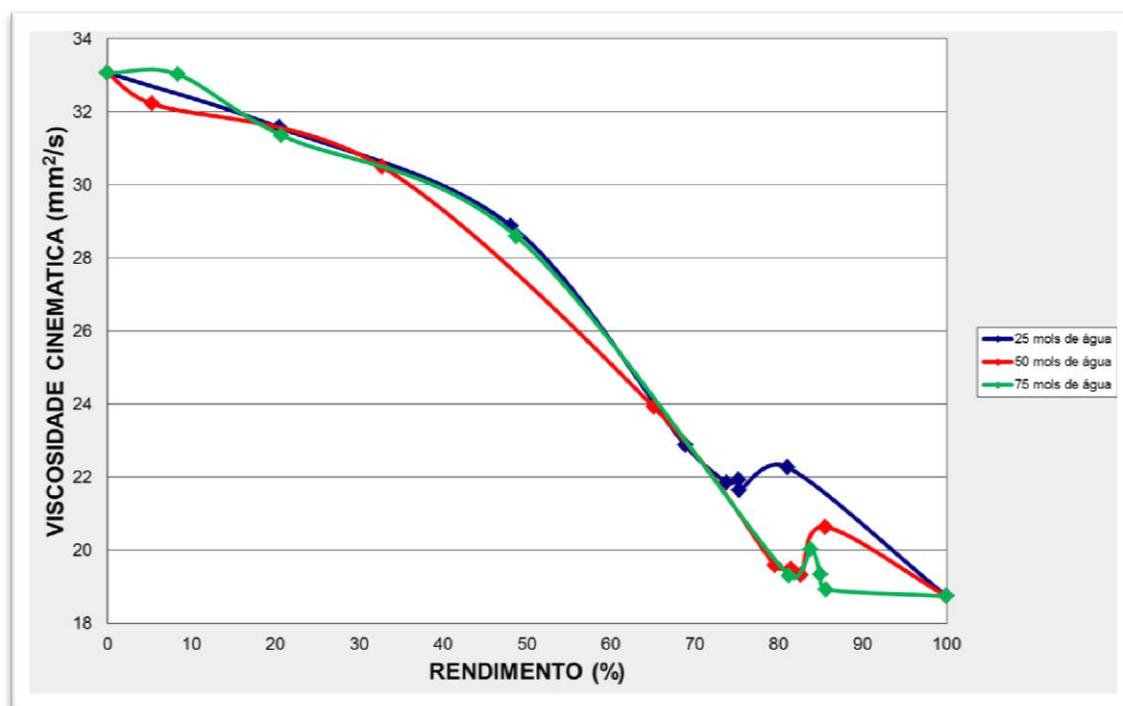


Figura 28. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.4.3.2 Rendimento, Densidade e Viscosidade Cinemática para reações de Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

O comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols) estão apresentados na Tabela 16. Os resultados podem ser mais facilmente visualizados nas Figuras 29, 30 e 31, onde são apresentados, respectivamente, a variação do rendimento com o tempo e da densidade e da viscosidade com o rendimento. Como esperado, para igual tempo de reação, o rendimento reacional apresenta uma taxa de crescimento ainda superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas com apenas 0,5 % de catalisador, assim como dos verificados com a mesma quantidade de catalisador em temperaturas mais baixas (180 e 200 °C) (figuras 17 e 23). Os comportamentos, como previstos, da densidade e da viscosidade, mantem a similaridade com os observados nas condições anteriormente descritas.

Tabela 16. Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm^2/s)	DENSIDADE A 25°C (g/mL)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDIMENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	1 (25)	b (1,5)	0,5	33,53	0,9183	72,33	33,42
			1,0	25,87	0,9118	143,41	66,27
			2,0	24,54	0,9098	165,80	76,62
			3,5	23,34	0,9072	165,66	76,56
			5,0	24,85	0,9105	155,30	71,76
			12,0	25,55	0,9110	151,06	69,80
			24,0	25,53	0,9071	171,43	79,22
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	2 (50)	b (1,5)	0,5	33,57	0,9176	55,81	25,79
			1,0	26,96	0,9117	139,51	64,47
			2,0	20,44	0,8996	169,66	78,40
			3,5	20,73	0,9020	177,26	81,91
			5,0	20,60	0,9029	173,24	80,06
			12,0	20,99	0,9016	171,62	79,31
			24,0	22,35	0,9009	187,55	86,67
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74
Óleo de Soja Puro			0,0	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	3 (75)	b (1,5)	0,5	32,17	0,9173	38,70	17,88
			1,0	26,13	0,9121	134,21	62,02
			2,0	20,16	0,9100	161,63	74,69
			3,5	19,65	0,9007	177,40	81,98
			5,0	20,07	0,9027	182,37	84,27
			12,0	20,69	0,9026	181,58	83,91
			24,0	21,96	0,9014	188,38	87,05
			Ácido Graxo de Soja Puro				18,74

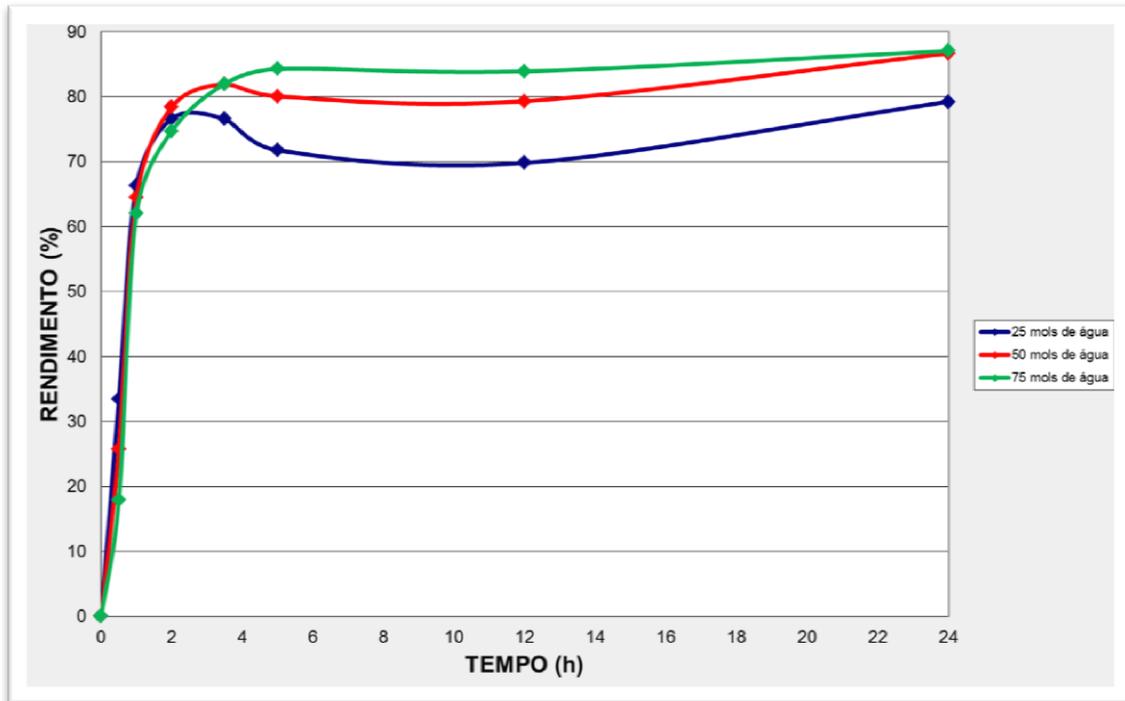


Figura 29. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

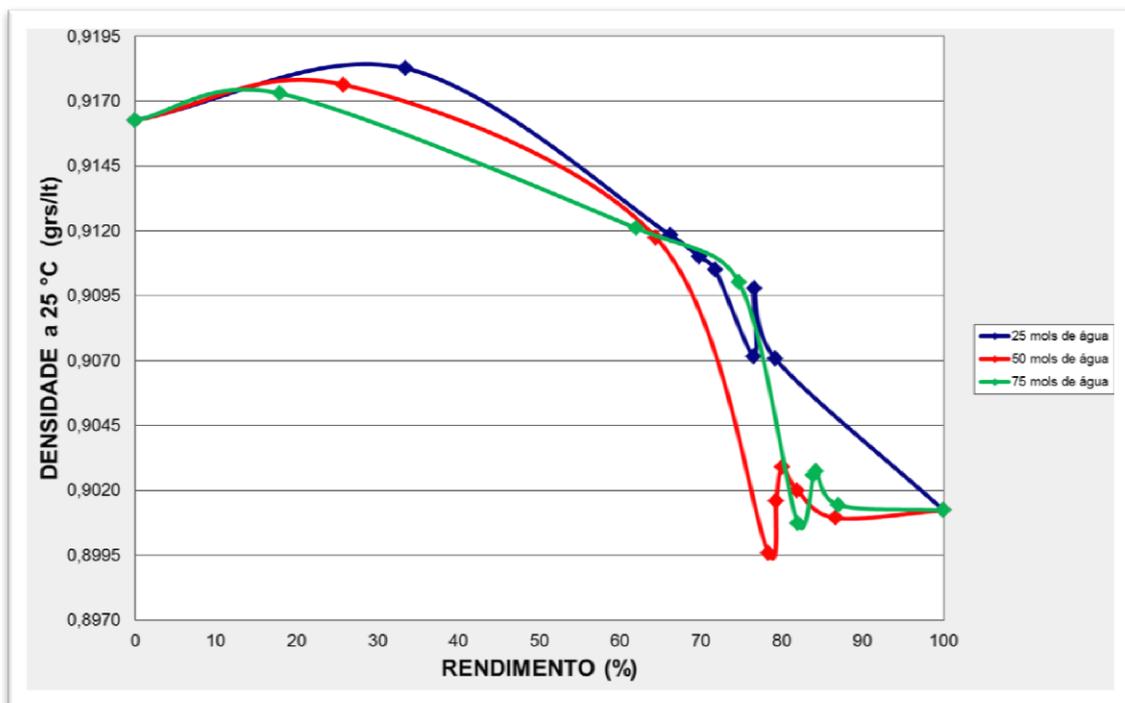


Figura 30. Variação da Densidade em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

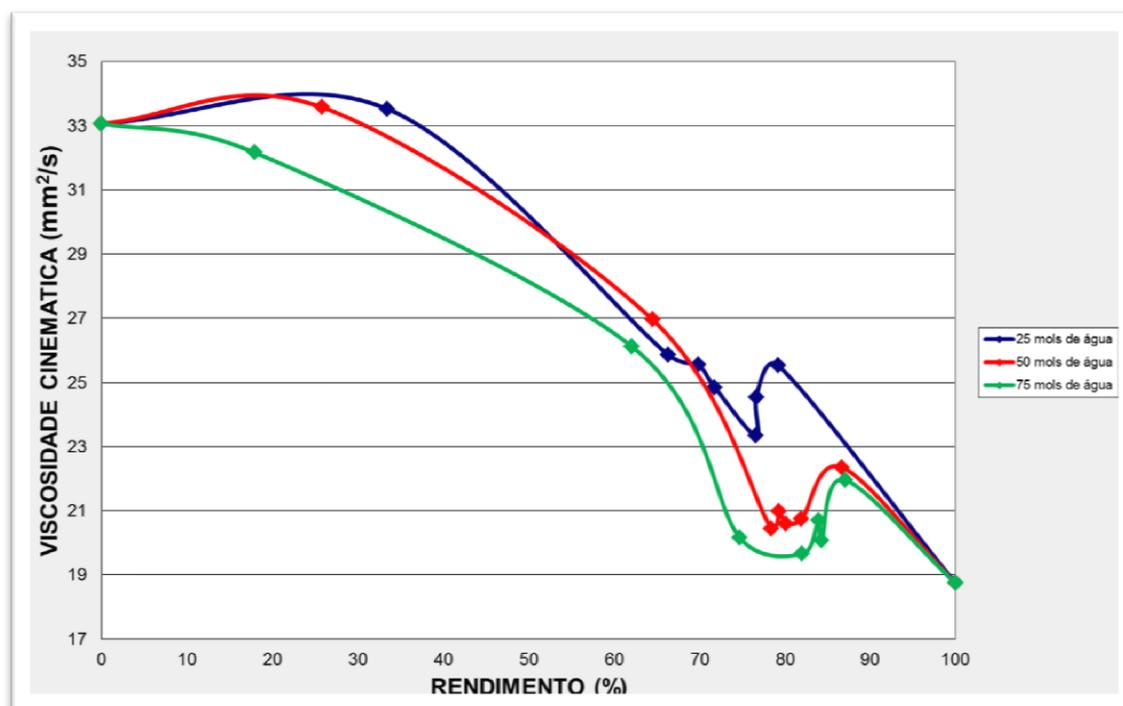


Figura 31. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.5 ESTUDO DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS - QUANTIDADE DE ÁGUA

Com respeito ao comportamento da quantidade de água em função do rendimento atingido, como mostrado na Figura 32, é possível observar que para tempos iniciais, quanto menor a quantidade de água maior será o rendimento reacional, mas, com o decorrer do tempo (e da reação), rendimentos maiores serão obtidos quanto maior for a quantidade de água, verificando-se um ponto de inflexão que dependerá da cinética e da termodinâmica da reação.

O controle cinético estabelece que baixas quantidades de água favorecerão a cinética da reação (rápida formação de produtos), tendo assim os glicerídeos menor concorrência para ocupar os sítios ativos do catalisador, sendo o contrario com quantidades maiores de água. No entanto, verifica-se um controle termodinâmico no final da reação, onde sempre se observa um maior rendimento no equilíbrio quanto maior a quantidade de água no sistema, mesmo que a reação possua uma menor velocidade inicial. É verificado, também, que ao aumentar a temperatura da reação o

equilíbrio é sempre deslocado no sentido da hidrólise, obtendo-se assim um maior rendimento.

Este dado pode fornecer uma informação muito importante no momento de projetar e/ou aperfeiçoar um processo industrial, sendo uma ferramenta necessária no momento de tomar decisões ao escolher a quantidade de água ou tempo de reação ótima, para obter o máximo rendimento possível. Ou seja, quanto menor for a quantidade de água ou menor o tempo de reação, maior será a produção de AG na indústria.

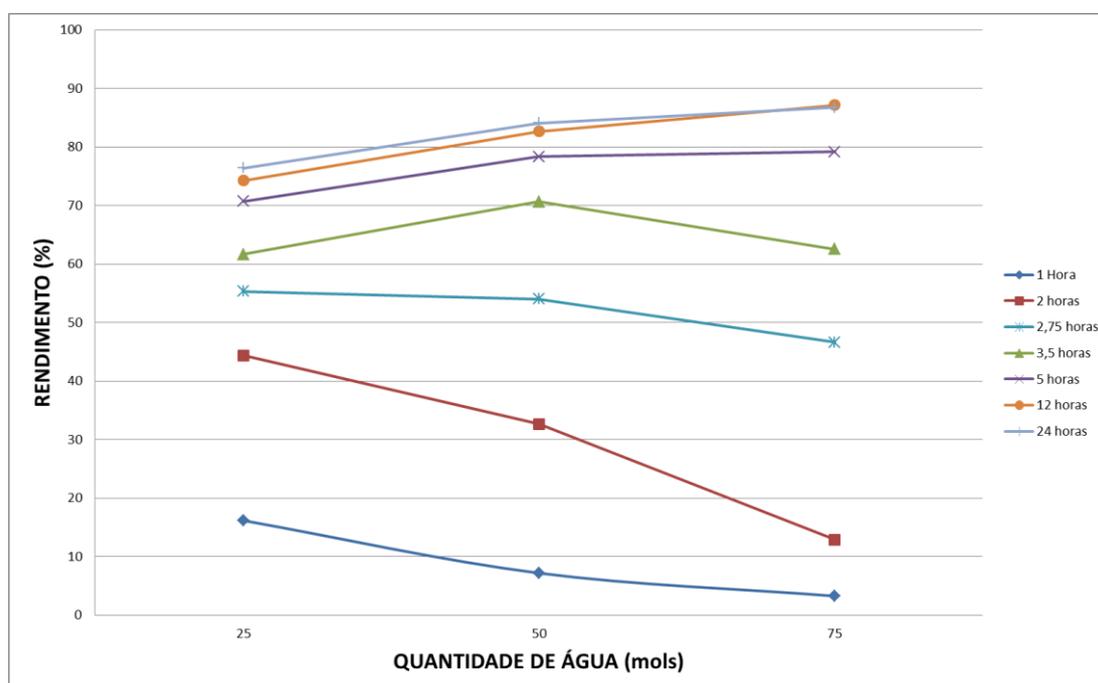


Figura 32. Variação do Rendimento Reacional em função da quantidade de água na reação de Hidrólise a 200 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A variação do rendimento reacional em função do tempo na reação de hidrólise de óleo de soja apresentou um perfil semelhante nas três temperaturas estudadas. Isto é, o rendimento apresentou um aumento exponencial com o tempo até atingir aproximadamente 70 % para, então, seguir lentamente para um patamar. No entanto, verificou-se que a velocidade reacional é extremamente influenciada pela temperatura, aumentando consideravelmente com o incremento deste parâmetro.

Os gráficos que correlacionam viscosidade e densidade com o rendimento reacional apresentaram um perfil muito semelhante, tanto no formato das curvas quanto nos valores obtidos. Portanto, pode-se sugerir que a viscosidade e a densidade são dependentes apenas do rendimento reacional e independente das condições em que foram realizadas as reações. Este resultado já era esperado, uma vez que estas grandezas físico-químicas dependem apenas das interações entre os diferentes compostos que formam a mistura, que irá variar com o avanço da reação. De fato, o meio reacional inicia apenas com TAG e após, conforme a reação avança, é formada uma mistura de diferentes compostos, como MAG, DAG, glicerol e AGL. A molécula de água realizada uma clivagem inicial no TAG, formando um AGL + DAG, logo ocorre a clivagem com o DAG, formando na sua vez outro AGL + MAG. Por ultimo, outra molécula de agua reage com o MAG formando de último AGL + Glicerol, finalizando a hidrólise do TAG (Figura 33). Ou seja, se verifica uma diminuição do tamanho dos compostos em até um terço do seu tamanho, o que explica a diminuição tanto da viscosidade quanto da densidade. Por outro lado, a presença de compostos hidroxilados, como DAG, MAG e AGL, nos quais são possíveis interações de hidrogênio que são mais fortes que as de Van der Waals, impedem um decréscimo linear dos parâmetros físico-químicos como seria esperado no caso de haver apenas um efeito de diminuição de tamanho.

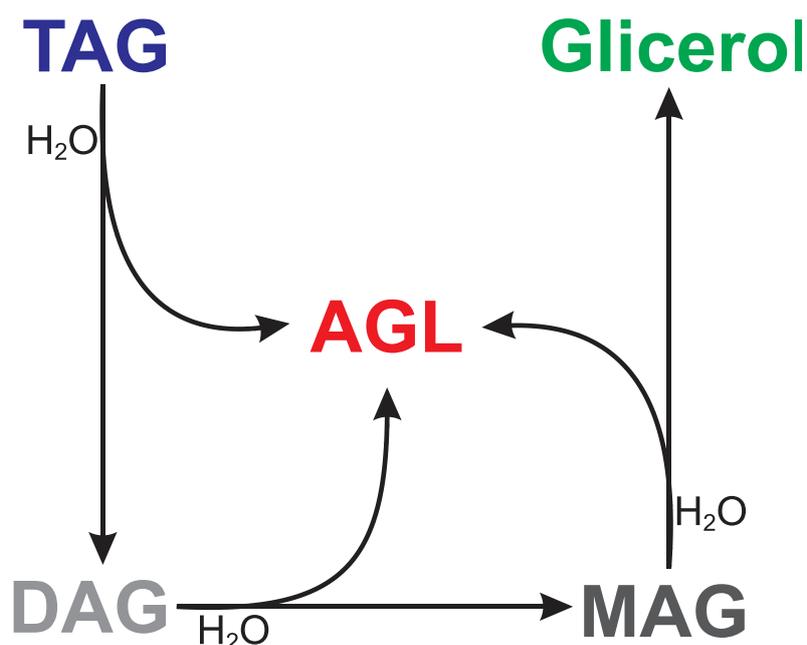


Figura 33. Produtos e Intermediários obtidos na reação de hidrólise de triacilglicerídeos.

Por outro lado, as inflexões nas curvas verificadas para baixos e altos rendimentos podem estar relacionadas com a presença de DAG e MAG, que, além de formarem ligações de hidrogênio, podem compatibilizar na mistura pequenos teores de água e glicerol. Esta suposição está fundamentada no fato de que os testes realizados com baixo rendimento sempre apresentaram a formação de emulsões, sendo necessária centrifugação por maior tempo para conseguir separar as fases e, em algumas reações, apenas com a adição de água isto foi possível.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

As propriedades físicoquímicas no meio reacional da hidrólise de óleo de soja na presença de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ foram definidas no presente trabalho, percebendo rendimentos de AGL com valores elevados, como a amostra *A3b* que atingiu 92 %, sendo o máximo rendimento observado em 30 h de reação. Cabe destacar também a amostra *C3a*, que alcançou um ótimo rendimento de 86 % em só 5 h de hidrólise. Pôde-se verificar assim, uma taxa de crescimento que é proporcional à temperatura na qual se realiza a reação e a quantidade de água e catalisador utilizado.

Ao definir a viscosidade e a densidade em função do rendimento reacional, nota-se que apresentam comportamentos similares, não apresentando mudanças nas suas propriedades, embora se tenha variado a temperatura de reação e a quantidade de água e catalisador. Assim, se infere que dependem do rendimento, o que implica uma dependência direta às variações mássicas e das condições de equilíbrio próprias da reação (presença de intermediários).

5.2 PERSPECTIVAS

Como novas pesquisas a serem desenvolvidas, sugere-se testar outros tipos de catalisadores heterogêneos ácidos que acelerem a velocidade da reação e/ou sejam capazes de atuar em condições de temperatura mais brandas, com o objetivo de criar um processo industrial econômico e ambientalmente viável, podendo assim, competir com outros processos similares hoje presentes no mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Correia, J.; Gonzalez, W.; *Biodiesel é Óleo Vegetal in Natura: Soluções Energéticas para a Amazônia*; **2008**; 1ª Ed.; Ministério de Minas e Energia; Brasília.
- [2] Parente, E.J.S.; *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*; **2003**; Unigráfica; Fortaleza.
- [3] Ramos, L.P.; Kucek, K.; Domingo, A.K. Withem, H.M; *Biotechnologia – Ciência e Desenvolvimento*; **2003**; 31; 28.
- [4] Holanda, A.; *Biodiesel e Inclusão Social*; **2004**; 1ª Ed.; Centro de Documentação e Informação – Coordenação de Publicações; Brasília.
- [5] Alves, M. B.; *Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos*; **2011**; UnB; Brasília.
- [6] Wiley-VCH; *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; **2000**; 7ª Ed.; John Wiley & Sons (Electronic release); New Jersey.
- [7] Bournay, L; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chadorge, J.A.; *Catal. Today*; **2005**; 106; 190.
- [8] Wolf, W.J.; Cavan, J.C.; *Soybean as a food source*; **1975**; 1ª Ed.; CRC Press; Boca Ratón.
- [9] www.cartafinanciera.com/tendencia-actual/los-7-paises-productores-de-soja-del-mundo/; acessado em Março de 2014.
- [10] Salunkhe, D.K.; Chavan, J.K.; Adsule, R.N.; Kadam, S.S.; *World Oilseeds: Chemistry, Technology, and utilization*; **1992**; 1ª Ed.; Van Nostrand Reinhold; New York.
- [11] Ferreira, S.L.; Santos, A.M.; Souza, G.R.; Polito, W.L.; Módolo, D.L.; *Quim. Nova*; **2008**; 31; 3; 539-545.
- [12] Swern, D.; Mattil, K.F.; Norris, F.A; Stirton, A.J.; *Bailey's Industrial Oil & Fats Products*; **1964**; 3ª Ed.; Interscience Publishers; New Jersey.
- [13] Evans, H.M.; Burr, G.O.; *Proc. Soc.Exptl. Biol. Med.*; **1927**; 24; 740-743.
- [14] Alfin-Slater, R.B.; Melnick, D.; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*; **1964**; 41; 145-150.
- [15] Macdonald, J.A.; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*; **1956**; 33; 394-396.
- [16] Cramptom, E.W.; Farmer, F.A.; Berryhill, F.M.; *J. Nutr.*; **1951**; 43; 431-434.
- [17] Satyarthi, J. K.; Srinivas, D.; Ratnasamy P.; *Appl. Catal. A-Gen.*; **2011**; 391; 427-435.
- [18] Ngaosuwan, K.; Mo, X.; Goodwin, J.G.J.; Praserthdane, P.; *Appl. Catal. A-Gen.*; **2010**; 380; 81-86.
- [19] Clayden, J; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*; **2000**; 1ª Ed.; Oxford University Press; Oxford.

- [20] Lopez, E.; Rajagopal K.; *Quim. Nova*; **2009**; 32; 2; 538.
- [21] Semwal, S.; Arora, A.K.; Badoni, R.P.; Tuli, D.K.; *Bioresource Technol.*; **2011**; 102; 2151-2161.
- [22] Jiang, J.; Jorda, J.; Yu, J.; Baumes, L.; Mugnaioli, E.; Diaz-Cabana, M.; Kolb, U.; Corma, A.; *Science*; **2011**; 333;1131-1134.
- [23] Belandría, L.; Marín-Astorga, N.; García, E.; Sosa, E.; Aguirre, F.; Villarroel, M.; Uzcátegui, A.; Imbert, F.; *Cat. Today*; **2011**; 172; 1; 2-7.
- [24] Le Roux E.; Taoufik M.; Cop_ret C.; de Mallmann A.; Thivolle-Cazat J.; Basset J. M.; Maunders B. M.; Sunley G. J.; *Angew. Chem.*; **2005**; 117; 6913-6916; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2005**; 44; 6755-6758.
- [25] Henrich, V. E., Cox, P. A.; *The Surface Science of Metal Oxides*; London; **1994**; Cambridge University Press.
- [26] Dias, G.C.; Perez, R.S.; Tapanes, N.C.O.; Aranda, D.A.G.; Arceo, A.A.; *Nat. Sci.*; **2011**; 3;7; 530-534.
- [27] Rocha, L.L.L.; Ramos, A.L.D.; Antoniosi, N.R.; Furtado, N.C.; Taft, C.A.; Aranda, D.A.G.; *Lett Org Chem*; **2010**; 7; 571-578.
- [28] Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Tavares, A.P.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*; **2006**; 17; 1291.
- [29] Carvalho, M.S.; Mendonça, M.A.; Pinho, D.M.M.; Resck, I.S.; Suarez, P.A.Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*; **2012**; 23; 4; 763-769.
- [30] Minami, E.; Saka, S.; *Fuel*; **2006**; 85; 2479-2483.

ANEXOS

Anexo 1. Especificações do biodiesel puro da Resolução ANP N° 14, de 11 de Maio de 2012.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	-2	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,05	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867 15554	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN 14108
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15555 15553 15556	-	EN 14109 EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553 15556 15553	- 4951	EN 14538 EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-7	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448 -	664 -	EN 14104 (8)

Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) - -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,8	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	H	6	-	-	EN 14112 EM 15751 (8)

Notas:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1° de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1° de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) 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.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25 % em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30 % em massa.
- (10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.