

MARCELLA SILVA DE SOUZA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO
DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE
SOJA EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA**

**EQ/UFRJ
2008**

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA

MARCELLA SILVA DE SOUZA

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências.

Orientadoras:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Marta Antunes Pereira Langone, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2008

Souza, Marcella Silva

Produção de biodiesel a partir do destilado de desodorização do óleo de soja empregando catálise heterogênea / Marcella Silva de Souza. – Rio de Janeiro, 2008. 110, p., 29,7 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, 2008.

Orientador: Mônica Antunes Pereira da Silva
Marta Antunes Pereira Langone

1. Destilado de desodorização do óleo de soja. 2. Biodiesel. 3. Lipases. 4. Zeólitas. I. Silva, Mônica Antunes Pereira e Langone, Marta Antunes Pereira (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

MARCELLA SILVA DE SOUZA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO DESTILADO DE
DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EMPREGANDO
CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências.

Aprovada por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Orientadora

Marta Antunes Pereira Langone, D. Sc.

Orientadora

Fátima Maria Zanon Zotin, D.Sc.

Fábio Merçon, D. Sc.

Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2008.

DEDICATÓRIA

*Ao meu amado filho, Thiago
com todo meu amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida.

A minha mãe Marileide S. de Souza e meu irmão Alan S. de Souza por estarem presentes e me apoiarem nos momentos de dificuldade.

Ao meu filho, Thiago F. Porchat, por entender minha ausência durante este período e por me fortalecer presenteando-me com sua grande alegria de viver.

Ao meu namorado, André F. Moreth, por fazer parte da minha vida, pelo apoio, compreensão, carinho e amor durante a elaboração desta tese.

As minhas orientadoras e professoras: Mônica Antunes Pereira da Silva e Marta Antunes Pereira Langone pela dedicação, orientação e compreensão das minhas dificuldades durante a elaboração desta tese.

Aos professores e funcionários do DQA – UERJ, em especial, Marly Catran, Otávio, Cláudia e Wallace pela valiosa ajuda e colaboração durante a execução do trabalho experimental da tese.

A minha amiga Liane pelas palavras de incentivo, pelo apoio nos momentos difíceis e pelo carinho.

A minha amiga Érika Aguiaras pelo auxílio técnico na execução das atividades no laboratório, por me encorajar e pelos momentos de alegria, indispensáveis, compartilhados durante todo esse período.

A minha amiga Gilvanete, pelo apoio nos momentos difíceis e por ser simplesmente amiga.

A minha amiga Raquel Duarte pelo apoio e as palavras de incentivo para iniciar mais essa jornada na minha vida.

A professora Ana Lúcia Vendramini por me acolher e me apoiar nos momentos iniciais do curso e pela sua amizade durante todo esse período.

Aos meus amigos do DQA - UERJ, em especial, Zila, Kelly, Flávio, Leandro, Fernanda, Elton, João, Diego, Miguel, André e Igor.

Resumo

Souza, Marcella Silva. **Produção de biodiesel a partir do destilado de desodorização do óleo de soja empregando catálise heterogênea**. Orientadoras: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ e Marta Antunes Pereira Langone, IQ/UERJ. Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A busca por rotas alternativas para a produção de energia vem aumentando nos últimos anos devido, principalmente, às previsões de escassez do petróleo. A utilização de biodiesel como combustível alternativo ao diesel tem um potencial promissor, já que é obtido a partir de fontes renováveis, como óleo vegetal e gordura animal. O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da esterificação do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS), um subproduto do processo de refino do óleo de soja que contém 72,6% de acidez, com etanol, utilizando catalisadores químicos e lipases imobilizadas comerciais em meio sem solvente. As reações foram conduzidas em um reator batelada fechado com controle de temperatura e agitação constante, acoplado a um condensador. A via enzimática foi realizada empregando as seguintes lipases comerciais imobilizadas como biocatalisadores da reação: Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435. Foram avaliados os efeitos da concentração de etanol, da adição escalonada do etanol, da temperatura, da concentração de enzima e do tipo de enzima na conversão dos ácidos graxos. Conversão de 68% do ácido graxo foi obtida utilizando 8g de DDOS com adição escalonada de 4 g de etanol (1g de 30 em 30 min), temperatura de 50 °C e 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM após 2,5 horas de reação. Na reação empregando 3% (m/m) de Novozym 435 e apenas 2 g de etanol (1 g no T0 e 1 g no t 30 min) a 50 °C, obteve-se 83,5% de conversão após 2,5 horas de reação. A possibilidade de reutilização de enzima também foi avaliada neste trabalho, empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM, 2 g de etanol a 50 °C. Verificou-se que a lipase pode ser utilizada por 3 vezes, obtendo-se 15% de conversão dos ácidos graxos após a 3ª batelada. A reação de síntese de ésteres etílicos na presença de catalisadores sólidos químicos foi realizada utilizando 8g de DDOS, 2g de etanol a 100°C e 3% (m/m) do catalisador. Os catalisadores estudados foram: zeólita CBV 780, SAPO-34, nióbia e ácido níobico. Após 2,5 horas de reação, os catalisadores zeólita CBV 780 e SAPO-34 permitiram a obtenção das maiores conversões, 30% e 28%, respectivamente. Nestas condições, foi investigado o efeito da concentração da zeólita CBV 780 e a maior conversão (49%) foi obtida com 9% (m/m) de catalisador.

ABSTRACT

Souza, Marcella Silva. **Biodiesel Production from Soybean Oil Deodorizer Distillate via Heterogeneous Catalysis** Supervisors: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ e Marta Antunes Pereira Langone, IQ/UERJ. Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The search for alternative routes for the production of energy has increased in recent years mainly because of the prospect of petroleum supply shortage. The utilization of biodiesel as an alternative fuel to diesel has a promising potential since its synthesis is based on renewable sources like vegetal oils and animal fat. The objective of this work was to study the synthesis of ethyl esters (biodiesel) via esterification of soybean oil deodorizer distillate (SODD), which contains 72.6 % of fatty acids, with ethanol using solid catalysts and commercial lipases immobilized, in media without solvent. Reactions were carried out in a closed batch reactor with temperature control, magnetic stirrer and coupled with a condenser. The following enzymes were used: Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM and Novozym 435. The effects of ethanol concentration and feed batch scheme, temperature, type of enzyme and its concentration, on the fatty acid conversion were studied. A fatty acid conversion of 68 % was obtained using 8 g of SODD with a feed batch addition of ethanol (1 g every 30 minutes), 50 °C and 3 % (w/w) Lipozyme RM-IM after 2.5 h of reaction. For the reaction using 3 % (m/m) Novozym 435 and only 2 g of ethanol (1 g at the beginning and 1 g after 30 minutes) at 50 °C, the conversion was 83.5 % after 2.5 h of reaction. The possibility of enzyme reutilization was also evaluated, using 3 % (m/m) Lipozyme RM-IM, 2 g of ethanol at 50 °C. The enzyme was utilized three times, with a fatty acid conversion of 15 % on the third use. The synthesis of ethyl esters in presence of solid catalysts was carried out using 8g of SODD, 2g of ethanol at 100 °C and 3% (w/w) catalyst. Four catalysts were tested: zeolite CBV 780, SAPO-34, niobia and niobic acid. After 2.5 h of reaction, zeolite CBV 780 and SAPO-34 lead to conversions of 30% and 28%, respectively. Under these conditions the effects of zeolite CBV 780 concentration was studied, resulting in a conversion of 49%, the higher obtained, using 9% (w/w) of catalyst.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 BIODIESEL | 4 |
| 2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANS- ESTERIFICAÇÃO..... | 5 |
| 2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO..... | 6 |
| 2.4 MATÉRIA-PRIMA..... | 7 |
| 2.4.1 Introdução..... | 7 |
| 2.4.2 Processo de obtenção do destilado de desodorização do óleo de soja segundo o processo de refino convencional do óleo de soja degomado..... | 9 |
| 2.5 CATALISADORES EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 15 |
| 2.5.1 Catalisadores homogêneos..... | 15 |
| 2.5.2 Catalisadores heterogêneos..... | 18 |
| 2.5.2.1 <i>Catálise enzimática</i> | 19 |
| 2.5.2.2 <i>Catálise química</i> | 36 |
| 3 OBJETIVOS..... | 50 |
| 3.1 OBJETIVOS GERAIS..... | 50 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 50 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 51 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 51 |
| 4.1.1 Reagentes..... | 51 |
| 4.1.2 Catalisadores enzimáticos..... | 51 |
| 4.1.3 Catalisadores sólidos químicos..... | 51 |
| 4.2 EQUIPAMENTOS..... | 52 |
| 4.3 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS..... | 52 |
| 4.3.1 Caracterização do DDOS..... | 52 |
| 4.3.1.1 <i>Análise da composição química em ácidos graxos no DDOS por cromatografia</i> | 52 |
| 4.3.1.2 <i>Índice de Iodo</i> | 53 |
| 4.3.1.3 <i>Teor de Umidade</i> | 54 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.3.1.4 | Índice de Acidez..... | 54 |
| 4.3.2 | Via enzimática..... | 55 |
| 4.3.2.1 | Caracterização dos biocatalisadores..... | 55 |
| 4.3.2.1.1 | Determinação da Atividade Enzimática..... | 55 |
| 4.3.2.2 | Reação de esterificação utilizando biocatalisadores..... | 56 |
| 4.3.2.3 | Quantificação dos ácidos graxos livres no meio reacional..... | 58 |
| 4.3.2.4 | Recuperação da enzima imobilizada..... | 58 |
| 4.3.2.5 | Reutilização da enzima imobilizada..... | 58 |
| 4.3.3 | Via química..... | 59 |
| 4.3.3.1 | Preparação de Catalisador..... | 59 |
| 4.3.3.2 | Caracterização dos catalisadores sólidos químicos..... | 61 |
| 4.3.3.2.1 | Composição química..... | 61 |
| 4.3.3.2.2 | Estrutura cristalina..... | 61 |
| 4.3.3.2.3 | Propriedades texturais..... | 62 |
| 4.3.3.2.4 | Propriedades térmicas..... | 62 |
| 4.3.3.2.5 | Propriedades ácidas..... | 62 |
| 4.3.3.3 | Reações de esterificação utilizando catalisadores sólidos químicos..... | 63 |
| 4.3.3.4 | Pré-tratamento dos catalisadores..... | 63 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 65 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DO DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA..... | 65 |
| 5.1.1 | Composição química..... | 65 |
| 5.1.2 | Índice de iodo..... | 66 |
| 5.1.3 | Teor de umidade..... | 67 |
| 5.1.4 | Índice de acidez | 67 |
| 5.2 | SÍNTESE DE ÉSTER MONOALQUÍLICO – VIA ENZIMÁTICA..... | 68 |
| 5.2.1 | Caracterização dos biocatalisadores..... | 68 |
| 5.2.1.1 | Atividade enzimática..... | 68 |
| 5.2.2 | Reação de esterificação utilizando biocatalisadores..... | 68 |
| 5.2.2.1 | Efeitos da quantidade de etanol e da forma de adição de etanol..... | 68 |
| 5.2.2.2 | Efeitos da temperatura..... | 73 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.2.3 Efeitos da concentração de enzima..... | 75 |
| 5.2.2.4 Tipo de lipase..... | 78 |
| 5.2.3 Reutilização de enzima..... | 79 |
| 5.3 SÍNTESE DE ÉSTER MONOALQUÍLICO – VIA QUÍMICA..... | 81 |
| 5.3.1 Caracterização dos catalisadores sólidos..... | 81 |
| 5.3.1.1 Composição química..... | 81 |
| 5.3.1.2 Estrutura cristalina..... | 82 |
| 5.3.1.3 Propriedades texturais..... | 83 |
| 5.3.1.4 Propriedades térmicas..... | 84 |
| 5.3.1.5 Propriedades ácidas..... | 85 |
| 5.3.2 Efeito do tipo de catalisador..... | 89 |
| 5.3.3 Efeitos da concentração do catalisador (CBV 780)..... | 92 |
| 5.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS..... | 94 |
| 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... | 97 |
| 6.1 CONCLUSÕES..... | 97 |
| 6.1.1 Síntese de ésteres etílicos: Via enzimática..... | 97 |
| 6.1.2 Síntese de ésteres etílicos: Via química..... | 98 |
| 6.2 SUGESTÕES..... | 99 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 100 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Esquema representativo da reação de transesterificação..... | 5 |
| Figura 2.2 Esquema representativo da reação de esterificação..... | 7 |
| Figura 2.3 Fluxograma do processo de refino do óleo de soja degomado..... | 9 |
| Figura 2.4 Estrutura da zeólita Y..... | 43 |
| Figura 4.1 Sistema reacional..... | 57 |
| Figura 5.1 Esquema representativo da reação de esterificação..... | 68 |
| Figura 5.2 Efeitos da concentração de etanol na conversão após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS a 50°C..... | 69 |
| Figura 5.3 Efeitos da adição escalonada de etanol na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS, empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS a 50 °C..... | 71 |
| Figura 5.4 Conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS com a adição escalonada de etanol, empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM e 8 g de DDOS a 50 °C..... | 72 |
| Figura 5.5 Efeitos da temperatura na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM. | 73 |
| Figura 5.6 Curva cinética da conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM a 50 °C..... | 74 |
| Figura 5.7 Efeitos da concentração de enzima na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol a 50 °C..... | 76 |
| Figura 5.8 Curvas cinéticas da conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS empregando lipases comerciais imobilizadas (3% (m/m)) a 50 °C, com 2 g de etanol ($T_0 = 1$ g; $T_{30 \text{ min}} = 1$ g)..... | 78 |
| Figura 5.9 Efeito da reutilização da lipase na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol, empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS, 2 g de etanol (1 g no T_0 e 1 g no $T_{30 \text{ min}}$), a 50 °C..... | 80 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.10 Difratoogramas de raios X dos catalisadores..... | 82 |
| Figura 5.11 Perfis de perda de massa dos catalisadores..... | 84 |
| Figura 5.12 Perfis de perda de massa dos catalisadores..... | 84 |
| Figura 5.13 Perfil de dessorção de NH ₃ dos catalisadores..... | 86 |
| Figura 5.14 Perfil de dessorção de NH ₃ da SAPO-34..... | 86 |
| Figura 5.15 Perfil de dessorção de NH ₃ da CBV-780..... | 87 |
| Figura 5.16 Perfil de dessorção de NH ₃ da nióbia..... | 87 |
| Figura 5.17 Perfil de dessorção de NH ₃ do ácido nióbio..... | 88 |
| Figura 5.18 Comparação da conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol, empregando 3% (m/m) de catalisador a 100 °C..... | 90 |
| Figura 5.19 Efeitos da concentração do catalisador CBV 780 na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2g de etanol, a 100°C..... | 93 |
| Figura 5.20 Comparação dos catalisadores (novozym 435 e lipozyme RM-IM a 50 °C, zeólita CBV 780 e SAPO-34 a 100 °C) em relação à conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol..... | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 Radicais e composição de ácidos graxos..... | 8 |
| Tabela 2.2 Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais..... | 8 |
| Tabela 2.3 Vantagens desvantagens da catálise enzimática em meio não aquoso..... | 23 |
| Tabela 2.4 Efeito do uso do adsorvente sílica gel sobre a esterificação entre ácido palmítico e 2-etil hexanol usando lipase imobilizada de <i>Candida sp.</i> | 34 |
| Tabela 2.5 Propriedades apresentadas pelas zeólitas..... | 40 |
| Tabela 2.6 Classificação das zeólitas segundo o tamanho de poros..... | 41 |
| Tabela 4.1 Características dos catalisadores enzimáticos..... | 51 |
| Tabela 4.2 Equipamentos utilizados na esterificação entre borra ácida com etanol..... | 52 |
| Tabela 5.1 Composição em ácido graxos do DDOS..... | 66 |
| Tabela 5.2 Composição química da SAPO-34 e do ácido nióbbico..... | 81 |
| Tabela 5.3 Propriedades texturais dos catalisadores..... | 83 |
| Tabela 5.4 Propriedades ácidas dos catalisadores..... | 88 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial de derivados de petróleo, os efeitos ambientais de seu uso nas atividades industriais, de geração de energia e de transporte, além da forte expectativa de desabastecimento futuro de petróleo têm promovido uma verdadeira revolução no desenvolvimento e uso de energias alternativas (KHALIL, 2006).

Dentre os diversos combustíveis alternativos, que mundialmente são objeto de pesquisa, o biodiesel desponta como um substituto ao diesel de petróleo por ser obtido de biomassa a partir de fontes renováveis, como óleo vegetal e gordura animal, não possui enxofre e compostos aromáticos em sua composição, reduz o ciclo de vida das emissões de dióxido de carbono, além de ser biodegradável e atóxico.

Motivado pela necessidade de encontrar alternativas geradoras de energia e seguindo uma tendência mundial de redução na emissão de gases poluentes, o Ministério de Ciência e Tecnologia, lançou o Probiodiesel – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, através da portaria n.º 702 de 30 de outubro de 2002.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) constitui um exemplo de política pública construída com ampla participação dos principais atores envolvidos na cadeia produtiva desse combustível de fontes renováveis. O mercado nacional de biodiesel já se encontra plenamente legalizado e regulamentado, além de apoiado por modelo tributário diferenciado e por instrumentos direcionados ao financiamento da cadeia produtiva.

Com o lançamento do marco regulatório, em dezembro de 2004, o governo federal autorizou o uso comercial do biodiesel no Brasil misturado ao diesel de petróleo na proporção de 2% (vol.) (B2). A Lei n.º 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduz o biodiesel na matriz energética, passando a ser obrigatório em todo o território brasileiro a mistura B2 a partir de 2008, ampliando para 5% (vol.) (B5) até 2013, e delega competência a ANP (Agência Nacional do Petróleo) para regular e fiscalizar a comercialização de biocombustíveis.

De acordo com os dados da ANP a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo gera um mercado interno potencial de aproximadamente 800 milhões de litro/ano para o novo combustível, gerando uma economia para o Brasil de cerca de

US\$ 160 milhões/ano com importação de petróleo. Essa economia anual poderá alcançar cerca de US\$ 400 milhões com o uso de 5% de biodiesel (DÁLIA, 2006).

O processo industrial tradicional de produção de biodiesel consiste na transesterificação de um óleo vegetal e um álcool (metanol ou etanol) através da catálise homogênea alcalina. A grande desvantagem desse processo químico convencional, é que os catalisadores não podem ser reutilizados, uma vez que são removidos juntamente com o glicerol, tornando a etapa de purificação deste subproduto mais difícil, o que gera um custo adicional para o produto final. Além disso, os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que acarreta na utilização de óleos e gorduras refinados, que são mais caros. Desta forma o custo associado aos óleos vegetais e as gorduras utilizadas são relativamente altos e constitui cerca de 80% do custo total da produção de biodiesel (FARIA *et al.*, 2003).

A utilização do processo químico heterogêneo, menos poluente e mais seletivo, tem direcionado a aplicação de catalisadores sólidos químicos ou enzimáticos nas sínteses orgânicas. Um outro fator importante é a possibilidade de regeneração e conseqüentemente reutilização dos catalisadores, reduzindo os custos do processo.

O Brasil em função da grande diversidade de oleaginosas existentes, possui diversas matérias-primas capazes de produzir biodiesel. O óleo de soja destaca-se como matéria-prima, pois representa mais de 90% da produção atual de óleos vegetais no país.

O uso de outras fontes alternativas de matéria-prima vem sendo largamente estudado, com objetivo de tornar o biodiesel mais competitivo economicamente. O destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS), também conhecido como borra ácida, é um importante subproduto no processo de refino do óleo de soja. A quantidade de ácidos graxos livres e triglicerídeos é de cerca de 80% do DDOS (WANG *et al.*, 2006). A produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos existentes no destilado de desodorização é uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, já que este rejeito industrial apresenta preço significativamente inferior ao dos óleos refinados (APPLEBY, 2005).

Sendo o Brasil o segundo maior produtor de soja do mundo, o objetivo do presente trabalho foi estudar a síntese de ésteres monoalquílicos (biodiesel) a partir da esterificação do destilado de desodorização, oriundo do processo de refino do

óleo de soja, com etanol, empregando catalisadores sólidos químicos e lipases comerciais imobilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

Biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de óleos vegetais ou gordura animal e obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a transesterificação e a esterificação.

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel).

Pelas semelhanças entre as propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel de petróleo possuem características de completa equivalência, especialmente em relação aos aspectos de combustibilidade em motores do ciclo diesel (PARENTE, 2003). Desta forma, o biodiesel é um forte candidato para substituir os combustíveis fósseis, pois além de apresentar características geralmente semelhantes a estes possui uma série de vantagens em termos ambientais tais como: ser derivado de plantas e não do petróleo e como tal, não é tóxico e provêm de fontes renováveis; é biodegradável; os produtos da combustão reduzem os níveis de emissões de partículas como óxidos de carbono e de enxofre (AL-ZUHAIR *et al.*, 2006). Além desses fatores, o biocombustível pode trazer benefícios incalculáveis para a economia, como o aumento na geração de emprego e renda no país.

Com relação às desvantagens, pode-se mencionar a maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel de petróleo, o que pode causar problemas na injeção do combustível. Outra desvantagem diz respeito a alterações na potência dos motores. Estudos da Petrobras indicaram uma redução de 4% na potência de um motor de quatro cilindros. No entanto, esses estudos foram realizados com biodiesel produzido a partir de metanol. Pesquisadores da USP de Ribeirão Preto afirmam que as misturas de 5% (v/v) (B5) e de 50% (v/v) (B50) de biodiesel ao diesel de petróleo produzidas a partir de etanol não apresentam essa desvantagem e, inclusive, podem aumentar a potência e reduzir o consumo de combustível dos motores (MEIRELLES,

2003). Outra possível desvantagem refere-se ao custo de produção do biodiesel, visto que o custo da matéria-prima representa cerca de 2/3 do custo total de produção (PARENTE, 2003).

No Brasil existem diversas matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel, tais como: o óleo de babaçu, óleo de soja, óleo de dendê, óleo de mamona e óleo de girassol, entre outros. A soja se destaca como matéria-prima para a produção de biodiesel, por ser o Brasil o segundo maior produtor mundial desta leguminosa, que responde por 90% da produção atual brasileira de óleo, advém da soja (PARENTE, 2003).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel é industrialmente obtido pela transesterificação de um óleo vegetal e um álcool (metanol ou etanol) através da catálise homogênea alcalina ou ácida (Figura 2.1). Neste processo o produto de reação é constituído por uma série de misturas de ésteres (desejáveis), glicerol, água e o catalisador (SALIS *et al.*, 2005). Desta forma, essa reação possui diversas desvantagens, tais como a dificuldade de separação do glicerol, a necessidade de remoção do catalisador ácido ou básico, gerando efluentes e um custo adicional ao produto final.

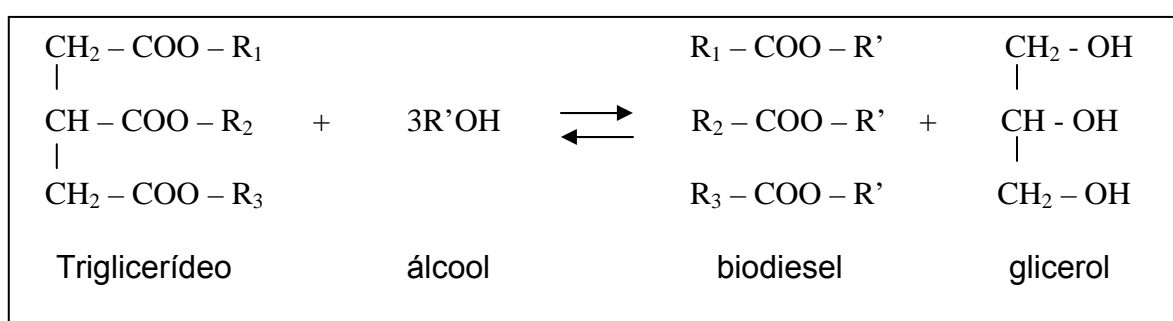


Figura 2.1 Esquema representativo da reação de transesterificação.

Na catálise homogênea alcalina, os catalisadores mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonatos e alcoóxidos, tais como, metóxido de sódio, etóxido de sódio e butóxido de sódio (FUKUDA *et al.*, 2001). Neste tipo de catálise, a presença de água e de ácidos graxos livres no óleo e

na gordura utilizados favorece a formação de sabões, o que afeta o rendimento em biodiesel.

Na catálise homogênea ácida, os catalisadores mais utilizados são o ácido sulfúrico, o ácido metano-sulfônico e o ácido clorídrico. A vantagem da catálise ácida é a não formação de sabões na presença de água. No entanto, a cinética da reação em meio ácido é mais lenta do que em meio alcalino, e promove a corrosão dos equipamentos durante o processo.

Outra desvantagem na obtenção de biodiesel pela reação de transesterificação é a grande quantidade de glicerol gerada como subproduto. Pode-se admitir que para cada metro cúbico de biodiesel produzido, são gerados 100 kg de glicerina. De fato, apesar das inúmeras aplicações dessa substância, existe uma enorme diferença entre os valores das demandas das aplicações e os valores praticados no mercado energético. Pode-se concluir que o mercado químico, não terá condições de absorver tamanha oferta (PARENTE, 2003).

2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Um processo alternativo para obtenção de biodiesel é a esterificação direta de ácidos graxos com álcool. Na esterificação, tem-se apenas água como subproduto da reação, o que elimina problemas como a dificuldade de separação dos produtos e a geração de efluentes.

A empresa Agropalma S.A., maior produtora de óleo de palma da América Latina, inaugurou em 2005, a primeira planta de biodiesel no mundo utilizando a catálise heterogênea utilizando o processo de esterificação do ácido graxo de palma com metanol, empregando óxido de nióbio como catalisador (MITTMANN, 2004).

No processo de esterificação, é possível a utilização de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres que são mais baratas do que óleos refinados empregados no método de transesterificação convencional. Um exemplo deste tipo de matéria-prima é o destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS), que é um importante subproduto no processo de refino do óleo de soja. A quantidade de ácidos graxos livres e triglicerídeos é cerca de 80% do DDOS (WANG *et al.*, 2006).

Segundo dados a Bunge Alimentos S.A, o preço de uma tonelada de óleo de soja refinado é de R\$ 1882,00, em quanto que o destilado de desodorização de óleo

de soja é vendido por R\$ 650,00/ ton (considerando a média do dólar a R\$ 1,77 em 09/2007).

A reação de esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um álcool, produzindo éster e água. A Figura 2.2 mostra o esquema da reação de esterificação.

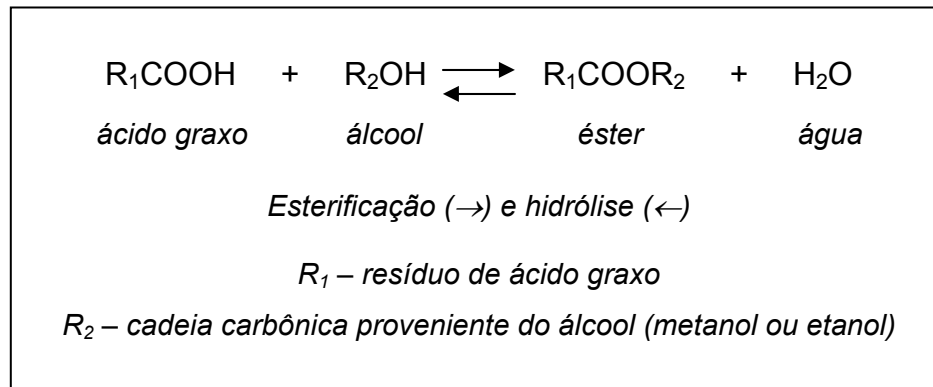


Figura 2.2 Esquema representativo da reação de esterificação.

A reação de esterificação também é utilizada como etapa de pré-tratamento para obtenção de biodiesel, quando o óleo ou a gordura possuem quantidades elevadas de ácidos graxos livres que não podem ser convertidas diretamente em biodiesel pelo processo convencional de transesterificação (RAMU *et al.*, 2004).

2.4 MATÉRIA-PRIMA

2.4.1 Introdução

Óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres, ácidos graxos puros e destilado de desodorização, originado no processo de refino de óleos, são exemplos de matérias-primas que podem ser empregadas para a esterificação, e que apresentam custo inferior ao dos óleos refinados (RODRIGUES, 2005). A Tabela 2.1 apresenta informações sobre os ácidos graxos mais comuns e a composição química em ácidos graxos de alguns óleos vegetais está apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.1 Radicais e composição de ácidos graxos.

| Nome comercial | Nome químico | Número de insaturações | Número de átomos de carbono |
|----------------|--------------------|------------------------|-----------------------------|
| Caprílico | Octanóico | - | 8 |
| Cáprico | Decanóico | - | 10 |
| Láurico | Dodecanóico | - | 12 |
| Mirístico | Tetradecanóico | - | 14 |
| Palmítico | Hexadecanóico | - | 16 |
| Esteárico | Octadecanóico | - | 18 |
| Oléico | 9-octadecanóico | 1 | 18 |
| Linoléico | 9,12-octadecanóico | 2 | 18 |

Fonte: RODRIGUES, 2005.

Tabela 2.2 Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais.

| Ácido graxo | Tipo de óleo vegetal | | | |
|------------------------|----------------------|----------|---------|------|
| | Milho | Amendoim | Açafrão | Soja |
| Láurico (C12:0) | - | - | - | - |
| Mirístico (C14:0) | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Palmítico (C16:0) | 12,2 | 11,6 | 6,5 | 11,0 |
| Palmitoléico (C16:1) | 0,1 | 0,2 | - | 0,1 |
| Margárico (C17:0) | - | 0,1 | - | - |
| Esteárico (C18:0) | 2,2 | 3,1 | 2,4 | 4,0 |
| Oléico (C18:1) | 27,5 | 46,5 | 13,1 | 23,4 |
| Linoléico (C18:2) | 57,0 | 31,4 | 77,7 | 53,2 |
| Linolênico (C18:3) | 0,9 | - | - | 7,8 |
| Araquídico (C20:0) | 0,1 | 1,5 | 0,2 | 0,3 |
| Gadoléico (C20:1) | - | 1,4 | - | - |
| Eicosadienóico (C20:2) | - | 0,1 | - | - |
| Beênico (C22:0) | - | 3,0 | - | 0,1 |
| Lignocérico (24:0) | - | 1,0 | - | - |

Fonte: LANGONE, 1998; VIEIRA, 2005.

O tipo e a porcentagem de ácidos graxos livres presentes na composição química do óleo vegetal depende da espécie e das condições de crescimento da planta.

2.4.2 Processo de obtenção do destilado de desodorização do óleo de soja segundo o processo de refino convencional do óleo de soja degomado.

Como o presente trabalho trata da utilização do destilado de desodorização do óleo de soja, para obtenção de biodiesel, serão descritas a seguir, as etapas do processo de refino do óleo de soja degomado (segundo a ABOISSA), visto que o DDOS será obtido na fase final do processamento. A Figura 2.3 mostra as etapas operacionais do processo de refino do óleo de soja degomado.

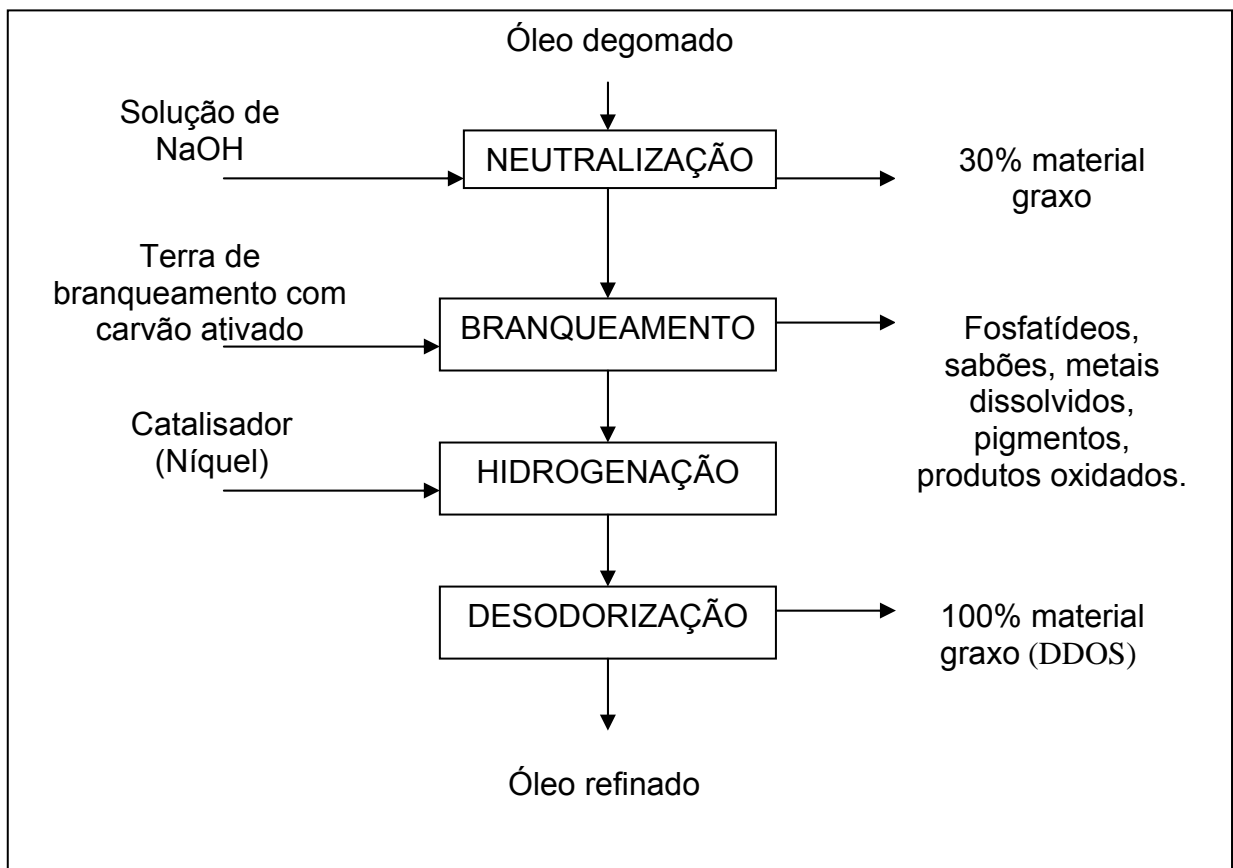


Figura 2.3 Fluxograma do processo de refino do óleo de soja degomado.

A última etapa da extração do óleo vegetal é a degomagem. A degomagem tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais; facilitar o armazenamento e o transporte dos óleos crus; produzir fosfatídeos como um subproduto valioso; facilitar a etapa de refinação, entre outros.

– *Neutralização*

Este processo consiste em neutralizar os ácidos graxos livres que existem no óleo, utilizando soda cáustica diluída em água (lixívia). Antes da utilização da soda cáustica é indicado o uso de um ácido (fosfórico, láctico, bórico, cítrico, tartárico, etc.) para permitir a hidratação dos fosfatídeos normalmente não hidratáveis, quebrar as ligações de fósforo com magnésio e cálcio, oxidar metais dissolvidos, como o ferro e cobre, e agir sobre pigmentos em conjunto com a lixívia.

Para que a reação da lixívia com os ácidos graxos seja mais lenta e tenha condições de reagir melhor com fosfatídeos, pigmentos e outros, é aconselhável dosar a lixívia no óleo frio e aquecer a mistura, evitando, assim, a reação de saponificação rápida dos ácidos graxos.

Após o tratamento com ácido e com álcali, procede-se à centrifugação que separa os sabões do óleo, que sofre um processo de lavagem para eliminar os sabões remanescentes.

As águas de lavagem representam cerca de 200 a 300 litros por tonelada de óleo, mas esse consumo pode ser reduzido para a faixa de 30 a 50 litros se adicionado uma dose de ácido cítrico ou tartárico (50 a 100 ppm) e a reutilização em circuito fechado.

Nessas condições de trabalho, emulsões de óleo na água são praticamente inexistentes, cobrindo tranqüilamente as despesas com ácido e investimento. Esse tratamento baixa ainda mais os teores de cálcio, magnésio de fósforo no óleo e reduz os sabões a zero.

– *Branqueamento*

Este processo consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais na estabilidade, criar problemas e dificuldades na desodorização e hidrogenação. O branqueamento permite corrigir eventuais falhas que tenham ocorrido no processo

de tratamento anterior como durante a preparação das oleaginosas, extração do óleo, degomagem, neutralização e/ou lavagem, e facilita a desodorização. São retirados no processo de branqueamento, fosfatídeos, sabões, metais dissolvidos, pigmentos, clorofila, produtos oxidados, etc. Às vezes, a terra de branqueamento recebe complementos como carvão ativado, ácidos ou álcalis, dependendo da qualidade da terra, do óleo a tratar e do seu destino. Óleos direcionados ao consumo em seu estado como tal podem muitas vezes dispensar o branqueamento, desde que se tenha uma boa neutralização, com pré-tratamento ácido e lavagens corretamente aplicados e uma boa desodorização.

– *Hidrogenação*

A hidrogenação é um processo de manipulação química dos ácidos graxos de forma a modificar suas propriedades funcionais específicas. O óleo aquecido em presença de um catalisador (geralmente níquel) é exposto à pressão de hidrogênio e agitação, que através de uma homogeneização entre o catalisador e o óleo, o hidrogênio é incorporado às duplas ligações dos ácidos graxos, favorecendo a estabilidade oxidativa do produto do produto resultante e uma elevação da temperatura de fusão, ou seja, dependendo do grau de saturação a gordura apresenta-se sólida em temperatura ambiente, diferentemente do óleo.

– *Desodorização – Desacidificação*

Nesta etapa de refino, óleos e gorduras já pré-tratados, por degomagem, neutralização, branqueamento, são desodorizados e desacidificados. Óleos com altos teores de ácidos graxos livres (FFA) e baixos teores de fósforo, são desacidificados, ao mesmo tempo em que são desodorizados (refino físico). Estes óleos normalmente não são neutralizados com soda cáustica em sua etapa de refino inicial, mas são degomados em fase úmida com ácidos por centrifugação ou são tratados diretamente com terra no branqueamento. Óleos normalmente submetidos ao refino físico são: óleos de dendê, de palma, gorduras de coco, de cacau, óleos de arroz, de amendoim e, eventualmente, outros óleos como de milho, de cártamo, de girassol e de soja.

Os equipamentos para desodorização e desacidificação (refino químico) são os mesmos, o que varia basicamente é a temperatura do processo. Para o refino químico a temperatura poderá ser um pouco mais alta ou igual a da desodorização e o tempo de retenção será mais prolongado, dependendo da qualidade dos ácidos graxos livres a serem destilados e o residual final que se quer atingir. Neste processo o óleo é aquecido a 235 ou 275 °C, dependendo do tipo de óleo, sob um vácuo de 0,5 a 1,5 mbar, recebendo injeção de vapor ligeiramente superaquecido, de 1 a 2,5 kg por tonelada de óleo. O óleo pode permanecer sob estas condições de 45 minutos a 2 horas, dependendo se for desodorização ou desacidificação. Depois de concluída esta etapa, o óleo é resfriado e volta a ser submetido ao vácuo de 60 a 90 °C e recebe mais uma injeção direta de vapor. Este processo final de desodorização, atribui ao óleo paladar e odor extremamente suave e neutro. O óleo segue então, aos filtros de polimento, cujos meios filtrantes são discos de papel, sendo dosado na saída com nitrogênio para saturar o óleo por excesso. O óleo com nitrogênio segue para uma coluna de retenção onde se completa a saturação, e é enviado, para os tanques onde o excesso de nitrogênio cria uma atmosfera inerte, protegendo o óleo da oxidação atmosférica.

- Processo industrial da Piraquê

O destilado de desodorização de óleo de soja utilizado neste trabalho foi cedido pela Piraquê S.A., desta forma, se torna interessante descrever as etapas no processamento do refino do óleo de soja degomado empregadas pela empresa.

A neutralização é uma das etapas do refino químico do óleo de soja degomado, e consiste da dosagem sistemática de ácido fosfórico 85% e solução de soda cáustica 4 M. A planta opera com vazão nominal de 7200 L/h e com temperatura de 95 °C. Os ácidos graxos livres são neutralizados pela soda, formando sabão, que é separado por centrifugação (fase pesada). O óleo separado (fase leve) é misturado com água para a retirada de traços de sabões e, passa por outra etapa de centrifugação, que separa o óleo da água. O óleo úmido (fase leve) passa por um secador/desaerador a vácuo que deixa o óleo neutralizado com teor reduzido de umidade e ar. A retirada da umidade tem sua importância para não revelar um resultado falso de cor no produto durante a fase de branqueamento, devido à turbidez que o óleo apresenta em presença de umidade. A retirada do ar

dissolvido no óleo também é importante, pois o ar, além de aumentar o volume do óleo, causa uma atmosfera propícia à oxidação. A borra de soja gerada é proveniente da neutralização dos ácidos graxos livres (indesejáveis no óleo), e contém também triglicerídeos que são arrastados por alguma deficiência na separação. Em suma, a matéria graxa neste material atinge de 20 a 30%.

O branqueamento é uma etapa do refino físico, e tem por objetivo reduzir a cor e os teores de sabões e fósforo do óleo neutralizado através da adsorção de pigmentos carotenóides, traços de sabões e fosfatídeos em terra diatomácea ativa. O óleo branqueado é um produto de cor amarela bem menos intensa que a observado na fase anterior, e isento de sabões e teores de fósforo inferiores a 5 ppm.

A planta opera em regime contínuo, a 100 °C. O óleo neutro, seco e desaerado é admitido continuamente, por aspersão, em um vaso agitador sob vácuo, onde também se adiciona uma mistura de terra ativada e de um auxiliar de filtração. Em seguida é feita a separação do óleo através de filtro de placa, tendo em série um filtro de manga para a segurança do processo.

O filtro de placa tem um tempo médio de operação de 8 horas e após este período a terra exaurida tratada com vapor de 2 kgf/cm² e removida com auxílio de vibrador na carcaça do filtro para caçambas transportadoras que são enviadas para o setor de descarte. Esse resíduo de processo é enviado posteriormente ao aterro sanitário.

Na hidrogenação, o reator é abastecido com o óleo de soja até totalizar 11.500 kg que é a quantidade fixa de cada carga. O óleo é aquecido no interior do reator com vapor de 8 kgf/cm² (em serpentina), sob vácuo e agitação, até atingir a temperatura de 145 °C, quando o catalisador é adicionado ao reator. Admite-se hidrogênio ao reator sem vácuo e sob agitação, mantendo a pressão de H₂ em 1,5 kgf/cm² através de válvula controlada.

A temperatura de reação deverá ser controlada para não ultrapassar 200 °C. Acima desta condição o processo se torna perigoso e pode causar reações de escurecimento do produto. A quantidade de hidrogênio em m³ adicionada ao reator pode ser calculada através da diferença de índice de iodo final/inicial e multiplicada pela quantidade da carga em tonelada.

A reação é interrompida quando o índice de refração atinge o valor de especificação. A gordura é filtrada para a retirada do catalisador em um filtro de

lâminas tipo Kelly, tendo em série um filtro de polimento. Quando o filtro de lâminas apresentar pressão superior a $2,5 \text{ kgf/cm}^2$, o mesmo deverá ser submetido a um fluxo de nitrogênio e, com auxílio de um vibrador, remover o resíduo de catalisador. Este resíduo é lacrado, identificado e destinado a olarias e indústrias de cimento.

A hidrogenação possui um tanque de espera, onde, enquanto a carga está reagindo, a seguinte é transferida a este tanque, onde é aquecida sob vácuo e agitação até atingir a temperatura de $145 \text{ }^\circ\text{C}$. A carga deve ser transferida ao reator quando o mesmo estiver completamente vazio.

A desodorização é a unidade responsável em melhorar os aspectos sabor, odor, cor e a estabilidade oxidativa, através da remoção de ácidos graxos, pigmentos carotenóides, peróxidos, aldeídos, acetonas, álcoois e hidrocarbonetos pela temperatura elevada sob efeito de vácuo e vapor de arraste.

Na desodorização, a carga de gordura é abastecida continuamente em uma coluna contendo três bandejas, passando previamente em um trocador de calor de fluido térmico, que deverá manter a temperatura entre 240 e $250 \text{ }^\circ\text{C}$. O vácuo deve ser mantido no sistema em, no mínimo, 5 mbar . O produto entra no desodorizador iniciando o abastecimento de vácuo tem-se o scrubber, onde ficam acondicionados os anéis de rasching. O óleo ácido, armazenado em um tanque paralelo, deve ser mantido em reciclo com vazão de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ para promover a condensação dos produtos voláteis na gordura de soja, indesejáveis para manter as propriedades organolépticas e a estabilidade oxidativa do produto final. Um sistema de recirculação com o próprio óleo ácido no topo da coluna com temperatura média de $65 \text{ }^\circ\text{C}$, gera uma superfície fria que promove a condensação do óleo ácido oriundo do óleo/ gordura das bandejas, O óleo ácido acumula em um reservatório e deste a um tanque de armazenamento. A borra gerada neste processo tem 100% de matéria graxa, sendo cerca de 85% de ácidos graxos livres.

Completando o abastecimento do sistema, a planta é mantida em circulação com o tanque de abastecimento até atingir a temperatura de desodorização, quando o produto deverá ser amostrado para certificar sua especificação. Aprovado o produto é alinhado para tanques de produtos acabados. A temperatura de estocagem não pode ser superior a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a aceleração do processo oxidativo do óleo.

Na saída de produto desodorizado são dosados antioxidante e estabilizante para retardar a formação de peróxidos.

2.5 CATALISADORES EMPREGADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.5.1 Catalisadores homogêneos

Os catalisadores homogêneos mais utilizados na esterificação são ácidos fortes como o ácido sulfúrico e ácido fosfórico. A esterificação ácida é um método típico usado na produção de biodiesel empregando óleos com elevadas quantidades de ácidos graxos livres. No entanto, requer a utilização de maior quantidade de álcool e maiores tempos de reação, aumentando o custo do processo (RAMADHAS *et al.*, 2004).

Os catalisadores básicos não são utilizados nas reações de esterificação devido à formação de sabão. A adição de bases fortes é considerada como uma etapa de pré-neutralização de óleos e gorduras convertendo ácidos graxos livres em sabão. Entretanto é necessária uma etapa posterior de separação do sabão formado, o que aumenta o custo global de produção do biodiesel, além da “perda” de material.

Em escala industrial, a pré-esterificação dos ácidos graxos reduz a quantidade de catalisador básico a ser usado e minimiza a saponificação na segunda etapa de transesterificação da fase oleosa refinada através do emprego de bases fortes.

Ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador por RAMADHAS *et al.* (2004) na etapa de pré-esterificação visando reduzir a acidez do óleo bruto de semente de seringueira, constituído por cerca de 17% de ácidos graxos livres. Nesta primeira etapa, o teor de ácidos graxos livres do óleo ficou em torno de 2% sendo posteriormente submetido a transesterificação com hidróxido sódio para obtenção de biodiesel.

O emprego de catalisadores homogêneos tem como desvantagem o grande volume de efluentes gerados. No caso dos catalisadores ácidos, apresenta ainda problemas de toxicidade, corrosão, dificuldade de separação do meio reacional e de reutilização do catalisador (EL-SHARKAWY & AL-SHIHRY, 2004).

Os efeitos dos principais parâmetros cinéticos a razão molar, óleo/álcool, concentração de catalisador, temperatura e tipo de álcool empregado na conversão são discutidos a seguir.

- *Razão molar dos reagentes*

A razão molar óleo/álcool é um dos parâmetros importantes que afeta tanto a conversão como o custo de produção de biodiesel. Estequiometricamente, a reação de transesterificação requer uma razão molar de óleo/álcool de 1:3. Na prática esta razão molar é insuficiente para completar a reação. Para deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação no sentido de formação dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, é necessário utilizar um grande excesso de álcool ou remover os produtos da mistura reacional. Similarmente a reação de esterificação necessita de um excesso de álcool para que a reação ocorra no sentido da formação dos produtos (éster e água). Sendo assim, o uso de razões molares maiores que a estequiométrica aumenta a conversão. Isto foi observado por RAMADHAS *et al.* (2004) nas reações de esterificação com óleo não refinado de seringueira e metanol, utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A maior conversão foi obtida empregando uma razão molar óleo/metanol de 1: 6.

CHONGKOHONG *et al.* (2007) estudaram o efeito da razão molar do destilado de ácidos graxos de palma, constituído de 93% em ácidos graxos livres, nas reações de esterificação utilizando ácido sulfúrico em dois processos: batelada e contínuo. No primeiro processo, em batelada, a maior conversão, cerca de 90%, foi obtida com a razão molar (destilado de ácidos graxos de palma /metanol) de 1:4,3 a 90 °C após 4 horas de reação. Os autores também observaram que razões molares maiores não produziram um aumento significativo na conversão de destilado de ácidos graxos de palma. No segundo processo, utilizando um reator de mistura contínuo, a maior conversão, cerca de 98%, foi obtida com a razão molar destilado de ácidos graxos de palma/metanol de 1: 8 a 75 °C após 1 hora de reação. Os autores consideraram o processo contínuo, como uma solução mais econômica, já que se obtém, nas condições estabelecidas, um produto de alta qualidade em menor tempo e em temperatura mais baixa.

- *Concentração de catalisador*

A quantidade de catalisador ácido usado no processo também influencia a conversão. O aumento da concentração de catalisador promove o aumento da conversão para os mesmos tempos de reação. A influência da concentração de

catalisador foi estudada por RAMADHAS *et al.* (2004) na etapa de pré-esterificação para a redução de acidez do óleo não refinado de semente de seringueira (17% em ácidos graxos livres) e metanol utilizando ácido sulfúrico como catalisador nas concentrações 0,25, 0,5, 1, 1,5 e 2% (m/m) a 50°C. A maior conversão foi alcançada utilizando 0,5% (m/m) do catalisador. Acima de 0,5% (m/m) houve uma redução da conversão e o escurecimento do biodiesel.

CHONGKOHONG *et al.* (2007) estudaram o efeito da quantidade de catalisador nas reações de esterificação do destilado de ácidos graxos de palma (93% em ácidos graxos livres) com metanol empregando ácido sulfúrico como catalisador. De acordo com os autores, a conversão do destilado de ácidos graxos de palma na ausência de catalisador praticamente não ocorreu. A maior conversão foi de 93% utilizando 1,8% de ácido sulfúrico a 90 °C, na razão molar de destilado de ácidos graxos de palma/metanol de 1:4,3, após 2 horas de reação. Não houve melhora significativa na conversão utilizando concentrações de ácido superiores a 1,8% (m/m).

GONÇÁLVES (2005) investigou o efeito da quantidade de catalisador na síntese de biodiesel a partir da esterificação da borra ácida de óleo de palma com etanol, empregando razão molar (borra ácida/etanol) 1:3 a 130 °C. As reações foram conduzidas durante 1 hora. O catalisador utilizado foi o ácido metanosulfônico nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5% e 1,0% (m/m). Foi observado um aumento significativo da conversão quando a concentração foi aumentada de 0,1 para 0,25%, atingindo em torno de 90% de conversão. Entretanto, um aumento maior da concentração de ácido não resultou em uma melhora significativa na conversão.

- *Temperatura de reação*

O efeito da temperatura na conversão de ácidos graxos na reação de esterificação utilizando ácido sulfúrico foi estudado por RAMADHAS *et al.* (2004) na etapa de pré-esterificação do óleo bruto de semente de seringueira e metanol empregando razão molar (óleo/metanol) de 1:6 e 0,5% (m/m) de ácido sulfúrico. A conversão obtida foi baixa, em torno de 10%, após 2 horas de reação. A melhor faixa de temperaturas para essa reação foi encontrada entre 40 e 50 ° C. De acordo com os autores, em elevadas temperaturas há possibilidade de perda de metanol e o escurecimento do produto.

CHONGKOHONG *et al.* (2007) estudaram o efeito da temperatura nas reações de esterificação do destilado de ácidos graxos de palma (93% em ácidos graxos livres) com metanol empregando ácido sulfúrico como catalisador. A faixa de temperaturas, estudada ficou entre 70 °C e 100 °C, utilizando três diferentes razões molares de destilado de ácidos graxos de palma/metanol durante 2 horas de reação. Os autores observaram que o aumento de temperatura provocou aumento da conversão em ésteres. No entanto, na faixa de temperaturas entre 90 e 100 °C a conversão diminuiu.

- *Tipo de álcool empregado*

Os álcoois comumente utilizados na esterificação são álcoois de cadeia curta como: metanol, etanol, propanol e butanol. Segundo a literatura, o rendimento da esterificação, na catálise homogênea, independe do tipo de álcool usado. Conseqüentemente, a eventual escolha de um desses álcoois será baseada no custo e no rendimento na reação (RAMADHAS *et al.*, 2005). Normalmente, o metanol é o álcool mais barato na maioria dos países, sendo então o mais utilizado. No Brasil é mais vantajoso o emprego do etanol anidro, já que o mesmo é produzido em grande escala para ser misturado à gasolina. Além disso, o etanol por ser obtido de biomassa, não contribuindo para o efeito estufa, diferente do metanol que é obtido principalmente a partir do petróleo (JÚNIOR *et al.*, 2003).

2.5.2 Catalisadores heterogêneos

O emprego de catalisadores sólidos apresenta várias vantagens em relação aos processos homogêneos, tais como possibilidade de fácil recuperação dos catalisadores, diminuindo o custo do processo; ácidos fortes não são empregados, dispensando, desta forma, a utilização de reatores mais resistentes à corrosão e menor geração de efluentes.

Na produção de biodiesel, os catalisadores sólidos químicos viabilizam os processos contínuos, empregando reatores de leito fixo, minimizando custos de separação e purificação e sua reutilização. Além disso, estes catalisadores não favorecem a reações de saponificação.

Neste trabalho, foram estudados alguns catalisadores sólidos para a produção de biodiesel (lipases comerciais imobilizadas e sólidos ácidos) que serão discutidos a seguir.

2.5.2.1 *Catálise enzimática*

A reação de esterificação de ácidos graxos com álcoois para a síntese de biodiesel também pode ser catalisada por lipases.

- *Lipases*

As lipases são enzimas classificadas como hidrolases (triacilglicerol éster hidrolases E. C. 3.1.1.3). Essas enzimas possuem habilidade de catalisar reações de hidrólise, e também as reações reversas, esterificação, transesterificação e aminólise. Essas reações ocorrem com elevada regio e/ou enancio-seletividade, conferindo a estas enzimas um grande potencial biotecnológico (CASTILHO *et al.*, 2000). O deslocamento do equilíbrio da reação, no sentido direto (hidrólise) ou reverso (síntese), é controlado pela quantidade de água presente na mistura reacional (VILLENEUVE *et al.*, 2000).

Recentemente, o número de pesquisas empregando lipases tem aumentado devido à gama de possíveis aplicações práticas que essas enzimas possuem a nível industrial. Isto pode ser evidenciado pelo aumento de artigos reportados na literatura, o que reflete uma média de 1000 publicações por ano. Essa conquista se deve tanto pela sua versatilidade de aplicação, quanto pela relativa facilidade de produção das lipases, tornando-as especialmente atrativas para aplicações industriais (HASAN *et al.*, 2006). Essas enzimas têm sido utilizadas para a hidrólise de gorduras, a produção de ácidos graxos e em aditivos de alimentos, na síntese de ésteres e peptídeos, na resolução de misturas racêmicas e em detergentes (MALEATA, 1996).

- *Fontes*

As lipases são amplamente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de microrganismos naturais ou geneticamente modificados e também a partir

de fontes animais e vegetais (BEVILAQUA, 2005). As propriedades das lipases variam de acordo com sua procedência (SAXENA *et al.*, 2003). As enzimas de origem microbiana são mais estáveis que as enzimas de origem animal e vegetal. Além disso, a versatilidade de suas propriedades, no que se refere à capacidade catalítica, especificidade ao substrato e facilidade de produção, faz com que as lipases microbianas constituam um grupo de valiosas enzimas de aplicação biotecnológica e, portanto, bastante utilizado no segmento industrial (HASAN *et al.*, 2006). Os fungos são os microrganismos mais utilizados para a produção de lipases, pois as enzimas produzidas por eles geralmente são extracelulares, facilitando sua extração do meio fermentado e também por serem considerados microrganismos seguros para aplicação na indústria de alimentos, bebidas e farmacêutica (MAHADIK *et al.*, 2002; BURKERT *et al.*, 2004). Os fungos mais estudados são dos gêneros *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor* e *Penicillium* (PINHEIRO, 2006).

- *Propriedades físico-químicas*

As lipases não requerem co-fatores, em comparação às demais enzimas. Atuam em uma faixa de pH relativamente grande, entre 5 e 9, o que proporciona maior estabilidade em diferentes meios reacionais. A termoestabilidade das lipases varia consideravelmente em função de sua origem, a maioria apresenta atividade ótima na faixa entre 30 e 70 °C. Quando imobilizadas, podem ser submetidas às condições industriais típicas, em reatores com temperaturas superiores a 70 °C por longos períodos de tempo (HASAN *et al.*, 2006).

- *Especificidade*

As lipases apresentam quatro classes de especificidades. A primeira especificidade é em relação à classe de lipídio, ao tipo de éster, como por exemplo, tri-, di- ou monoglicerídio, colesterol, éster, metil éster, entre outros. A segunda é a regiospecificidade que representa a especificidade em relação à posição da ligação éster numa molécula. A terceira especificidade é em relação ao resíduo de ácido graxo, na qual a lipase é específica ao comprimento da cadeia ou à presença de dupla ligação nessa cadeia. A quarta, e última classe de especificidade, é relacionada a estereoespecificidade que representa a habilidade da lipase em

discriminar estereoisômeros, catalisando apenas a hidrólise ou a esterificação de um dos dois estereoisômeros (VAN DER PADT, 1993)

As lipases são geralmente divididas em três grupos: lipases não específicas, lipases 1,3 específicas e lipases ácido graxo específicas. As lipases não específicas são aquelas que quebram as moléculas de triacilglicerol randomicamente, produzindo ácidos graxos livres, glicerol, monoacilgliceróis e diacilgliceróis como intermediários. Neste caso, os produtos são similares àqueles produzidos por catálise química, porém com menor grau de termodegradação, devido à temperatura na biocatálise ser bem inferior. Lipases 1,3 específicas liberam ácidos graxos das posições 1 e 3 e formam, por esta razão, produtos com composições diferentes daquelas obtidas pelas lipases não regioseletivas, ou mesmo pelo catalisador químico (KAZLAUSKAS & BORNSCHEUER, 1998). Lipases ácido graxo específicas são lipases com ação específica na hidrólise de ésteres, cujos ácidos graxos são de cadeia longa insaturada com duplas ligações, em *cis* no carbono 9. Ésteres com ácidos graxos insaturados, ou sem insaturação no carbono 9, são lentamente hidrolisados (CLAUSS, J., 1996; HAMMOND & GLATZ, 1998)

- *Estrutura da lipases*

As lipases possuem baixa homologia na seqüência de aminoácidos (estrutura primária), porém possuem alta similaridade em sua estrutura tridimensional (estruturas secundárias e terciárias) (PAIVA *et al.*, 2000). As lipases possuem um centro ativo composto por uma tríade catalítica formada por aminoácidos serina (resíduo nucleofílico), aspartato ou glutamato (resíduo ácido) e histidina (JAEGER *et al.*, 1999). O resíduo de serina é o responsável pela ativação catalítica e encontra-se ligado por pontes de hidrogênio ao resíduo de histidina que por sua vez se encontra ligado ao resíduo de carboxilato (aspartato ou glutamato) (JAEGER *et al.*, 1994; JAEGER & REETZ, 1998).

O centro ativo da maioria das enzimas é recoberto por uma estrutura helicoidal, sob determinadas condições, chamada de “tampa” polipeptídica, que a torna inacessível ao substrato em meio aquoso e, desta forma, a enzima se torna inativa e isolada da molécula de substrato (PAIVA *et al.*, 2000). A localização desta tampa nas lipases varia entre diversas lipases, assim como o seu tamanho e

complexidade geralmente aumentam com o aumento da molécula protéica (JAEGER *et al.*, 1999).

- *Ativação interfacial*

O fenômeno de ativação interfacial ocorre quando a enzima entra em contato com uma interface (água/lipídio). A principal hipótese que explica a ocorrência de tal fenômeno envolve uma mudança conformacional da estrutura gerando uma forma mais ativa no contato com a interface água/lipídio (PAIVA *et al.*, 2000).

A reestruturação conformacional faz com que a lipase ao entrar em contato com a interface lipídica se ligue ao substrato através da abertura da tampa polipeptídica helicoidal que passou a apresentar uma região eletrofílica em torno do resíduo de serina. À medida que a tampa helicoidal vira para trás do sítio ativo, o lado hidrofílico exposto ao solvente, torna-se parcialmente escondido numa cavidade polar previamente preenchida por molécula de água, simultaneamente o lado hidrofóbico da tampa torna-se completamente exposto, expandido a superfície apolar em torno do sítio ativo realçando as interações hidrofóbicas entre enzima e superfície do lipídio (PAIVA *et al.*, 2000).

- *Biocatálise em meio não aquoso*

Durante muitos anos, acreditou-se que a catálise enzimática era um processo viável somente em fase aquosa. Desta forma, o uso exclusivo de água como solvente restringia a gama de aplicações da biocatálise nos diversos processos químicos industriais, principalmente os que envolviam substratos hidrofóbicos. Pesquisas recentes constataram que muitas enzimas operam *in vivo* em ambientes ricos em lipídios hidrofóbicos, levando a conclusão de que estes meios predominantemente não-aquosos são igualmente adequados para a atividade enzimática. Com isso, conduziram-se a incorporação ao meio reacional de solventes orgânicos, fluidos supercríticos, fases gasosas ou fases sólidas, designadas como meios não convencionais (ILLANES, 1994; AIRES-BARROS, 2002).

Nas últimas décadas, a catálise enzimática em meio não aquoso vem se expandindo de forma rápida em função das diversas vantagens e desvantagens que ela apresenta e que estão resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Vantagens e desvantagens da catálise enzimática em meio não aquoso.

| Vantagens | Desvantagens |
|---|---|
| Deslocamento do equilíbrio termodinâmico em favor da reação de síntese e não da hidrólise. | Aumento das limitações difusionais à transferência de massa de substratos e/ ou produtos. |
| Aumento da solubilidade de substratos apolares. | A desnaturação e/ou inibição do biocatalisador na presença de solvente orgânico. |
| Redução das reações laterais dependentes de água. | O aumento da complexibilidade do sistema de reação. |
| Aumento da termoestabilidade das enzimas. | Os solventes orgânicos são caros, tóxicos, inflamáveis. |
| Facilidade de recuperação do produto e da enzima. | O uso de solventes orgânicos requerem custos adicionais para a segurança do processo. |
| Eliminação de contaminação microbiana. Variação da especificidade de algumas enzimas por seus substratos. | |
| Redução da inibição devido aos substratos e produtos. | |

Fonte: ILLANES, 1994; DORDICK, 1989; AIRES-BARROS, 2002.

As atividades catalíticas das enzimas podem ser menores em meio não aquoso. Para aumentar a atividade enzimática no sistema orgânico algumas estratégias têm sido empregadas, tais como: a criação de um sistema homogêneo através da solubilização da enzima no solvente orgânico utilizando sistemas de micelas reversas ou surfactantes e o processo de imobilização de enzimas (PERSSON *et al.*, 2001; PEREIRA, 2003).

A imobilização favorece a estabilidade da enzima, em função das interações físicas e químicas entre o suporte e as moléculas de enzima. Além disso, a imobilização favorece a dispersão homogênea da enzima no meio, fator importante para condução de reações enzimáticas (VILLENEUVE *et al.*, 2000; DALLA-VECCHIA *et al.*, 2004; GOMES *et al.*, 2006).

A utilização de enzima imobilizada oferece inúmeras vantagens em processos industriais e tem sido muito usada por facilitar o desenvolvimento de processos em escala comercial (GOMES *et al.*, 2006). As principais vantagens são: a facilidade de

recuperação do biocatalisador, a facilidade de separação dos produtos e os processos podem ser operados continuamente (VILLENEUVE *et al.*, 2000).

GOMES, *et al.* (2006) estudaram a atividade enzimática das lipases nas formas livre e imobilizada em termos de pH, temperatura e concentração do substrato, pelo método de hidrólise do azeite de oliva. Foram observadas modificações no pH ótimo da enzima imobilizada para um pH básico (8,0) e para um valor mais elevado de temperatura (40 °C) quando comparadas com a enzima na sua forma livre (pH =7,0 a 37 °C). Os testes de estabilidade térmica revelaram que o derivado imobilizado apresentou maior estabilidade térmica que a lipase livre. Enquanto a lipase livre foi rapidamente desativada sob temperaturas superiores a 45 °C, a lipase imobilizada apresentou uma inativação térmica bem mais lenta nessas temperaturas.

- *Influência da água*

A quantidade de água é muito importante quando o biocatalisador é utilizado em meio orgânico. Para que ocorra a solvatação da enzima ou dos produtos e subprodutos, é necessário que o meio apresente uma quantidade mínima de água, que por sua vez, depende do tipo de solvente e das características do suporte utilizado. Essas pequenas quantidades de água mantêm a enzima na sua conformação tridimensional ativa, mesmo quando esta ligada covalentemente a um suporte. A água contribui para a integridade estrutural, polaridade do sítio ativo e estabilidade da proteína, e pode também limitar a solubilidade de substratos hidrofóbicos em torno da enzima (DALLA-VECCHIA *et al.*, 2004).

A água presente no meio orgânico pode estar dissolvida no solvente, ligada à enzima ou ao suporte da enzima imobilizada. De acordo com a literatura, não tem sido possível obter a expressão da atividade catalítica enzimática utilizando solventes totalmente anidros, com isso, fica evidente a necessidade da presença de alguma quantidade de água para que a catálise ocorra (ILLANES,1994). A quantidade de água necessária para que a atividade enzimática seja máxima vai depender do tipo de enzima, do suporte onde ela está imobilizada e do tipo de solvente orgânico utilizado (PAÉZ *et al.*, 2003).

Nas reações de esterificação a formação de água pode inibir a atividade catalítica da enzima. LIMA *et al.* (1995) investigaram o efeito da reutilização

sucessiva da enzima e da quantidade de água na esterificação de ácido láurico e geraniol. Os experimentos foram realizados utilizando como biocatalisador a lipase imobilizada de *Mucor miehei* e razão molar estequiométrica dos reagentes. Após três bateladas consecutivas, a conversão diminuiu de 92% para 60% após 45 minutos de reação. Segundo os autores, a conversão diminuiu com o número de bateladas devido à perda de atividade catalítica causada pelo acúmulo de água sobre o suporte da enzima. O efeito do acúmulo de água foi confirmado quando a enzima recuperou sua atividade catalítica após a secagem até a sua quantidade de água inicial.

- *Influência do solvente orgânico*

A natureza do solvente é um outro fator importante que influencia a catálise enzimática nos sistemas não aquosos, devido à interferência direta ou indireta na atividade, estabilidade e especificidade da enzima (AIRES-BARROS, 2002). Um solvente pode afetar a catálise enzimática por remover a camada de água da enzima e por interagir com o substrato e produtos da reação (ILLANES, 1994).

No primeiro caso, o solvente orgânico pode interagir diretamente com a água essencial que circunda a enzima. Os solventes menos nocivos às enzimas são os mais hidrofóbicos, por não interagirem significativamente com a água necessária à enzima. Solventes hidrofílicos tendem a retirar a água essencial da camada protéica, alterando a conformação nativa da proteína através do rompimento das interações hidrofóbicas, levando à perda da atividade enzimática. As enzimas, quando em suspensão em solventes hidrofóbicos, requerem substancialmente uma menor quantidade de água para manutenção de sua atividade em comparação às enzimas suspensas em solventes hidrofílicos (AIRES-BARROS, 2002; ILLANES, 1994; ARIELA, *et al.*, 2005). A extração da água de uma enzima por um solvente tem sido relacionada com a polaridade do solvente e em menor extensão com a hidrofobicidade do solvente (KOSKINEN & KLIBANOV, 1996). O grau de hidrofobicidade de um solvente pode ser determinado pelo parâmetro de $\log P_{o/w}$, definido como coeficiente de partição do solvente num sistema padrão n-octanol/água. De acordo com a literatura, existe uma tendência generalizada para a relação entre a atividade catalítica e a hidrofobicidade do solvente. Em geral, solvente com $\log P_{o/w}$ superiores a 4 são considerados biocompatíveis. Desta forma,

geralmente os solventes apolares e de maior hidrofobicidade (que não apresentam afinidade com água) são os que apresentam uma menor capacidade de remover a camada de água essencial às enzimas e provavelmente causam menor desativação (AIRES-BARROS, 2002; VIEIRA, 2005).

No segundo caso, a interação do solvente orgânico com os substratos e produtos da reação altera suas concentrações na camada aquosa ao redor da enzima fazendo com que os substratos não penetrem na camada aquosa para que a reação ocorra e os produtos não se desloquem para o meio reacional afetando a catálise enzimática.

- Parâmetros que afetam a reação de esterificação catalisada por lipase

- *Razão molar dos reagentes*

A reação de esterificação entre um ácido graxo e um álcool é reversível. Para que o deslocamento do equilíbrio da reação ocorra no sentido da formação do éster, um dos substratos (ácido graxo ou álcool) deve estar em excesso. No entanto, para a síntese de ésteres em larga escala é preferível remover o produto à medida que é formado, o que permite o uso de concentrações equimolares ou aproximadamente equimolares de substrato, simplificando as etapas de recuperação e purificação do produto (BLOOMER *et al.*, 1992).

VIEIRA *et al.* (2006) investigaram a influência da razão molar na esterificação de ácido palmítico com etanol, utilizando lipase imobilizada Lipozyme RM-IM a 3% (m/m) a 70 °C. As razões molares ácido/álcool empregadas foram: 0,16; 0,5; 1,0 e 1,5. Os maiores valores de conversões e de taxa inicial de reação, foram obtidos quando os reagentes estavam presentes em quantidades equimolares. De acordo com os resultados, ambos os reagentes em excesso inibem a enzima, sendo o etanol o substrato que mais inibiu a Lipozyme RM-IM. Segundo os autores, é provável que esse efeito seja causado pela capacidade do etanol, que é um solvente polar, em afetar as interações água-enzima, alterando a camada essencial de água que estabiliza a enzima.

ZAIDI *et al.* (2002) investigaram a influência na razão molar dos reagentes sobre a taxa de reação durante a esterificação de ácido butanóico e ácido oléico (ácido cis-9-octadecenóico) com n-butanol e cis-9-octadecenol-1, em hexano,

catalisada pela lipase de *Candida rugosa* imobilizada. Os resultados indicaram que maiores taxas iniciais de reação ocorreram quando os substratos (ácido graxo e álcool) estavam presentes em quantidades equimolares (0,05 mol/L), enquanto que um excesso de qualquer um dos substratos resultava numa perda da atividade catalítica da lipase.

GARCIA *et al.* (1999a) investigaram a influência da razão molar álcool/ácido graxo na esterificação de ácido palmítico com isopropanol utilizando 5% (m/m) de lipase imobilizada de *Candida antarctica* a 65 °C. Para concentrações de álcool maiores que 0,4 mol/L, a taxa de reação aumentou com o aumento da concentração de álcool isopropílico para qualquer valor de concentração de ácido palmítico. No entanto, abaixo de 0,4 mol/L, ocorreu uma queda significativa na taxa de reação para elevadas razões molares de ácido palmítico/isopropanol (7/1 e 10/1). Este comportamento indicou a presença de efeito de inibição pelo ácido palmítico em longos tempos de reação. Um comportamento similar foi observado quando o álcool isopropílico estava em excesso, indicando que também ocorria inibição devido à presença de isopropanol.

Resultados semelhantes foram obtidos na esterificação de ácido oléico com álcool etílico utilizando 5% (m/m) de lipase imobilizada *Candida antarctica* a 75 °C e pressão de 60 mmHg (GARCIA *et al.*, 2000).

SILVA *et al.* (2006) estudaram a influência da razão molar dos reagentes na esterificação de ácido palmítico sobre a conversão e a taxa inicial de reação utilizando diferentes álcoois (metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e álcool amílico). O catalisador empregado foi a lipase comercial Lipozyme RM-IM (3% m/m) e as razões molares ácido palmítico/etanol de 0,16; 0,50; 1,0; 1,5 e 1,84 a 70 °C. Os melhores resultados de conversão após 2 horas de reação foram obtidos com o álcool amílico (95%), com a razão molar dos reagentes de 0,16. Para o propanol (67%) e o butanol (77%), a maior conversão foi obtida quando o álcool estava em excesso com a razão molar ácido palmítico/álcool igual a 0,50. Enquanto que, para metanol (39%) e etanol (50%) as maiores conversões foram alcançadas na razão molar estequiométrica dos reagentes, provavelmente, devido à desativação da enzima pelos álcoois de menor cadeia (metanol e etanol). Estes álcoois altamente hidrofílicos e polares, são capazes de solubilizar e de remover a camada de água essencial que envolve as enzimas, o que pode causar a perda da atividade catalítica da lipase.

AGUIEIRAS *et al.* (2007) estudaram o efeito da razão molar ácido graxo/álcool para as reações entre os ácidos palmítico e oléico e etanol e n-butanol empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM. As razões ácido graxo/álcool estudadas foram 2; 1; 0,50; 0,20; 0,14 e 0,10. As sínteses foram conduzidas a 40 °C e 70 °C para as reações com ácido oléico e ácido palmítico, respectivamente. Os maiores rendimentos nas reações com ácido oléico foram obtidos para as maiores concentrações de álcoois testados, obtendo 80% para o etanol e 90% para o n-butanol de rendimento. No entanto, a alta concentração de substâncias hidrofílicas, neste caso o etanol, provocou queda nas taxas iniciais de reação. As maiores taxas iniciais foram obtidas na razão estequiométrica dos reagentes. Quanto aos resultados obtidos com ácido palmítico, os menores valores de rendimento e de taxa inicial de reação estão diretamente relacionados ao excesso de etanol utilizado. O maior rendimento (60%) utilizando etanol foi obtido na razão molar ácido graxo/álcool de 0,5 e para o n-butanol (97%) na razão molar ácido graxo/álcool de 0,20. As sínteses com butanol apresentaram maiores rendimentos que aquelas empregando etanol, para ambos os ácidos graxos. Tal fato sugere inibição da enzima pela substância mais hidrofílica.

DIAS *et al.* (2006) também estudaram a razão molar dos reagentes na síntese de oleato de butila utilizando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM a 45 °C. As razões molares ácido graxo/butanol estudadas foram 0,54, 0,66, 1,0, 2,0, 6,0. Os resultados mostraram um aumento da conversão na síntese de ésteres com o excesso de butanol. O melhor rendimento (95%) foi obtido na razão molar (ácido graxo/butanol) de 0,66 após 2,5 horas de reação.

WANG *et al.*, (2007) investigaram a influência da razão molar na esterificação de ácido oléico, contido no óleo residual constituído de 80% de ácidos graxos livres, com isopropanol, empregando ultra-som. O catalisador utilizado foi a lipase imobilizada Novozym 435 (8,0% m/m) e as razões molares (ácido oléico/isopropanol) 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 a 45 °C, após 2 horas de reação. De acordo com os resultados a velocidade da reação aumento com a diminuição da razão molar ácido/álcool. Quando a razão molar diminuiu de 1:3 para 1:4 a velocidade da reação decresceu devido a desativação da lípase provocada pelo excesso de propanol. A maior conversão obtida foi de 94,86% na razão molar ácido graxo/álcool de 1:3.

TRUBIANO *et al.* (2007) investigaram o efeito da razão molar na esterificação de ácido oléico com etanol catalisada pela lipase comercial imobilizada de *Candida*

antarctica (Novozym 435) em meio sem solvente. De acordo com os resultados, o excesso de álcool no meio reacional fez a reação progredir mais lentamente e a conversão obtida no equilíbrio de reação foi maior. A maior taxa de reação foi obtida empregando-se a razão molar (etanol/ácido oléico) igual a 0,8. Os autores atribuíram o fato da redução na taxa de reação empregando-se excesso de álcool a desnaturação da enzima causada pelo substrato polar. O álcool interage com a camada de água que reveste a enzima causando modificações estruturais na proteína e inibição enzimática. Por outro lado, o fenômeno de inibição pode ocorrer devido a formação de complexos binários entre a enzima livre e o álcool (ou éster) bem como pela formação de complexos ternários entre o ácido graxo ou éster e o complexo enzima-ácido.

– *Concentração de enzima*

GARCIA *et al.* (1999a) estudaram a influência da concentração de enzima (3 e 7% m/m) sobre a conversão na esterificação de ácido palmítico com isopropanol, catalisada pela lipase imobilizada de *Candida antarctica* a 70 °C, e empregando razão estequiométrica dos reagentes. Os resultados obtidos mostraram que a conversão aumentou com o aumento da concentração de enzima, como esperado. Um aumento médio de 10% na conversão foi obtido quando a concentração da enzima foi aumentada em 2%. Na reação de esterificação de ácido oléico com álcool cetílico a 75 °C e pressão de 60 mmHg, ocorreu um aumento de 7% na conversão quando a concentração da enzima foi aumentada em 2%.

YADAV e DEVI (2004) investigaram o efeito da concentração de enzima sobre a conversão, na esterificação entre ácido butanóico (A) e álcool tetrahydrofurfurílico (THFA), em heptano, utilizando lipase imobilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435), empregando razão estequiométrica dos substratos (0,06 mol), a 30 °C, com velocidade de agitação de 350 rpm. As quantidades de enzimas adicionadas ao meio reacional foram 75, 100, 200, 300 e 500 mg. Segundo os autores, para concentrações de enzima maiores que 300 mg não ocorreu um aumento da conversão porque a concentração de enzima estava elevada em relação à concentração de substrato. Além disso, o decréscimo da conversão pode ser devido à água formada durante a reação de esterificação, já que altas quantidades de água favorecem a reação reversa (hidrólise).

SILVA *et al.* (2006) estudaram a influência da concentração de enzima na reação entre ácido palmítico e etanol, catalisada pela lipase imobilizada Lipozyme RM-IM a 70 °C, com razão estequiométrica dos reagentes. As concentrações de enzima testadas foram 0,5%, 1,5%, 3,0%, 4,5% e 5,5% (m/m). As maiores conversões após 2 horas de reação foram obtidas com concentrações enzimáticas entre 3,0 e 5,5% (m/m). Concentrações de enzima acima de 3% (m/m) não apresentaram um aumento proporcional na conversão. O mesmo comportamento foi observado para a taxa inicial de reação. Segundo os autores, 3% (m/m) de enzima foi suficiente para saturar o sistema reacional nas condições testadas.

AGUIEIRAS *et al.* (2007) investigaram a influência da concentração de Lipozyme RM-IM na síntese de ésteres monoalquílicos a partir de ácido oléico e palmítico com etanol e n-butanol. As concentrações do catalisador empregadas foram 1,5%, 3%, 5%, 7% e 9% (m/m). Os resultados mostraram que o emprego de mais de 3% (m/m) de catalisador não resultou em alterações significativas no rendimento final para ambos os ácidos utilizados, indicando ter havido saturação do catalisador. Resultados similares foram obtidos por DIAS *et al.* (2006) na síntese de oleato de butila.

WANG *et al.* (2007) estudaram a influência da concentração de enzima (2 a 10% m/m) sobre a conversão na esterificação de ácido oléico, contido no óleo residual constituído de 80% de ácidos graxos livres, com isopropanol, catalisada pela lipase imobilizada de Novozym 435, empregando ultra-som a 45 °C, na razão estequiométrica dos reagentes. Os resultados obtidos mostraram que a conversão de ácido oléico aumentou com o aumento da concentração da enzima. No entanto, quando a concentração de enzima aumentou de 8 para 10% (m/m), não ocorreu um aumento significativo na conversão. Segundo os autores, 8% (m/m) de enzima foi suficiente para saturar o sistema reacional nas condições testadas.

– *Temperatura*

A temperatura é um parâmetro importante a ser investigado na esterificação entre ácido graxo e álcool catalisada por lipase, devido à possibilidade de desnaturação da enzima.

Além disso, a presença de substâncias hidrofílicas, tais como etanol, tende a desativar as enzimas, diminuindo sua estabilidade térmica (ILLANES, 1994). ZAIDI

et al. (1995) investigaram o efeito da temperatura sobre a taxa de esterificação entre ácido láurico e n-butanol, em hexano, catalisada pela lipase de *Candida cylindracea*. Os substratos estavam presentes em quantidades estequiométricas (0,1 mol/L) e as temperaturas empregadas foram: 25, 35, 45 e 60 °C. A maior taxa inicial de reação foi obtida na temperatura em torno de 40 °C. Resultados similares foram obtidos por ZAIDI *et al.* (2002) na esterificação de ácido butanóico e ácido oléico com n-butanol e cis-9-octadecenol-1, em hexano, catalisada pela lipase de *Candida rugosa*.

A influência da temperatura nas reações de esterificação entre ácido palmítico e etanol utilizando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM foi estudada por VIEIRA *et al.* (2005). De acordo com os resultados, a taxa inicial das reações empregando um excesso de etanol (razão molar ácido/álcool de 0,5) diminuiu mesmo com um pequeno aumento de temperatura, de 65 °C para 73 °C. Resultados similares foram observados nas reações de esterificação entre ácido palmítico e etanol empregando razão molar estequiométrica dos reagentes, 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM. Observou-se que a conversão da reação aumentou com o aumento da temperatura até 70 °C. A partir desta temperatura, a conversão diminuiu devido à desnaturação térmica da enzima (SILVA *et al.*, 2006).

A utilização de álcoois menos hidrofílicos exerce um menor efeito desnaturante sobre enzima e conseqüentemente favorece a sua estabilidade térmica. GARCIA *et al.* (1999a) investigaram a influência da temperatura sobre a conversão na esterificação entre ácido palmítico e isopropanol, empregando 5% (m/m) de lipase de *Candida antarctica*, imobilizada em resina acrílica macroporosa (Novozym 435), e razão molar estequiométrica dos reagentes. As temperaturas estudadas foram 65, 70 e 75 °C. A menor temperatura foi 65 °C devido ao elevado ponto de fusão do ácido palmítico ($\approx 63^{\circ}\text{C}$ à pressão atmosférica). A maior temperatura foi 75 °C para evitar a desnaturação da lipase e a volatilização do isopropanol, cujo ponto de ebulição é cerca de 82,5 °C. Os resultados obtidos mostraram que a conversão aumentou com o aumento da temperatura. Após 2 horas, um aumento de cerca de 8% na conversão foi observado quando a temperatura aumentou de 65 para 70 °C, enquanto que, o aumento da temperatura de 70 para 75 °C resultou no aumento de 14% na conversão.

HABULIN *et al.* (1996) investigaram a influência da temperatura sobre a conversão de equilíbrio e a taxa inicial de reação na esterificação de ácido oléico com vários álcoois, catalisada pela lipase imobilizada de *Mucor miehei* (Lipozyme)

num sistema livre de solvente, empregando razão molar estequiométrica dos reagentes. A faixa de temperaturas variou de 20 a 80 °C. Os álcoois utilizados foram: propanol-1, butanol-1, hexanol-1, octanol-1, decanol-1, tetradecanol-1, hexadecanol-1 e cis-9-octadecanol-1. O efeito das limitações difusionais em baixas temperaturas foi maior para o álcool de maior peso molecular (cis-9-octadecanol-1). As taxas iniciais de reação foram determinadas, sendo que o maior valor foi encontrado na temperatura de 50 °C para todos os álcoois.

AGUIEIRAS *et al.* (2007) avaliaram os efeitos da temperatura durante o tempo de reação, nas sínteses de ésteres monoalquílicos a partir de ácido oléico e ácido palmítico empregando etanol e n-butanol. As reações foram conduzidas na razão estequiométrica dos reagentes e 3% m/m de Lipozyme. As reações com ácido oléico foram conduzidas na faixa de 30 °C a 70 °C. Para a síntese de palmitato de etila e butila, a faixa de temperaturas estudada foi 65 °C a 75 °C, limitada pelo ponto de fusão do ácido palmítico (63 °C) e ponto de ebulição do etanol (78 °C). Na síntese de oleato de butila os melhores resultados foram obtidos a 50 °C (83,6%). As menores temperaturas (30 e 40 °C) acarretaram em baixas taxas iniciais de reação. Nas reações onde foi empregado o etanol, o maior rendimento foi obtido a 40 °C (78%). Acima de 60 °C ocorreu uma queda no rendimento final para ambos os álcoois testados. Esses resultados podem ser explicados pela desativação térmica da enzima em altas temperaturas e longos tempos de reação. As sínteses de palmitato de etila e de butila demonstraram que um aumento na temperatura não favoreceu a formação de ésteres para tempos de reação de 2 horas.

FORESTI e FERREIRA (2005) também investigaram os efeitos da temperatura na esterificação de ácido oléico com etanol, empregando lipase imobilizada de *Candida antarctica B*. As temperaturas estudadas foram 35, 45, 65 e 75 °C. De acordo com os resultados, a conversão de ácido graxo aumentou com o aumento de temperatura de 35 °C a 45 °C. Acima de 45 °C, a conversão diminuiu devido à desativação térmica da enzima.

– *Quantidade de água*

Nas reações de esterificação, a formação de ésteres é acompanhada pela formação de água. O controle da água no meio reacional é um importante fator no equilíbrio entre a reação direta (hidrólise) e a reação reversa (síntese). Desta forma

os ésteres podem ser produzidos com alto rendimento em meio orgânico com baixa quantidade de água.

Nas reações de esterificação para síntese de biodiesel por via enzimática a água formada durante a reação se agrega na lipase afetando a atividade da enzima e conseqüentemente o rendimento em biodiesel (WANG *et al.*, 2006). A remoção de água produzida durante a reação permite a obtenção de maiores rendimentos. A água pode ser removida através de processos de separação ou de secagem. Adsorventes, como alumina, sílica gel e zeólitas são efetivos na remoção de água de solventes orgânicos.

A adição de peneira molecular tem sido um dos processos mais utilizados para remover a água produzida no sistema reacional (LIMA *et al.*, 1995). O fato que parcialmente explica a superior habilidade de secagem das peneiras moleculares é que elas não podem co-adsorver grandes moléculas de hidrocarbonetos como fazem os adsorventes comuns de sílica e alumina. A adição de peneira molecular não deve desativar a lipase através da remoção da água essencial da enzima (GIACOMETTI *et al.*, 2001).

WANG *et al.* (2006) investigaram o efeito da adição de adsorventes, sílica gel com diferentes tamanhos de poros e peneira molecular de 3 Å, na metanólise do destilado de desodorização de óleo de soja (constituído de 25 – 30% de ácidos graxos livres), utilizando uma combinação de lipases imobilizadas (1% Lipozyme TL IM e 1% Novozym 435) a 40 °C, com razão molar (metanol/DDOS) de 3,9 e terc-butanol como solvente. Os resultados mostraram que a peneira molecular de 3 Å foi mais efetiva na redução de água formada durante a reação, alcançando 97% de rendimento em biodiesel.

HE *et al.* (2002) investigaram a influência do uso dos agentes adsorventes, na remoção de água produzida durante a reação de esterificação de ácido palmítico com 2-etil hexanol catalisada pela lipase imobilizada de *Candida sp.* 99-125 (0,02 g) em éter de petróleo, empregando razão ácido palmítico/2-etil hexanol equimolar a 40 °C. A Tabela 2.4 apresenta o efeito do uso do agente adsorvente sobre a reação de esterificação.

Tabela 2.4 Efeito do uso do adsorvente sílica gel sobre a esterificação entre ácido palmítico e 2-etil hexanol usando lipase imobilizada de *Candida sp.*

| Tempo de adição (h) | Tempo total de reação (h) | Grau de esterificação Com adsorvente (%) | Grau de esterificação sem adsorvente (%) |
|------------------------|------------------------------|---|---|
| 10 ^a | 24 | 90 | 77 |
| 24 ^a | 48 | 91 | 85 |
| 0 ^a | 72 | 88 | 88 |
| 72 ^a | 120 | 92 | 89 |

Fonte: HE *et al.*, 2002.

De acordo com os resultados, a adição de adsorvente na 10^a hora de reação, aumentou o grau de esterificação de 77 para 90%. No entanto, as adições de adsorvente em maiores tempos de reação não acarretaram em aumentos significativos no grau de esterificação, provavelmente devido à taxa de produção de água ser mais rápida do que a taxa de remoção de água pelo adsorvente. A influência do tipo de adsorvente sobre o grau de esterificação também foi investigada. Entre os adsorventes testados (sílica gel, peneira molecular e Sephadex G-25), nas condições reacionais mencionadas anteriormente, a sílica gel foi o melhor adsorvente, já que era facilmente separado do meio reacional junto com a lipase.

LIMA *et al.* (1995) investigaram a influência da água e da adição de peneira molecular na reação de esterificação de ácido láurico com geraniol utilizando lipase imobilizada de *Mucor miehei* na concentração de 0,03 g/mL e razão molar estequiométrica dos reagentes (0,25 M). Foram realizados experimentos empregando, sucessivamente, a mesma amostra de enzima em três bateladas consecutivas. Os resultados obtidos mostraram que a eficácia da enzima caía com o tempo durante os experimentos em batelada. Este efeito poderia ser devido ao acúmulo dos produtos da reação sobre o suporte da enzima. O éster produzido é solúvel no solvente orgânico, porém é pouco solúvel em água. Conseqüentemente, a queda da eficácia da enzima poderia ser atribuída ao acúmulo da água produzida sobre o suporte. Concluiu-se que a inibição pela água foi, predominantemente, um efeito físico, devido ao seu acúmulo sobre o suporte da enzima. Conforme o tamanho da camada de água aumenta, é mais difícil para o substrato alcançar os sítios ativos da enzima devido a sua baixa solubilidade em água. O efeito de

acúmulo da água foi confirmado quando a enzima recuperou sua atividade catalítica após a secagem até sua quantidade de água inicial.

LIMA *et al.* (1995) também investigaram o efeito da adição de peneira molecular no meio reacional para remover a água acumulada no suporte da enzima. Os resultados mostraram que para usos sucessivos da mesma amostra de enzima na razão peneira molecular/enzima de 1:1 (m/m), a tendência era similar á aquela em que uma peneira molecular não era utilizada. A taxa de reação inicial decrescia á medida que o número de bateladas aumentou. No entanto, a redução da taxa inicial e do rendimento nas sucessivas bateladas era menos pronunciada na presença de peneira molecular.

– *Tipo de álcool empregado*

Considerando que a hidrofobicidade dos reagentes afeta a atividade e estabilidade das enzimas, o tipo de álcool empregado na reação de esterificação irá influenciar o rendimento final nas reações biocatalisadas. Álcoois de menor número de átomos de carbono são mais hidrofílicos e podem desnaturar a enzima.

GANDHI *et al.* (1995) investigaram o efeito do tipo de álcool na reação de esterificação de ácido láurico e ácido oléico usando lipase de *Mucor miehei* (Lipozyme TM). Os álcoois utilizados foram n-propanol, n-butanol, álcool isoamílico, n-hexanol, 2-etil hexanol, n-octanol, n-decanol e álcool láurico. Na esterificação catalisada por lipase imobilizada, a mistura reacional era constituída por 0,1 e 0,2 mol de ácido graxo e álcool, respectivamente, e 250 mg de lipase imobilizada. Todos os experimentos foram realizados a 30 °C com velocidade de agitação de 150 rpm. Os resultados obtidos mostraram que a conversão variava com o substrato, o que demonstra a interação de vários parâmetros, como tamanho da molécula, hidrofobicidade e solubilidade do álcool empregado. Para álcoois com número de átomos de carbono maior do que 8, um ligeiro aumento na taxa de reação era observado na reação com o ácido oléico quando comparado com o ácido láurico. Assim, o ácido oléico parecia ser um melhor substrato para Lipozyme. Com n-octanol, baixas conversões foram obtidas na reação de esterificação com os dois ácidos graxos, indicando a baixa afinidade da lipase de *Mucor miehei* por este álcool. A baixa conversão com o álcool láurico foi observada, provavelmente, devido ao grande comprimento da cadeia carbônica, e conseqüentemente, a alta

hidrofobicidade, favorecendo a interação do álcool com o substrato e alterando sua concentração na camada aquosa ao redor da enzima fazendo com que os substratos não penetrem na camada aquosa para que a reação ocorra e os produtos não se desloquem para o meio reacional afetando a catálise enzimática.

A influência do tamanho da cadeia do álcool sobre a taxa de reação e a conversão de equilíbrio foi investigada por HABULIN *et al.* (1996) na esterificação de ácido oléico com vários álcoois, usando lipase imobilizada de *Mucor miehei* (Lipozyme IM) num sistema livre de solvente e na temperatura de 50 °C. Os álcoois utilizados foram propanol-1, butanol-1, hexanol-1, octanol-1, decanol-1, tetradecanol-1, hexadecanol-1 e cis-9-octadecanol-1. As taxas de reação para a esterificação de ácido oléico com propanol-1 foram maiores do que as taxas de reação para a esterificação com álcoois com maior peso molecular. O peso molecular do álcool influenciava as taxas de difusão. A dependência da taxa de reação em relação ao tamanho da cadeia do álcool foi linear para álcoois entre 3 e 10 átomos de carbonos.

2.5.2.2 Catálise química

A aplicação de catalisadores sólidos químicos tem sido relatada na literatura em várias reações de esterificação. Além disso, o uso desses catalisadores apresenta uma série de vantagens, como por exemplo, facilitam a separação dos reagentes por filtração, além de serem menos corrosivos e viabilizam processos contínuos, destacam-se as resinas de troca iônica, H-ZSM-5, zeólita Y, os óxidos sulfatados, a zircônia e os heteropoliácidos suportados. No entanto, sua aplicação em reações de esterificação de ácidos graxos ainda é rara (RAMU *et al.*, 2004; EL-SHARKAWY & AL-SHIHRY, 2004).

Como desvantagens, podemos citar a desativação do catalisador promovida pela água formada durante a reação de esterificação, um exemplo disso, são os catalisadores sólidos ácidos que geralmente não são ativos em água. Além disso, a remoção da água formada requer destilação azeotrópica o que também não é vantajoso. No entanto, alguns catalisadores sólidos têm apresentado resistência a presença de água, como por exemplo, H-ZSM-5, que catalisa a hidrólise de ésteres (OKUHARA *et al.*, 1998).

Alguns sais de heteropoliácidos apresentam elevadas atividades catalíticas em várias reações devido à presença de sítios ácidos fortes superficiais. Os sais

heteropoliácidos são classificados como ácidos de Brønsted fortes e possuem um comportamento similar aos ácidos perclórico e sulfúrico. Um outro fato descoberto é que $H_3PW_{12}O_{40}$ introduzido em uma matriz de sílica catalisa efetivamente reações de esterificação e de hidrólise (IZUMI, 1997; OKUHARA *et al.*, 1998).

VIEIRA (2005) estudou a síntese de palmitato de etila a partir da reação de esterificação entre ácido palmítico e etanol, empregando catalisadores sólidos, tais como: zeólitas HZSM-5, H-mordenita, CBV 760 e CBV 780. A conversão de reação foi avaliada após 2 horas empregando-se razão estequiométrica dos reagentes, 3% (m/m) de catalisador a 100 °C. A maior conversão de ácido graxo (23%) foi obtida utilizando a CBV 780. Uma das justificativas relatadas para esse resultado foi a maior hidrofobicidade da zeólita CBV 780 devido à elevada razão molar SiO_2/Al_2O_3 (80). Essa hidrofobicidade diminuiu a concentração de água no interior dos poros do catalisador e nas vizinhanças dos sítios ácidos, o que permitiu um deslocamento da reação de esterificação no sentido da formação de éster.

FURUTA *et al.* (2006) estudaram a utilização de catalisadores sólidos a base de zircônia na transesterificação de óleo de soja e na esterificação de ácido n-octanóico com metanol. A zircônia foi impregnada com titânio, alumínio e potássio. As reações de transesterificação e de esterificação foram realizadas a 250 °C e 175 - 200 °C, respectivamente em reator de leito fixo. As maiores conversões para ambas às reações foram obtidas com os catalisadores amorfos TiO_2/ZrO_2 e Al_2O_3/ZrO_2 devido ao caráter anfótero. O catalisador K_2O/ZrO_2 apresentou uma boa conversão inicial, mas uma desativação muito rápida causada pela lixiviação do potássio. Nas reações de esterificação foram encontradas aproximadamente, 100 % de conversão para ambas as temperaturas nos experimentos conduzidos com óxido de titânio sulfatado. Este catalisador possui uma maior acidez do que os demais. Os melhores rendimentos para Al_2O_3/ZrO_2 foram de 94% a 175 °C e acima de 99% a 200 °C.

FARIA *et al.* (2003) investigaram a esterificação metílica de ácidos graxos, provenientes de borras ácidas do processo de refino de óleo de palma usando diferentes catalisadores sólidos ácidos. Os catalisadores estudados foram zeólita CBV 760, zircônia sulfatada e zircônia dopada com tungstênio. A maior conversão de ácido graxo (85%) foi obtida utilizando a zeólita CBV 760 após 2 horas de reação. De acordo com a literatura, zircônias sulfatadas ou impregnadas com tungstênio podem apresentar sítios ácidos ou superácidos eventualmente mais fortes do que as

zeólitas trocadas com NH_4^+ e calcinadas. No entanto, a conversão final com os catalisadores a base de zircônia foi muito baixa, sendo inferior a 30%. Segundo os autores, os sítios ácidos da zircônia estavam sofrendo rápida desativação, comprometendo sua utilização.

A catálise heterogênea é muito influenciada pela difusão dos reagentes do meio reacional para os sítios ativos dos catalisadores. Novas peneiras moleculares mesoporosas têm expandindo o potencial das zeólitas. Estes materiais podem tornar-se ácidos através da sinterização com Al tetraédrico e são um intermediário entre a sílica-alumina amorfa e as zeólitas. De fato, semelhante as zeólitas, eles apresentam uma larga faixa de tamanhos de poros variando entre 20 e 100 Å. A sua acidez é mais fraca do que a das zeólitas e se assemelha mais com a acidez das sílicas-aluminas amorfas. Por outro lado, seus poros largos permitem processar moléculas grandes e são de grande interesse em processos como, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento (CORMA, 1997 *apud* VIEIRA, 2005).

DÍAZ *et al.* (2000) compararam a atividade catalítica de catalisadores mesoporosos com mesma concentração de grupos sulfônicos, porém com diferentes tamanhos de poros na esterificação de ácido láurico com glicerol. Os tamanhos dos poros dos catalisadores utilizados variaram de 10 a 14 Å. Os resultados mostraram que quanto menor o tamanho do poro menor a conversão, devido à dificuldade de difusão dos reagentes.

Nas últimas duas décadas, a Union Carbide sintetizou aluminosfosfatos, silicoaluminofosfatos (SAPO) e Me APO (Aluminophosphate molecular sieves) para aplicações na conversão de metanol e olefinas (MTO, *Methanol to Olefines*), visando à produção de etileno e propileno para a indústria química, na presença de SAPO-34 no Processo UOP-Norsk-Hydro (WU, 2004). Além disso, o desenvolvimento de uma série de peneiras moleculares de aluminosilicatos mesoporos pela Móbil Corporation trouxe perspectivas interessantes para a catálise em muitas aplicações industriais (LIEPOLD *et al.*, 1996).

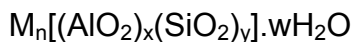
Nesta tese foram estudados os seguintes catalisadores sólidos na síntese de ésteres monoalquílicos: zeólita CBV 780, silicoaluminofosfato (SAPO-34), nióbia e ácido nióbico.

- Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos com uma rede de ânions tridimensional. Essas espécies são constituídas por cadeias de anéis tetraédricos SiO_4 e AlO_4 , ligadas entre si por átomos de oxigênio. As unidades SiO_4 na estrutura são neutras, mas as unidades AlO_4 são carregadas negativamente e em consequência deve ser neutralizada pela presença de cátions.

As zeólitas possuem em sua estrutura grandes canais e cavidades de dimensões moleculares, cujo tamanho, vai depender do número de anéis tetraédricos formados. Estes canais e cavidades da estrutura apresentam moléculas de água adsorvidas assim como moléculas de cátions que neutralizam a carga negativa originada pela presença dos tetraedros de AlO_4^- na estrutura. Alguns cátions típicos encontrados são: cátions de metais alcalinos e de metais terrosos, NH_4^+ , H^+ , tetra-metil-amônio e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres (SILVA, 1993).

A fórmula estrutural das zeólitas pode ser genericamente representada por:



onde:

M = cátion passível de troca;

n = valência do cátion;

(x+y) = número total de tetraedros por cela unitária;

w = número de moléculas de H_2O ;

Os cátions presentes nas zeólitas e as moléculas de água estão localizados na parte interna da estrutura de canais e cavidades, sendo dotados de mobilidade. Deste modo, podem ocorrer trocas iônicas dos cátions e a água pode ser removida reversivelmente por aquecimento, mantendo intacta a estrutura cristalina do catalisador (BARROS, 2007).

As zeólitas apresentam uma estrutura tridimensional de microporos bem definidos podem atuar como canais de reação, cuja atividade e seletividade são aumentadas pela introdução dos sítios ativos. A presença de fortes campos elétricos e propriedades controláveis de adsorção dentro dos poros fazem das zeólitas um

tipo único de catalisador que pode, por si só, ser considerado como um microreator catalítico (CORMA, 2003). Além disso, esse tipo de estrutura microporosa permite a transferência de massa entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, nos quais só podem entrar ou sair moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o que varia de acordo com o tipo de zeólita (GIANNETTO, 1990; SILVA, 1993; LUZ, 1995).

Este tipo de seletividade é denominado de seletividade de forma ou seletividade geométrica e é muito utilizada em inúmeros processos industriais de refino e petroquímica, por favorecer a formação do produto de interesse, evitando reações paralelas indesejáveis (BARROS, 2007).

As zeólitas apresentam algumas propriedades, que as tornam muito eficientes na catálise e, por isso, são amplamente aplicadas em processos industriais (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 Propriedades apresentadas pelas zeólitas.

| Propriedades |
|--|
| Alta área superficial |
| Dimensões de poros moleculares |
| Alta capacidade de adsorção |
| Particionamento de reagentes/produtos |
| Habilidade em controlar o número e a força dos sítios ácidos |
| Possibilidade de pré-ativação de moléculas dentro dos poros por campos elétricos fortes e confinamento molecular |

Fonte: CORMA, 1997 *apud* VIERA, 2005; CORMA, 2003.

De uma maneira geral, as zeólitas apresentam uma larga variedade de aplicações e dentre elas pode-se destacar: o uso como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação, como trocadores iônicos, como suporte de catalisadores nos processos industriais de refino, entre outras (ARROYO, 1996). Além disso, elas são também utilizadas como catalisadores ativos em uma variedade de reações, incluindo a síntese de compostos orgânicos e produtos de química fina (HU *et al.*, 2002).

As dimensões e as formas dos poros e das aberturas das zeólitas são importantes características para determinação da estabilidade, da atividade e da seletividade da zeólita empregada na reação química.

De acordo com o diâmetro dos poros, as zeólitas podem ser classificadas como: poros pequenos, médios, grandes ou muito grandes (Tabela 2.6). As peneiras moleculares com tamanho de poro maior que 20 Å, formadas de paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Tabela 2.6 Classificação das zeólitas segundo o tamanho de poros.

| Tamanho do poro | Diâmetro do poro (Å) | Exemplos |
|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| Mesoporoso | 15 – 20 | MCM – 41 |
| Muito grande | $d > 9$ | Cloverita |
| Grande | $6 < d < 9$ | Y, β , Ω , mordenita |
| Médio | $5 < d < 6$ | ZSM-5, ZSM-11 |
| Pequeno | $3 < d < 5$ | Erionita, A |

Fonte: GIANETO, 1990; ZONES & DAVIS, 1996; LUNA & SCHUCHARDT, 2001.

Os óxidos e as zeólitas possuem sítios ácidos em sua superfície e/ou em seus poros. A acidez é uma propriedade que tem sido explorada em diversas reações orgânicas de química fina. O aumento da acidez dos óxidos pode ser realizado por tratamento com íons sulfato enquanto que o aumento na acidez da zeólita se deve ao aumento do número e da força dos sítios ácidos (KURIAKOSE & NAGARAJU, 2004).

Os sítios ácidos de Brønsted são gerados sobre as superfícies das zeólitas quando Si^{4+} é isomorficamente substituído por um cátion metálico trivalente, como por exemplo, Al^{3+} . Esta substituição gera uma carga negativa na estrutura que pode ser compensada por um próton (CORMA, 2003). O número total de sítios ácidos é controlado pelo número total de íons alumínio presente na estrutura da zeólita. Ao mesmo tempo, a força ácida da zeólita depende da densidade de sítios ativos e, conseqüentemente, também depende da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CORMA, 1997 *apud* VIEIRA, 2005). Desta forma, quanto maior a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor a densidade de sítios ácidos, aumentando a probabilidade de um sítio tornar-se mais isolado, e conseqüentemente maior será a força ácida desse sítio.

A resistência da estrutura da zeólita a temperaturas elevadas aumenta ao diminuir-se a quantidade de alumínio intra-reticular, ou seja, aumentando a razão molar Si/Al na estrutura. Para tanto, é necessário remover parte dos átomos de Al da rede cristalina, sem afetar de forma significativa o grau de cristalinidade do sólido, o

que, é efetuado utilizando o processo de desaluminização. O alumínio extraído não é substituído por átomos de silício extra rede e sim, por átomos de silício que podem ser provenientes de um processo de recristalização simultâneo a desaluminização, ou pela sílica superficial. O alumínio extraído, se não é removido em forma gasosa, se deposita no interior dos poros zeolíticos podendo migrar para a superfície externa ou formar agregados de óxido/ hidróxidos de alumínio, bloqueando parcialmente os canais da zeólita (ARROYO, 1996).

As zeólitas existentes são diferenciadas entre si pela composição química e topologia de sua estrutura tridimensional (FERNANDES, 1996). As principais zeólitas de maior aplicação industrial são: Mordernita, Y, X, Beta.

– Zeólita Y

As zeólitas Y são similares sintéticos das faujasitas – zeólitas de ocorrência natural. Elas possuem simetria cúbica e apresentam 192 tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) por cela unitária. Sua cela unitária é caracterizada por oito octaedros truncados, também denominados de sodalitas ou cavidades β , conectados através de 16 prismas hexagonais pela união das faces hexagonais destes octaedros, dando origem a uma grande cavidade com diâmetro de aproximadamente 13 Å, denominada de cavidade α (PEREIRA, 2003).

A união das cavidades α e β forma a estrutura final da zeólita Y, formando um sistema de canais interconectados, ou seja: um sistema formado pela união das supercavidades α , ao qual se ingressa por aberturas de 7,8 Å, e um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalíticas e supercavidades α de aberturas de 2,2 Å (GIANNETTO, 1990). A estrutura da zeólita Y está ilustrada na Figura 2.4.

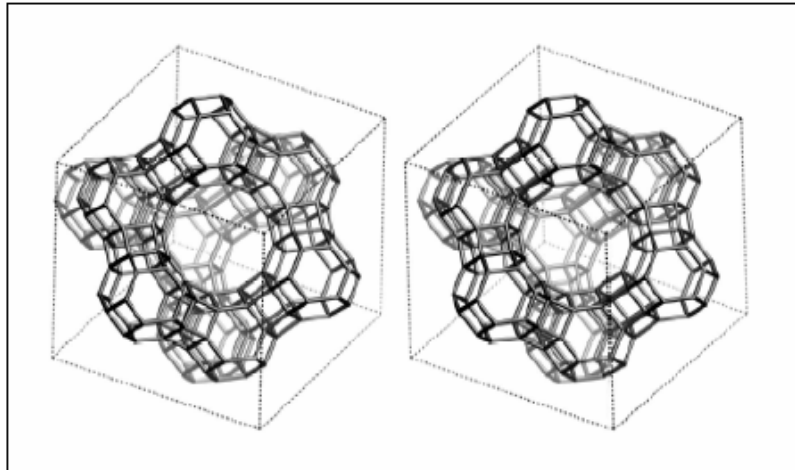


Figura 2.4 Estrutura da zeólita Y.
 Fonte: www.iza-structure.org/databases

- Silico-aluminofosfato

O silico-aluminofosfato (SAPO-34) apresenta uma estrutura análoga as zeólita formadas também por tetraedros de átomos. As dimensões dos poros e cavidades destes materiais restringem, como no caso das zeólitas, o acesso e a circulação de moléculas maiores no interior da estrutura porosa. Deste modo, pertencem também as classes das peneiras moleculares, que incluem assim não apenas as zeólitas, como também materiais com estruturas semelhantes a elas, algumas vezes chamadas zeolitóides, tais como AIPO, SAPO, etc.

Os silico-aluminofosfatos são gerados com a incorporação de átomos de Si na estrutura dos AlPO_4 , em substituição ao átomo de fósforo ou a um par de átomos de alumínio e fósforo. Os AIPOs são óxidos de alumínio e fosfato com estruturas semelhantes a das zeólitas de carga neutra, e, conseqüentemente, não possuem capacidade de realizar troca-iônica. As SAPO-34 apresentam uma estrutura porosa formada por cavidades do tipo ratoeira, com dimensões de 11,0 x 6,5 Å e aberturas estreitas (diâmetro de 4,3 Å).

- Nióbia (óxido de nióbia)

A nióbia é utilizada geralmente como reforço na atividade catalítica ou como suporte aumentando a atividade catalítica e prolongando a vida dos catalisadores quando adicionada em pequenas quantidades. Além disso, óxido de nióbio exibe um

acentuado efeito como suportes de metal e metal óxido de catalisadores. Uma mistura contendo nióbio e óxido de nióbio, junto com outros óxidos, também mostra o referido efeito (TANABE, 2003).

De uma maneira geral, óxido de nióbio e os óxidos mistos incluindo Nb_2O_5 - SiO_2 , Nb_2O_5 - Al_2O_3 , Nb - zeólita, mesoporosos Nb - MCM - 41, Nb - camada compostos e etc., apresentam propriedades redox, ácidas e / ou fotossensibilidade, que produzem interessante comportamento catalítico (TANABE, 2003).

O óxido de nióbio, assim como outros catalisadores, são previamente calcinados para remoção da água e de outras impurezas. Segundo a literatura, o óxido de nióbio calcinado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ é um isopoliácido com estrutura química igual a $\text{H}_8\text{NbO}_{19}$. Essa estrutura é modificada de $\text{H}_2\text{NbO}_{16}$ para Nb_5O_{15} em temperaturas de calcinação entre 300 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$, a nióbia é superficialmente desidratada e sua acidez deve-se, praticamente, apenas à presença de ácidos de Lewis.

- Ácido nióbico

Os ácidos nióbicos são pentóxidos hidratados e são obtidos como um precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada, quando os complexos solúveis do metal são hidrolisados ou quando a solução de nióbia é acidificada. O ácido nióbico é um óxido polimérico insolúvel e pode ser que esta polimerização ocorra através da eliminação intermolecular da água entre unidades tais como: $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ou $\text{Nb}(\text{OH})_3$ (NOWAK & ZIOLEK, 1999; JEHNG & WACHS, 1990).

O óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que é usualmente chamado ácido nióbico, apresenta propriedades fortemente ácidas sobre sua superfície, sendo portanto, utilizado como catalisador sólido ácido. Em particular, ácidos nióbicos contendo grande quantidade de água exibem alta performance catalítica nas reações de catálise ácida em que moléculas de água participam ou são liberadas (TANABE, 2003). Isso ocorre porque os sítios ativos do ácido nióbico na verdade são oriundos de moléculas de água que geram hidroxilas e íons H^+ na superfície (MONTEIRO, 2005).

MONTEIRO *et al.* (2005) estudaram o uso de ácido nióbico na síntese de biodiesel a partir da esterificação da borra ácida de óleo de palma com metanol e

etanol. Os resultados mostraram que nas mesmas condições experimentais, a produção de ésteres etílicos foi inferior a de ésteres metílicos. Segundo os autores, os sítios ativos do ácido nióbio, por serem oriundos de moléculas de água que geram hidroxilas e íons de H^+ na superfície, parecem ser atacados e removidos pelo etanol, perdendo sua força inerente ao balanço de carga na superfície do óxido de nióbio.

O ácido nióbio apresenta em sua superfície sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Os sítios ácidos de Lewis aumentam com o aumento da temperatura de pré-tratamento acima de 500 °C, e já os sítios ácidos de Brønsted são mais abundantes a 100 °C e diminuem em altas temperaturas (NOWAK & ZIOLEK, 1999).

É importante lembrar que o ácido nióbio possui alta acidez ($H_o \leq -5,6$) se calcinado a temperaturas até 300 °C e que a sua superfície torna-se praticamente neutra se tratado a 500 °C devido à eliminação de grupos OH e à perda da capacidade de absorção de água (TANABE, 1984 *apud* CARVALHO *et al.*, 2007).

- Parâmetros que afetam a esterificação catalisada por sólidos ácidos

– *Razão molar dos reagentes*

RODRIGUES (2005) estudou o efeito da razão molar borra ácida/metanol de 1:3 para 1:2, nas reações de esterificação utilizando 2% (m/m) de óxido de nióbio a 130 °C durante 1 hora de reação. A conversão caiu bruscamente, uma queda superior a 80%, com o aumento da razão molar borra ácida /metanol.

JUAN *et al.* (2007) investigaram o efeito da razão molar ácido oléico/n-butanol nas reações de esterificação utilizando 5% (m/m) de sulfato de zircônio em suporte de sílica a 120 °C. As razões molares ácido oléico/n-butanol estudadas foram 1:1; 1:1,2; 1:1,4; 1:1,8, e 1:2,6. De acordo com os resultados, a conversão de ácido oléico aumentou com o aumento da quantidade de n-butanol. Os autores obtiveram cerca de 95% conversão empregando as razões molares de 1:1,2 e 1:1,4. No entanto, o emprego de maiores quantidades de álcool (razões 1:1,8 e 1:2,6) acarretou em redução na conversão final. Segundo os autores, o excesso de n-butanol desloca o equilíbrio, e o aumento da conversão foi atribuída a maior disponibilidade de moléculas de álcool na reação. A diminuição na conversão

observada nas razões 1:1,8 e 1:2,6, foi atribuída a interação dos sítios ativos com moléculas de álcool ao invés de moléculas de ácido.

– *Concentração do catalisador*

RODRIGUES (2005) estudou o efeito da concentração de catalisador nas reações de esterificação utilizando borra ácida de óleo de palma na razão molar 1:3 a 130 °C, em três sistemas: no primeiro foi utilizado zeólita Beta (SAR 40) onde foram avaliadas as concentrações de catalisador de 0,25; 0,5; 1 e 2% (m/m) em relação à massa de borra ácida de óleo de palma. No segundo sistema foi usado óxido de nióbio em duas concentrações, 1 e 2% (m/m) e, finalmente, no terceiro sistema, foi usado ácido polinaftaleno sulfônico também nas concentrações de 1 e 2% (m/m). Em todos os sistemas foi observado que um aumento no percentual do catalisador no meio reacional promoveu um aumento da conversão para os mesmos tempos de reação. Os resultados mostraram que a conversão obtida com 1% (m/m) de catalisador em relação à conversão obtida quando se trabalha com 2% (m/m) foi inferior em 17% para ácido polinaftaleno sulfônico, 35% para óxido de nióbio e em 14% para a zeólita beta, demonstrando que neste estudo a quantidade ótima de catalisador deve ser igual ou superior a 2%.

RAMU *et al.* (2004) estudaram o efeito da concentração de catalisador empregando o catalisador WO_3/ZrO_2 na reação de esterificação de ácido palmítico com metanol. Os autores observaram um aumento significativo da conversão ao variarem a concentração de catalisador de 30% para 50% (m/m). No entanto, uma maior aumento de concentração de catalisador para 75% (m/m) produziu apenas um ligeiro aumento na conversão.

JUAN *et al.* (2007) investigaram o efeito da quantidade de catalisador nas reações de esterificação entre ácido oléico e n-butanol, empregando razão molar 1:1,2 de ácido oléico/n-butanol, utilizando sulfato de zircônio em suporte de sílica a 120 °C. As concentrações de catalisador estudadas foram 1%, 3%, 5% e 7% (m/m). Os resultados mostraram que com o aumento da quantidade de catalisador no meio reacional promoveu um aumento da conversão de ácido oléico. A maior conversão obtida foi de 94,98% utilizando 7% (m/m) de catalisador. Segundo os autores, este resultado é esperado, uma vez que, o aumento da concentração do catalisador aumenta a disponibilidade de sítios ácidos no meio reacional, e com isso favorece a

acessibilidade de maior quantidade de reagente aos sítios ativos do catalisador. No entanto, não houve um aumento significativo da conversão quando a concentração de catalisador aumentou de 5% a 7% (m/m).

– *Temperatura da reação*

FURUTA *et al.* (2004) utilizaram catalisadores sólidos com características superácidas, com tungstênio suportado em zircônia-alumina, óxido de titânio sulfatado e zircônia-alumina sulfatada na esterificação de ácido n-octanóico com metanol a 175 e 200 °C. Os resultados mostraram que o aumento de temperatura elevou a conversão para 100% após 20 horas de reação. A conversão foi praticamente total para ambas as temperaturas empregando-se óxido de titânio sulfatado. Segundo os autores, este resultado se deve ao catalisador óxido de titânio sulfatado apresentar maior acidez e com isso maior desempenho nestas condições.

DÍAZ *et al.* (2000) estudaram o efeito da temperatura na atividade e seletividade na esterificação de ácido láurico com glicerol. Catalisadores mesoporosos constituídos de grupos sulfônicos imobilizados, com poros mais largos, maiores áreas superficiais, e mais hidrofóbicos do que as zeólitas empregadas. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de 100 °C para 120 °C, elevou o rendimento de 60 para 80% após 8 horas de reação.

RODRIGUES (2005) estudou o efeito da temperatura nas reações de esterificação da borra ácida de óleo de palma utilizando 2% (m/m) de óxido de nióbio, razão molar de borra ácida/metanol 1:3. Foram comparadas as conversões em duas temperaturas, 130 e 150 °C. Foi observado que a elevação da temperatura de 20 °C causou um aumento de aproximadamente 13% na conversão, o que é esperado para reações cataliticamente ativas.

– *Quantidade de água*

KAWABATA *et al.* (2003) estudaram a esterificação de ácido láurico com 3-fenil-1-propanol utilizando peneiras moleculares para a remoção da água. Foi obtido um aumento do rendimento de 85 para 95% a 120 °C em 3 horas de reação através do uso de peneira molecular.

MBARAKA *et al.* (2004) observaram a conversão na reação de esterificação de ácido palmítico com metanol, utilizando um catalisador sulfonado e para o controle de água sílica com incorporação de componentes hidrofóbicos (alilas e fenilas). O estudo foi feito com a adição de diferentes quantidades de água no meio reacional (3800 e 1200 ppm) para observar a conversão de ácido palmítico, após 2 horas de reação. Os resultados mostraram que na reação de esterificação com a adição de 1200 ppm de água obteve maior conversão (74%) e que a conversão obtida na reação com adição de 3800 ppm foi de 62%. Estes resultados indicaram que o aumento da quantidade de água provocou a saturação dos grupos hidrofílicos e com isso a redução na conversão de ácido palmítico.

RODRIGUES (2005) investigou o efeito da presença de água no álcool nas reações de esterificação da borra ácida de óleo de palma utilizando óxido de nióbio, na razão molar 1:3 a 130 °C. Os resultados mostraram que embora o pentóxido de nióbio apresente um aumento em sua força ácida em presença de moléculas de água (BATAMACK, 1996), o excesso de água reduziu significativamente a conversão, pois a água em excesso pode interagir com os sítios ativos do nióbio, inibindo-os.

Em reações de esterificação tem como principal desvantagem a possível desativação do catalisador devido à água formada como subproduto.

– *Tipo de álcool*

São vários os tipos de álcool empregados na esterificação de ácidos graxos como, por exemplo, metanol, propanol, butanol, dentre outros. BAHATT *et al.* (2005) estudaram a influência do tipo de álcool no rendimento em éster na reação de esterificação de ácido acético com diferentes isômeros de butanol. O melhor rendimento foi obtido com butanol-1 em seguida isobutanol e por último butanol-2. O cicloexanol foi testado depois na mesma reação e os resultados foram muito próximos do butanol-2.

MONTEIRO *et al.* (2005) estudaram o uso de ácido nióbio na síntese de biodiesel a partir da esterificação da borra ácida de óleo de palma com metanol e etanol. Os resultados mostraram que nas mesmas condições operacionais, a produção de ésteres etílicos é inferior a produção de ésteres metílicos. Segundo os autores, uma possível explicação seria a maior interação com a água apresentada

pelo etanol, interação essa capaz de formar um azeótropo, o que não ocorre entre o metanol e água. Com isso, os sítios ativos do ácido nióbio, por serem oriundos de moléculas de água que geram hidroxilas e íons de H^+ na superfície, parecem ser atacados e removidos pelo etanol, perdendo sua força inerente ao balanço de carga na superfície do óxido de nióbio.

RODRIGUES (2005) investigou o efeito do tamanho da cadeia de álcool empregando metanol e etanol nas reações de esterificação da borra ácida de óleo de palma utilizando óxido de nióbio, na razão molar borra ácida/ álcool igual a 1:3 a 130 °C. De acordo com os resultados, observou-se a queda na conversão nas reações de esterificação utilizando etanol. De acordo com os autores, o etanol por apresentar maior cadeia linear apresenta menor polaridade e com isso reduz a atividade da molécula e a produção de biodiesel.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do presente trabalho foi estudar a síntese de ésteres monoalquílicos (biodiesel) a partir da esterificação do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS), oriundo do processo de refino do óleo de soja, com etanol, empregando lipases comerciais imobilizadas e catalisadores sólidos químicos em meio sem solvente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar os efeitos dos seguintes parâmetros na síntese de ésteres etílicos a partir do DDOS com etanol, utilizando a enzima comercial imobilizada Lipozyme RM-IM: quantidade etanol, forma de adição do etanol, temperatura de reação e concentração da enzima.
- ✓ Investigar a reutilização da enzima imobilizada Lipozyme RM-IM na reação de síntese de ésteres etílicos, tendo em vista a redução de custos do processo.
- ✓ Investigar o tipo de enzima comercial imobilizada (Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435) na reação de esterificação do DDOS com etanol.
- ✓ Investigar a síntese de ésteres etílicos a partir do DDOS com etanol, utilizando catalisadores sólidos químicos (Zeólita CBV-780, SAPO-34, nióbia e ácido nióbio).
- ✓ Investigar o efeito da concentração do catalisador zeólita CBV 780 na síntese de ésteres etílicos a partir da reação de esterificação do DDOS com etanol.
- ✓ Comparar a síntese de ésteres etílicos obtida por via enzimática e por via química.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Para a síntese dos ésteres monoalquílicos (biodiesel) foi utilizado o destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS), cedido pela Piraquê S.A. Etanol P.A., acetona P.A., n-hexano P.A., n-butanol P.A. e hidróxido de sódio, ácido acético (99,7%) foram fornecidos pela VETEC (Rio de Janeiro, Brasil). Ácido oléico (extra puro), solução de Wijs, ciclohexano e a solução do Karl Fischer foram obtidos da Merck (SP, Brasil).

4.1.2 Catalisadores enzimáticos

As enzimas comerciais Lipozyme RM-IM, Lipozyme RM-TL e a Novozym 435, foram gentilmente doadas pela Novozymes Latin Americas LTDA (Araucária, Brasil). A Tabela 4.1 apresenta algumas informações sobre as enzimas utilizadas.

Tabela 4.1 Características dos catalisadores enzimáticos.

| Enzima | Lipozyme RM-IM | Lipozyme RM-TL | Novozym 435 |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Fonte microbiana | <i>Mucor miehei</i> | <i>Thermomyces lanuginosus</i> | <i>Candida antarctica</i> |
| Tipo de Imobilização | Resina macroporosa de troca iônica | Dado não fornecido pelo fabricante | Resina macroporosa de acrílico |
| Tamanho da partícula | 0,2 - 0,6 mm | 0,1 - 3,0 mm | 0,3 - 0,9 mm |

4.1.3 Catalisadores sólidos químicos

Os catalisadores químicos sólidos testados foram: zeólita CBV 780 (Zeolyst), silico-alumino fosfato (SAPO-34) sintetizado na UFRJ, nióbia (Nb_2O_5) e ácido nióbio (CBMM).

4.2 EQUIPAMENTOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Equipamentos utilizados na esterificação entre borra ácida com etanol.

Equipamentos

Aparelho de análise diferencial RIGAKU modelo TAS 100, com acessório TG8110

ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) Micromeritics 2000

Balança analítica digital SARTORIUS BL210S

Banho termostático HAAKE DC10

Bomba de vácuo QUIMIS

Cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP – 3380

Difratômetro de raios X RIGAKU

Espectrômetro RIGAKU, modelo RIX – 3100

Espectrômetro de massas BALZERS, modelo QUADSTAR™ 422 QMS 200

Placa de aquecimento e agitação CORNING PC 420

Titulador automático Mettler DL 25

Titulador Karl Fischer Mettler DL 18

4.3 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Caracterização do DDOS

4.3.1.1 Análise da composição química em ácidos graxos no DDOS por Cromatografia.

Foram realizadas análises cromatográficas em fase gasosa, segundo o Método Oficial AOCS (Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society) Ce 1f-96, para identificar os ácidos graxos presentes no DDOS. Para essas análises foi utilizado um cromatógrafo a gás 6890N com detector tipo ionização de chama (DIC) e coluna capilar SP 2340 (60 m x 0,25 mm). Como padrão de referência, foi utilizada uma mistura de ésteres metílicos de

um óleo de composição conhecida, neste caso óleo de margarina, empregando como solvente o n-heptano P.A.

- Preparação de ésteres metílicos

A preparação de ésteres metílicos foi realizado segundo o Método desenvolvido por Hartmann & Lago (1973). Neste procedimento, foi pesado 0,5 g de amostra de óleo de margarina em um balão de destilação de 125 mL. Em seguida foi adicionado 5 mL de hidróxido de potássio alcoólico 0,5 N e colocado em refluxo por 3 a 5 min utilizando condensador Allihn. Em seguida, foi adicionado ao balão ainda quente, 15 mL de solução de cloreto de amônia/ ácido sulfúrico em metanol e refluxado por mais 3 min. Após o resfriamento, foi adicionado 10 mL de heptano e transferido a mistura obtida para um funil de separação, sendo agitado vigorosamente por 15 segundos. Em seguida, foi extraída a fase de heptano através de filtro com 3 g de sulfato de sódio anidro e transferida para um frasco de cromatografia com tampa.

4.3.1.2 Índice de Iodo

O índice de iodo é uma medida da insaturação de óleos e gorduras expresso em centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% iodo absorvido).

O índice de iodo do DDOS foi realizado de acordo com o método Cd 1d-92 da AOCS. Neste procedimento, foi dissolvida uma amostra de 0,2g do DDOS em 15 mL de mistura 1:1 de ácido acético ciclohexano 1:1 e, sob agitação, adicionou-se 25 mL de solução de Wijs. Em seguida, a solução foi tampada e guardada ao abrigo de luz na temperatura de 20 °C. Após 20 min adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio a 10% e 100 mL de água destilada.

A titulação da amostra foi feita com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1N, sob agitação magnética constante, até a viragem para cor amarelo pálido. Interrompeu-se a titulação e adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido. Foi reiniciada a titulação até que a coloração azul da solução desaparecesse. O mesmo procedimento foi realizado para uma amostra em branco (H₂O) sob as mesmas condições. O valor do índice de iodo foi calculado segundo a fórmula:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 \times N \times (B - S)}{\text{Massa da amostra(g)}} \quad (4.1)$$

onde:

- *B* = Volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL).
- *S* = Volume de tiosulfato na titulação da amostra (mL).
- *N* = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (N).

4.3.1.3 Teor de Umidade

A quantidade de água no DDOS foi determinada utilizando o titulador de Karl Fischer.

Uma quantidade da amostra de DDOS pesada por diferença, foi transferida para o vaso de titulação do potenciômetro. Em seguida foi adicionado 10 mL de clorofórmio sob agitação magnética constante e iniciou-se a titulação com o reagente de Karl Fischer.

A calibração da solução titulante para a determinação do equivalente em água do reagente de Karl Fischer, foi feita de modo similar ao descrito acima usando água destilada no lugar do DDOS.

4.3.1.4 Índice de Acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo ou gordura. Foi utilizado o método Te 1a-64 da AOCS para determinação da acidez do DDOS.

Inicialmente, neutralizou-se 75 mL de álcool etílico titulando-o com hidróxido de sódio a 0,5 N usando fenolftaleína como indicador.

Dissolveu-se 1g de amostra do DDOS em 75 mL do álcool etílico neutralizado. Aqueceu-se a amostra com o álcool neutralizado até completa dissolução. Adicionou-se algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se a solução com hidróxido de sódio 0,5N, sob agitação magnética constante. O ponto final da titulação correspondeu ao aparecimento de uma coloração levemente rosada que

persistiu por 30 segundos. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco (ausência de DDOS) utilizando água sob mesmas condições.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \times N \times V}{\text{Massa do DDOS(g)}} \quad (4.2)$$

A porcentagem de acidez em ácido oléico foi obtida pela equação:

$$\text{Acidez (\% ácido oléico)} = \frac{V \cdot N \cdot 28,2}{\text{Massa do DDOS(g)}} \quad \dots (4.3)$$

onde:

- *N* = Normalidade da solução de hidróxido de sódio (0,5N).
- *V* = Volume da solução de hidróxido de potássio empregado na titulação da amostra de borra ácida (mL).

4.3.2 Via enzimática

4.3.2.1 Caracterização dos biocatalisadores

4.3.2.1.1 Determinação da Atividade Enzimática

A atividade de esterificação das enzimas comerciais Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435 foi determinada pelo consumo de ácido oléico na reação de esterificação com butanol, empregando razão estequiométrica dos reagentes e 3% (m/m) da preparação enzimática comercial a 45 °C, conforme o método descrito por DIAS *et al.* (2006).

Foram adicionados 0,03 mmoles de ácido oléico e 0,03 mmoles de butanol em um reator aberto de capacidade de 20 mL, provido de agitação magnética e conectado a um banho termostático (HAAKE D10). A reação de esterificação foi iniciada após a adição de 0,3 g da enzima ao meio reacional. Alíquotas de 100 µL, em duplicada, foram retiradas do meio reacional no tempo zero e após 15 minutos de reação, e foram diluídas em 20 mL de uma mistura de acetona/etanol 1:1.

A quantidade de ácido oléico nas amostras foi determinada por titulação com NaOH 0,02 M, utilizando um titulador automático, Mettler DL 25. Uma unidade de atividade de esterificação foi definida como a quantidade de enzima que consome 1 μmol de ácido oléico por minuto nas condições experimentais descritas. A equação 4.4 descreve o cálculo da atividade enzimática de esterificação.

$$A(\mu\text{mols}/\text{min}\cdot\text{g}) = \frac{(V1 - V2) \times M}{t \times m} \times 10^3 \times \frac{V_M}{V_a} \quad (4.4)$$

onde:

A = atividade de esterificação (μmols/min.g);

V1 = volume de NaOH consumido na titulação da amostra retirada no tempo zero de reação (mL);

V2 = volume de NaOH consumido na titulação da amostra retirada após 15 minutos de reação (mL);

M = molaridade da solução de NaOH;

t = tempo de reação (min);

m = massa de preparação enzimática utilizada na reação (g);

V_M = volume da solução de amostra (mL);

V_a = volume da solução do meio reacional (mL).

4.3.2.2 *Reação de esterificação utilizando biocatalisadores*

As reações de esterificação por via enzimática foram realizadas em reator batelada fechado de capacidade de 15 mL, com agitação magnética. O reator foi conectado a um condensador cuja água circulante era resfriada por um banho termostático. A temperatura do meio reacional foi mantida constante através da circulação de etileno glicol pela camisa do reator, proveniente do banho termostático (HAAKE D10). O sistema reacional utilizado está apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1 Sistema reacional

As reações foram realizadas inicialmente nas seguintes condições experimentais: 8 g do DDOS, concentração do catalisador de 3% (m/m) a 50 °C. Foram realizados os seguintes estudos específicos:

- Efeitos da quantidade de etanol e da adição escalonada – Foram realizados ensaios empregando Lipozyme RM-IM como catalisador, variando-se a massa de etanol entre 1 e 4 g. A adição de etanol ao meio reacional foi feita utilizando 2, 3 e 4 g das seguintes formas: 50% no tempo zero (t_0) e 50% após 30 min de reação; 50% no t_0 e 50% após 60 min de reação; 1g de etanol no t_0 e 1g de 30 em 30 min de reação; 1g de etanol no t_0 e 1g de 10 em 10 min de reação.
- Efeitos da temperatura – Os ensaios foram realizados empregando Lipozyme RM-IM como catalisador e nas seguintes temperaturas 45, 50, 60, 70 e 78 °C. A quantidade de etanol empregada foi de 2 g adicionados no tempo zero da reação. A temperatura mínima foi definida pelo ponto de fusão do DDOS e a máxima pelo ponto de ebulição do etanol.
- Efeitos da concentração de enzima - Os efeitos da concentração de enzima na conversão de ácidos graxos foram avaliados empregando-se 1,5 %; 3 %; 4,5 %;

6 %; 7,5 % e 9 % (m/m) de Lipozyme RM-IM a 50 °C, com 2 g de etanol adicionado no tempo zero da reação.

- Efeitos do tipo de lipase - Os efeitos do tipo de lipase na conversão de ácidos graxos foram avaliados empregando-se 3% (m/m) de três lipases comerciais imobilizadas: Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435, com adição escalonada de 2 g de etanol (1 g no tempo zero e 1g após 30 min de reação) a 50°C.

4.3.2.3 Quantificação dos ácidos graxos livres no meio reacional

O progresso da reação foi acompanhado pela quantificação dos ácidos graxos livres no meio reacional através de titulação com NaOH a 0,02 M, empregando titulador automático Mettler DL 28. Alíquotas de 100 µL do meio reacional, em duplicada, foram dissolvidas em 40 mL da mistura acetona/etanol 1:2 e então tituladas.

4.3.2.4 Recuperação da enzima imobilizada

Após o término da reação de esterificação conduzida nas condições ótimas determinadas no item 4.3.2.2 entre o DDOS e o etanol, a preparação enzimática (Lipozyme RM-IM) foi separada do meio reacional por centrifugação e recuperada para posterior reutilização. O biocatalisador ao ser recuperado ainda apresentava resíduos do meio reacional. Foram realizadas duas lavagens com 10 mL de hexano P.A. e a suspensão obtida foi filtrada à vácuo em filtro de buchner mantida em dessecador por 24 horas, para completa secagem.

4.3.2.5 Reutilização da enzima imobilizada.

A viabilidade econômica da utilização da produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) por via enzimática foi avaliada realizando bateladas consecutivas com o uso repetitivo do biocatalisador. As condições experimentais adotadas foram: 8g de DDOS, 2 g de etanol (1g no ponto zero e 1g no ponto 30 min de reação), temperatura de 50 °C e 3,0% (m/m) de concentração inicial da enzima

Lipozyme RM-IM. Após cada reação, o biocatalisador foi separado do meio reacional e lavado, para posterior reutilização, conforme o método descrito no item 4.3.2.4.

4.3.3 Via química

4.3.3.1 *Preparação de Catalisador*

- *Síntese da SAPO-34*

Dentre as diversas metodologias de síntese da SAPO-34 disponíveis na literatura, optou-se pela metodologia publicada por PRAKASH e UNNIKRISHNAN (1994), cujas matérias-primas estavam mais facilmente acessíveis. Foram misturados 15,50 g de H_3PO_4 85% com 18,00 g de água destilada e, em seguida, adicionaram-se, lentamente (ao longo de 2 h e 20 min) e com agitação, 9,20 g de pseudoboemita. Após mais 20 min de agitação, o gel branco obtido foi armazenado por 15 h.

Adicionaram-se ao gel 10 g de água destilada e, após 7 h de agitação, adicionou-se, lentamente (ao longo de 1 h) e com agitação, uma mistura de 4,09 g de sílica, 15,06 g de água destilada e 11,64 g de morfolina, que havia sido previamente agitada por 50 min. Após mais 40 min de agitação, o gel foi armazenado por aproximadamente 16 h.

Adicionaram-se 24,02 g de água destilada e, após aproximadamente 8 h de agitação, verificou-se que o pH do gel se situava em torno de 6. O gel foi transferido para uma autoclave de teflon e este foi colocado em estufa e submetido à seguinte programação térmica: 30 °C por 24 h (período de incubação, destinado a otimizar a cristalização da peneira molecular), aquecimento a 180 °C à taxa de 10 °C/min e permanência a 180 °C por 24 h. Ao fim da programação, a autoclave foi lentamente resfriada e armazenada.

Aproximadamente 63 h após o fim da programação térmica, o gel e o precipitado branco formado foram retirados da autoclave, diluídos com água destilada, agitados e verificou-se que seu pH se situava em torno de 8. A mistura foi filtrada e a torta foi lavada com água deionizada até que o pH do filtrado estivesse próximo de 5,5 (pH da água deionizada). A torta foi deixada em estufa a 100 °C por aproximadamente 6 h para uma primeira secagem e, a seguir, o sólido foi moído até

se obter um pó bastante fino, que foi calcinado de acordo com um procedimento adaptado de Gomes (2003), descrito a seguir:

I – Sob uma vazão de nitrogênio em torno de 150 mL/min:

- aquecimento da temperatura ambiente a 220 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 220 °C por 1 h;
- aquecimento a 330 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 330 °C por 1 h;
- aquecimento a 440 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 440 °C por 2 h;
- aquecimento a 550 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 550 °C por 2,5 h.

II – Sob uma vazão de ar em torno de 150 mL/min:

- permanência em 550 °C por 5 h.

O aquecimento gradual sob fluxo de N₂ tinha por objetivo promover um lento arraste físico do agente modelador (morfolina) da estrutura do sólido, de modo a preservá-la. Com o intuito de eliminar a morfolina não removida apenas pelo arraste físico da etapa I, a corrente de N₂ foi substituída por uma corrente de ar (etapa II) para promover a oxidação do agente modelador e o arraste dos produtos dessa reação.

- Óxido de Nióbio

O Nb₂O₅ foi preparado a partir da adição de NH₄OH a uma solução aquosa do complexo amoniacal de nióbio (CBMM – AD 2698).

A preparação foi realizada em um rotavapor durante 96 horas a 95 °C. O ph foi mantido em 9,0. Em seguida, o material foi filtrado e seco em estufa a 100 °C por 24h. A calcinação foi realizada sob fluxo de ar a 500 °C (1 °C/min) por 12h.

4.3.3.2 Caracterização dos catalisadores sólidos químicos

4.3.3.2.1 Composição química

Para a quantificação da composição química média da amostra de SAPO-34 foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X que permite a determinação dos teores de elementos químicos de número atômico igual ou superior a 11. A técnica consiste na irradiação da amostra com raios X e na medida da radiação emitida quando os níveis eletrônicos interiores são ocupados por elétrons situados nos níveis eletrônicos mais externos. Nesta transição, os elétrons emitem uma radiação característica do elemento a que pertencem, na faixa de raios X. A quantidade dessa radiação permite a determinação do teor desse elemento na amostra (FERNANDES, 1996).

A quantificação dos teores de Si, Al, Fe, P na SAPO-34 foi realizada utilizando o espectrômetro RIGAKU, modelo RIX-3100, possuindo um tubo gerador de raios X de ródio.

4.3.3.2.2 Estrutura cristalina

Uma técnica utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina e a composição de materiais cristalinos é a difração de raios X. Nesta técnica um feixe de raios X incide em um sólido cristalino sofrendo difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da amostra. Cada substância cristalina apresenta um diagrama de raios X característico. Estes diagramas estão presentes em fichas do livro *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS), que estão agrupados em índices de substâncias orgânicas, inorgânicas e minerais (IPB, 1995).

A análise de difração de raios X foi realizada para as amostras dos catalisadores testados em um difratômetro de raios X RIGAKU, com voltagem de 30 KV e corrente de 15 mA, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$), na faixa de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ e com passo de 0,04/s.

4.3.3.2.3 *Propriedades texturais*

As análises das propriedades texturais das amostras dos catalisadores foram realizadas no equipamento ASAP (*accelerated Surface Area and Porosity*), modelo 2000, da Micromeritics, através do método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), baseado no fenômeno de fisissorção de N₂, que apresenta os resultados da área superficial, dos volumes de poros e da distribuição do tamanho de poro do catalisador.

Foram pesados aproximadamente 200 mg dos catalisadores, previamente secos em estufa a 140 °C e calcinados. Em seguida, as amostras foram pré-tratadas no próprio equipamento, com aquecimento sob vácuo ($P = 5 \times 10^{-3}$ Torr) a 400 °C, de um dia para outro, com o objetivo de remover qualquer impureza, como também toda a água superficial adsorvida. Após o pré-tratamento, a amostra seca foi pesada novamente para determinação exata da massa. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas a – 196 °C. Foram calculados a área específica pelo método BET, a área e o volume de microporos pelo método t, o volume e a distribuição de mesoporos através do método BJH (GREGG, 1982).

4.3.3.2.4 *Propriedades térmicas*

A técnica empregada de análise térmica neste trabalho foi a análise termogravimétrica (TG). As análises térmicas foram realizadas em um aparelho de análise diferencial RIGAKU, modelo TAS 100, com acessório TG 8110. As amostras dos catalisadores foram pesadas (6 -10 mg), previamente calcinadas, e foram aquecidas até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂ de 30 mL/min.

4.3.3.2.5 *Propriedades ácidas*

Dessorção de NH₃ a temperatura programada (TPD DE NH₃)

Para o teste de medida de acidez foram pesados aproximadamente 0,2 g de catalisador e as amostras foram pré-tratadas “*in situ*” a temperatura de 350 °C por 2 horas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sobre uma vazão de He de 30

mL/min para retirar impurezas da amostra. Após a secagem, os catalisadores foram resfriados até a temperatura de 100 °C, para se iniciar a adsorção de NH₃. Esta temperatura foi escolhida a fim de minimizar a adsorção física do NH₃.

A adsorção consistiu na passagem da mistura gasosa de 4% de NH₃/He a uma vazão de 30 mL/min durante 30 min, pela amostra de catalisador, a qual foi mantida à temperatura de 100 °C, em seguida, o gás de admissão do reator foi trocado para hélio com a finalidade de realizar a limpeza de amostra com a retirada da amônia fisissorvida.

Após a adsorção iniciou-se o processo de dessorção de NH₃ a partir do aquecimento da amostra de 100 °C até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob uma vazão de He de 60 mL/min. A análise foi realizada em uma unidade Multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas BALZERES, modelo QUADSTAR™ 422 QMS 200.

4.3.3.3 Reações de esterificação utilizando catalisadores sólidos químicos

As reações de esterificação utilizando DDOS e etanol na presença de catalisadores sólidos (zeólita comercial CBV 780, SAPO-34 e óxido de nióbio e ácido nióbio) foram realizadas no sistema reacional, descrito no item 4.3.2.2.

As reações foram realizadas a 100 °C, utilizando 8 g do DDOS, 2 g de etanol e 3% (m/m) dos catalisadores. Os catalisadores utilizados foram submetidos a um pré-tratamento descrito no item 4.3.3.3, antes de serem adicionados ao meio reacional.

4.3.3.4 Pré-tratamento dos catalisadores

- *Zeólita comercial CBV 780*

As amostras da zeólita CBV 780 foram secas a 400 °C, com uma vazão de N₂ de 40 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A programação da temperatura foi realizada da seguinte forma: aquecimento da temperatura ambiente até 120 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, em seguida, a temperatura foi elevada até 250 °C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, então, foi feito um novo aquecimento até 400 °C e mantida durante 4 horas.

- *SAPO-34*

As amostras de SAPO-34 foram secas a 500 °C a uma vazão de N₂ de 30 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A programação da temperatura foi realizada da seguinte forma: aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

- *Óxido de Nióbio*

As amostras de óxido de nióbio foram secas a 250 °C com uma vazão de N₂ de 30 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A programação da leitura foi realizada da seguinte forma: aquecimento da temperatura ambiente até 250 °C permanecendo nesta temperatura por 1,5 hora.

- *Ácido Nióbico*

As amostras de ácido nióbico foram secas a 250 °C com uma vazão de N₂ de 30 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A programação da temperatura foi realizada da seguinte forma: aquecimento da temperatura ambiente até 250 °C permanecendo nesta temperatura por 1,5 hora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O destilado de desodorização do óleo de soja é um importante subproduto do processo de refino do óleo de soja e representa cerca de 0,3 a 0,5% da matéria-prima (WANG *et al.*, 2006) De acordo com WANG *et al.* (2006), o DDOS contém tocoferóis (3 – 12%), triglicerídeos (45 – 55%), ácidos graxos livres (25 – 35%), esteróis (7 – 8%).

O DDOS vem sendo largamente utilizado na composição de ração animal, principalmente aves e suínos, por sua característica energética e digestiva. Além disso, possui inúmeras aplicações e visa atender os mercados de resinas, alimentícios, fertilizantes, plásticos, surfactantes, tensoativos, diméricos, lubrificantes, cosméticos, elastômeros, petroquímicos, entre outros. A quantidade de ácidos graxos livres e triglicerídeos, que representa cerca de 80% do DDOS, pode ser transformada em biodiesel.

Dados da ABOISSA revelam que o custo do DDOS é cerca de três vezes menor que o do óleo refinado. Desta forma, o DDOS tem potencial como matéria prima para produção de biodiesel.

Neste trabalho foi utilizado o mesmo lote de 5 L de DDOS, obtido na Piraquê S. A., e sua armazenagem foi feita sob refrigeração. O DDOS foi caracterizado em relação a sua composição química, índice de iodo, teor de umidade, acidez e índice de acidez. Foi utilizado o mesmo lote de DDOS para todos os estudos e foi mantido resfriado

5.1.1. Composição química

A composição química em relação aos ácidos graxos presentes no destilado de desodorização do óleo de soja foi determinada por cromatografia gasosa e está apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composição em ácido graxos do DDOS.

| Ácido graxo | Nº de átomo de carbono | Nº de insaturações | Composição (%) |
|----------------------|------------------------|--------------------|----------------|
| Ácido cáprico | 10 | - | 0,1 |
| Ácido láurico | 12 | - | 0,1 |
| Ácido mirístico | 14 | - | 0,7 |
| Ácido palmítico | 16 | - | 30,9 |
| Ácido palmitoléico | 16 | 1 | 0,2 |
| Ácido esteárico | 18 | - | 23,7 |
| Ácido oléico | 18 | 1 | 23,8 |
| Ácido linoléico | 18 | 2 | 6,4 |
| Ácido linolênico | 18 | 3 | 0,3 |
| Ácido araquídico | 20 | - | 0,4 |
| Ácido behênico | 22 | - | 0,3 |
| Outros ácidos graxos | - | - | 1,0 |
| Total isômero trans | - | - | 12,1 |

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.1, pode-se observar a predominância do ácido palmítico (30,9 %), seguida pelo oléico (23,8%) e esteárico (23,7%). Observa-se que a composição química dos ácidos graxos presentes no óleo de soja difere da composição do DDOS principalmente em relação à predominância do ácido linoléico (53,2%), seguida pelo oléico (23,4%), palmítico (11,0%) e a presença de maior percentagem do linolênico (7,8%) (ver Tabela 2.1). Assim, o DDOS possui uma maior concentração de ácidos graxos saturados em relação ao óleo de soja.

Características como o tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes em algumas propriedades do biodiesel. O número de insaturações, por exemplo, ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de diminuir também os valores do calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e de ebulição (SILVA, 2005).

5.1.2 Índice de iodo

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo ou da gordura. Estudos mostram que quanto maior for o grau de insaturação do biodiesel, menor será a estabilidade oxidativa, o que prejudicaria aplicações industriais do biodiesel (KNOTHE, 2002). O índice de iodo do DDOS foi determinado (item 4.3.1.2) e o valor

encontrado foi de 64%. Este resultado é interessante já que nas especificações do biodiesel comercializado no Brasil o índice de iodo apresenta valor inferior a 115% de $I_2/100$ g, de acordo com a E-DIN 51606 (<http://.rbb.ba.gov.br/admin/upload/File/ResolucaoANP42de24denovembrode2004.pdf>).

5.1.3 Teor de umidade

O teor de umidade do DDOS foi determinado por titulação potenciométrica (item 4.3.1.3) e o valor obtido foi de 0,173%. Na reação de esterificação a presença de água no meio reacional interfere diretamente no rendimento da reação, uma vez que a formação do produto final é acompanhada pela formação de água, e afeta a estabilidade dos catalisadores (Lipase e catalisadores sólidos ácidos). O baixo teor de umidade encontrado para o DDOS mostra que este material é adequado para ser usado na reação de esterificação.

5.1.4 Índice de acidez e acidez

O índice de acidez e a acidez foram determinados para o DDOS (item 4.3.1.4) e os valores encontrados foram iguais a 144,4 mg KOH/g de amostra e 72,6% (ácido oléico), respectivamente. Estes resultados mostram que o DDOS apresenta elevada concentração de ácidos graxos livres. Desta forma, é considerada uma matéria prima ideal para o propósito deste trabalho, que é a obtenção de biodiesel por esterificação dos ácidos graxos livres existentes com álcoois de cadeia curta. Esses resultados estão semelhantes aos encontrados por RODRIGUES (2005) para borra ácida de óleo de palma. O autor obteve um percentual médio de acidez de 65 a 82% em relação ao ácido oléico, em diferentes lotes de matéria-prima utilizada. CHONGKHONG *et al.* (2006) estudaram a produção de biodiesel a partir do destilado de ácido graxo de palma que continha 93% (m/m) de ácidos graxos livres.

5.2 SÍNTESE DE ÉSTER MONOALQUÍLICO – VIA ENZIMÁTICA

5.2.1 Caracterização dos biocatalisadores

5.2.1.1 Atividade enzimática

A atividade de esterificação das enzimas comerciais Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435 foi determinada pelo consumo de ácido oléico na reação de esterificação com butanol, empregando razão molar ácido oléico/butanol igual a 1 e 3% (m/m) concentração de enzima a 45 °C. Uma unidade de atividade de esterificação foi definida como a quantidade de enzima que consome 1 μmol de ácido oléico por minuto. Nessas condições, as atividades da Lipozyme RM-IM, Lipozyme TL-IM e Novozym 435 foram de 1510, 454, 2960 (μmol de ácido/min.g(enzima)), respectivamente.

5.2.2 Reação de esterificação utilizando biocatalisadores

5.2.2.1 Efeitos da quantidade de etanol e da forma de adição de etanol

As reações de esterificação entre álcoois e ácidos graxos livres são catalisadas por lipases em solventes orgânicos com baixa atividade de água ou mesmo em sistemas sem solventes. Embora a síntese de ésteres possa ser conduzida quimicamente com catálise ácida ou alcalina, o emprego da tecnologia enzimática oferece as vantagens de atuar em condições reacionais branda, produzir reduzidas reações secundárias e apresentar elevada especificidade (VILLENEUVE *et al.*, 2000).

A reação de esterificação em presença de biocatalisador está representada na Figura 5.1.

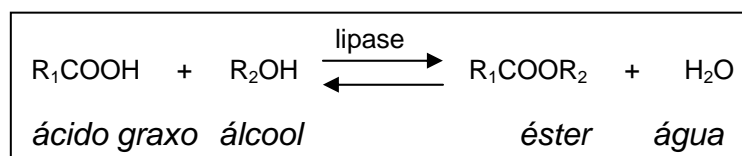


Figura 5.1 Esquema representativo da reação de esterificação.

Como a reação é reversível, um dos reagentes deve estar em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do éster. Neste trabalho, foram investigados os efeitos da quantidade de etanol na conversão da reação. A massa de DDOS usada foi de 8 g sendo que a massa de etanol variou entre 1 e 4 g. Com base na composição do DDOS apresentada na Tabela 5.1, pode-se admitir que a proporção de 8 g de DDOS para 1 g de etanol equivale a uma razão molar 1 : 1 de ácidos graxos/etanol. A partir dos resultados obtidos, ilustrados na Figura 5.2, verifica-se que o aumento da concentração de etanol acarretou na diminuição da conversão dos ácidos graxos.

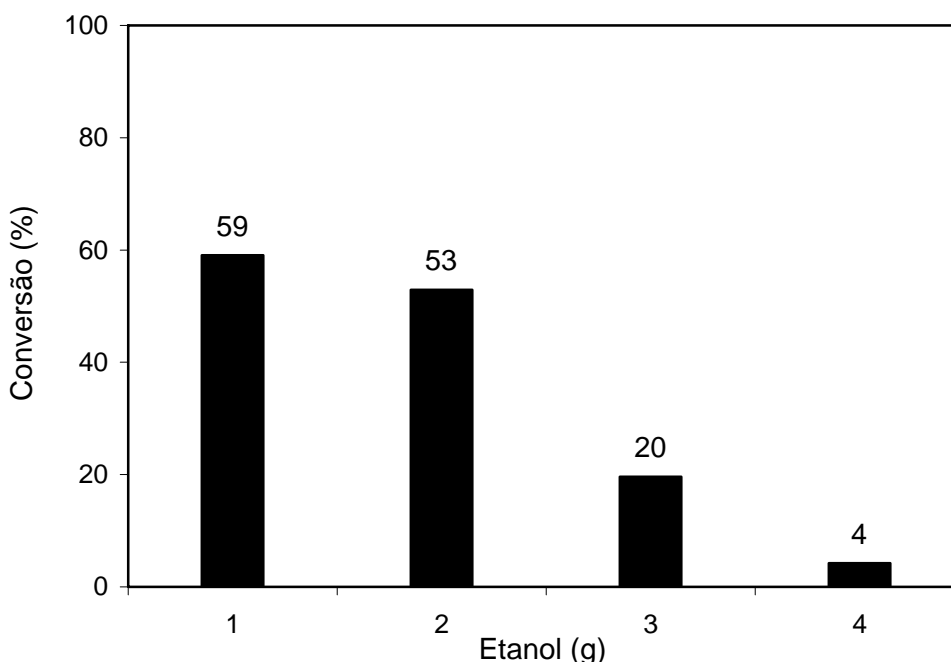


Figura 5.2 Efeitos da concentração de etanol na conversão após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS a 50°C.

A maior conversão foi de 59% utilizando 3% (m/m) de catalisador (Lipozyme RM-IM) e 1 g de etanol a 50 °C após 2,5 horas de reação. Uma das explicações para a diminuição da conversão da reação com o aumento da concentração de etanol é o fato das proteínas serem geralmente instáveis em meio contendo álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol. Esses álcoois por serem hidrofílicos, podem remover a camada de água essencial que estabiliza a enzima ocasionando o decréscimo da atividade enzimática e, conseqüentemente, da conversão de ácidos graxos.

A inibição de lipase pela presença de álcool também foi observada por GHAMGUI *et al.* (2004) na síntese de oleato de butila. Segundo os autores, o álcool (substrato polar) pode se acumular no macroambiente aquoso que cerca a enzima, alcançando uma concentração suficiente para causar a desnaturação da proteína. Assim, a maior conversão na síntese do éster foi obtida com a concentração equimolar dos substratos.

VIEIRA *et al.* (2006) investigaram a esterificação de ácido palmítico com etanol, catalisada por Lipozyme RM-IM a 3% (m/m), a 70 °C. Os autores observaram que os maiores valores de conversão e de taxa inicial de reação, foram obtidos quando os reagentes estavam presentes em quantidades equimolares. Ambos os reagentes em excesso inibem a lipase, sendo o etanol o substrato que mais inibiu a Lipozyme RM-IM.

WATANABE *et al.* (2006) também estudaram o efeito da razão molar na esterificação do óleo ácido (subproduto do refino do óleo vegetal), constituído de cerca de 80% de ácidos graxos livres, com metanol, empregando lipase imobilizada de *Candida antarctica*. As razões molares (metanol/óleo ácido) estudadas variaram de 1 a 10. De acordo com os resultados, razões molares acima de 8, provocaram a inativação irreversível da lipase, após 100 bateladas. Segundo os autores, é possível que a existência de compostos desconhecidos no óleo ácido e o excesso de metanol tenham provocado a inativação da enzima.

WANG *et al.*, (2007) investigaram a influência da razão molar na esterificação de ácido oléico, contido no óleo residual constituído de 80% de ácidos graxos livres, com isopropanol, empregando ultra-som. O catalisador utilizado foi a lipase imobilizada Novozym 435 (8,0% m/m) e as razões molares (ácido oléico/isopropanol) 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 a 45 °C, após 2 horas de reação. De acordo com os resultados, a velocidade da reação aumentou com a diminuição da razão molar ácido/álcool. Quando a razão molar diminuiu de 1:3 para 1:4 a velocidade da reação decresceu devido a desativação da lipase provocada pelo excesso de propanol. A maior conversão obtida foi de 94,86% na razão molar ácido graxo/álcool de 1:3.

TRUBIANO *et al.* (2007) investigou o efeito da razão molar na esterificação de ácido oléico com etanol catalisada pela lipase comercial imobilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435) em meio sem solvente. De acordo com os resultados, o excesso de álcool no meio reacional fez a reação progredir mais lentamente e a conversão obtida no equilíbrio de reação foi maior. A maior taxa de reação foi obtida

empregando-se a razão molar (etanol/ácido oléico) igual a 0,8. Segundo os autores, a redução na taxa de reação possivelmente foi provocada pela desnaturação da enzima causada pelo excesso de etanol, que é altamente polar. O álcool interage com a camada de água que reveste a enzima causando modificações estruturais na proteína e inibição enzimática. Por outro lado, o fenômeno de inibição pode ocorrer devido a formação de complexos binários entre a enzima livre e o álcool (ou éster) bem como pela formação de complexos ternários entre o ácido graxo ou éster e o complexo enzima-ácido.

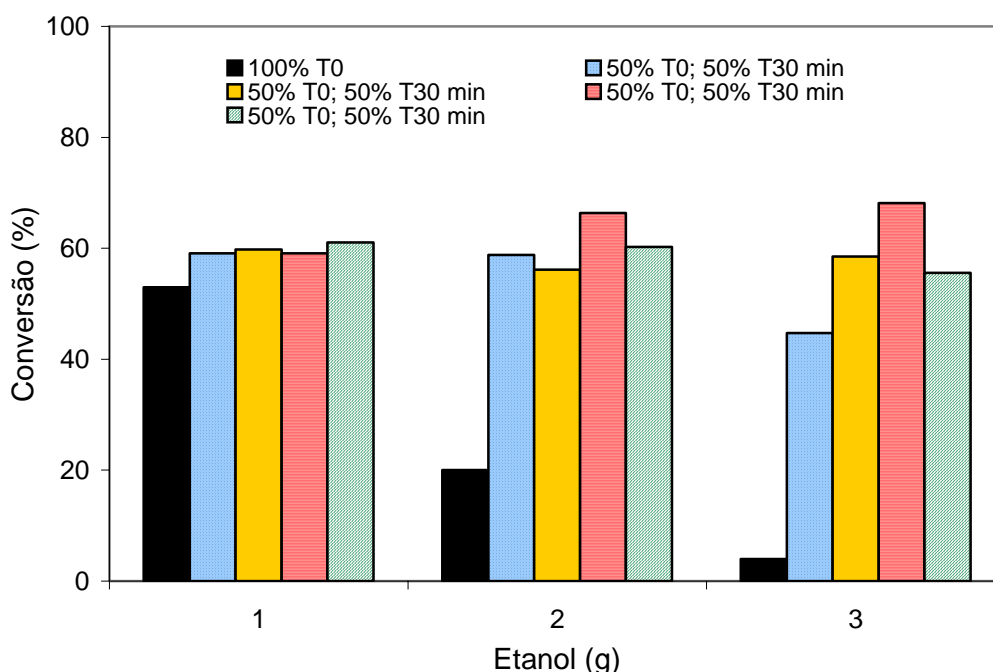


Figura 5.3 Efeitos da adição escalonada de etanol na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS, empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS a 50 °C.

Assim, para evitar a desativação da lipase pela elevada concentração inicial de álcool na reação de esterificação do DDOS, foi estudada a adição de etanol de forma escalonada. De acordo com os resultados ilustrados na Figura 5.3, a adição de 4 g de etanol em quatro etapas, de 30 em 30 minutos ($T_0= 1g$; $T_{30min}= 1g$; $T_{60min}= 1g$; $T_{90min}= 1g$) permitiu a maior conversão (68%).

Além disso, verificou-se que a adição escalonada em tempos muito próximos (1g de 10 em 10 minutos) ou em maiores quantidades de etanol (50% T_0 e 50% após 30 minutos ou 50% no T_0 e 50% após 60 minutos), para os experimentos

empregando 4 g de etanol, desativaram parcialmente a enzima, resultando em menores conversões.

A conversão de ácidos graxos em função do tempo empregando 4 g de etanol, adicionados em 1, 2 ou 4 etapas está ilustrada na Figura 5.4. Observou-se que a adição de 4 g de etanol em 4 etapas de 10 em 10 minutos resultou em uma conversão (55,6%) menor do que a observada com adição em intervalos de tempos maiores (30 em 30 minutos).

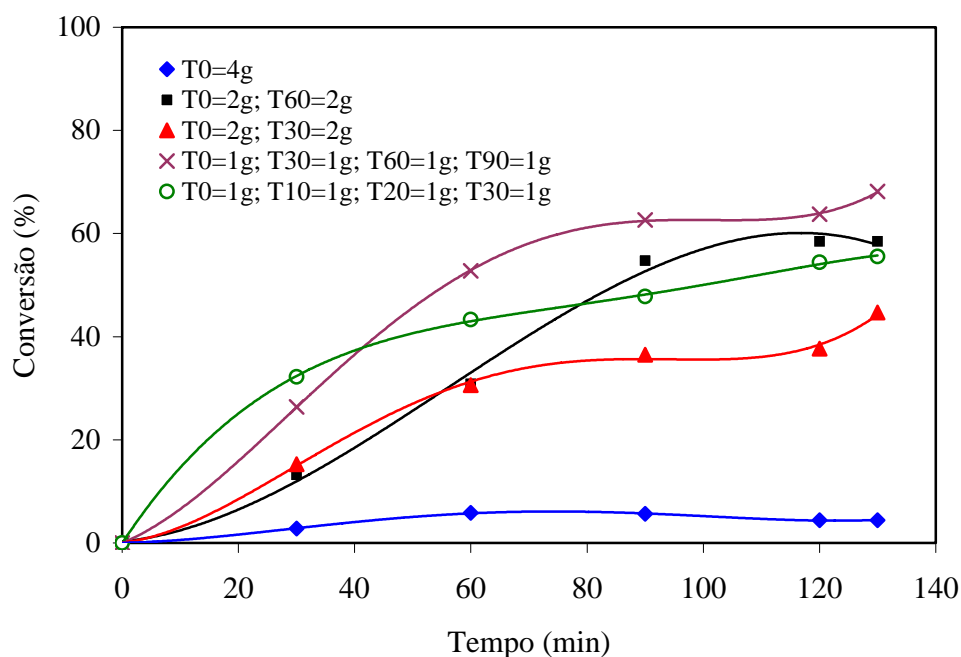


Figura 5.4 Conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS com a adição escalonada de etanol, empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM e 8 g de DDOS a 50 °C.

SHIMADA *et al.* (2002) também investigaram os efeitos da quantidade de metanol na metanólise de óleo vegetal e obtiveram uma redução significativa na conversão utilizando razão molar óleo/metanol menor que 2:1. Os autores minimizaram os efeitos de desativação da enzima adicionando o metanol em três etapas sucessivas, alcançando uma conversão final de 97,3% após 48 horas de reação. Resultados semelhantes foram encontrados por BERNARDES *et al.* (2007), que verificaram um aumento no rendimento em biodiesel com a adição escalonada do etanol na transesterificação enzimática do óleo de soja.

5.2.2.2 Efeitos da temperatura

Os efeitos da temperatura na conversão de ácidos graxos foram estudados na faixa de 45 °C a 78 °C nas reações conduzidas com 2 g de etanol (adicionados no início da reação) e 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM. A temperatura mínima foi definida pelo ponto de fusão do DDOS e a máxima pelo ponto de ebulição do etanol. Os resultados estão apresentados na Figura 5.5.

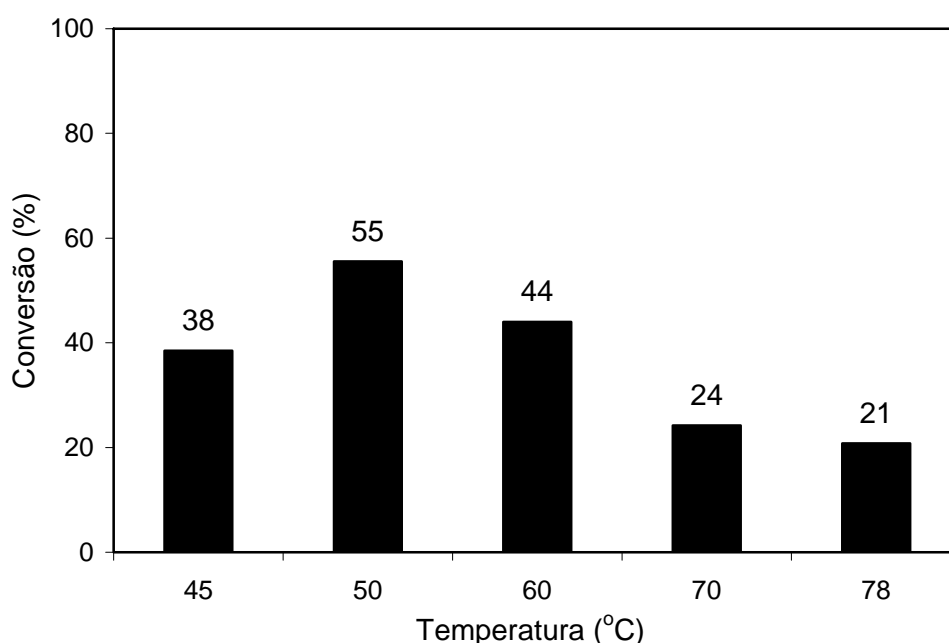


Figura 5.5 Efeitos da temperatura na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM.

Pode-se observar um aumento da conversão de ácidos graxos com o aumento da temperatura de 45 °C a 50 °C. Em temperaturas maiores que 50 °C, a conversão diminuiu devido à desativação térmica da enzima em longos tempos de reação provavelmente provocada pela alta concentração de etanol no meio reacional. Vários trabalhos reportam o emprego de lipases em temperaturas elevadas. LANGONE e SANT'ANNA (1999) investigaram a síntese de triglicérides utilizando Lipozyme RM-IM a partir da reação entre ácidos graxos e glicerol, em temperaturas em torno de 80 °C a 100 °C, com rendimentos elevados após 24 horas de reação. Desta forma, a diminuição da conversão de ácidos graxos observada neste trabalho para as temperaturas acima de 50 °C é resultante também da

composição do meio reacional, mais precisamente da concentração de etanol (substrato polar). Segundo ILLANES (1994), a estabilidade térmica das enzimas decresce com o aumento da quantidade de água no solvente orgânico, solventes hidrofílicos, tais como o etanol, tendem a desativar as enzimas diminuindo sua estabilidade térmica.

Resultados similares foram observados por SILVA *et al.* (2006) ao realizar reações de esterificação entre ácido palmítico e etanol em condições estequiométricas, empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM após 2 horas de reação. As temperaturas empregadas foram 65, 70 e 75 °C. De acordo com os resultados obtidos, foi verificado um aumento da conversão com a elevação da temperatura até 70 °C. A partir desta temperatura, observou-se o efeito da desnaturação térmica da enzima.

A Figura 5.6 apresenta a curva cinética de conversão de ácidos graxos a 50 °C. Observa-se que, a 50 °C, a reação atinge o equilíbrio após 120 minutos de reação.

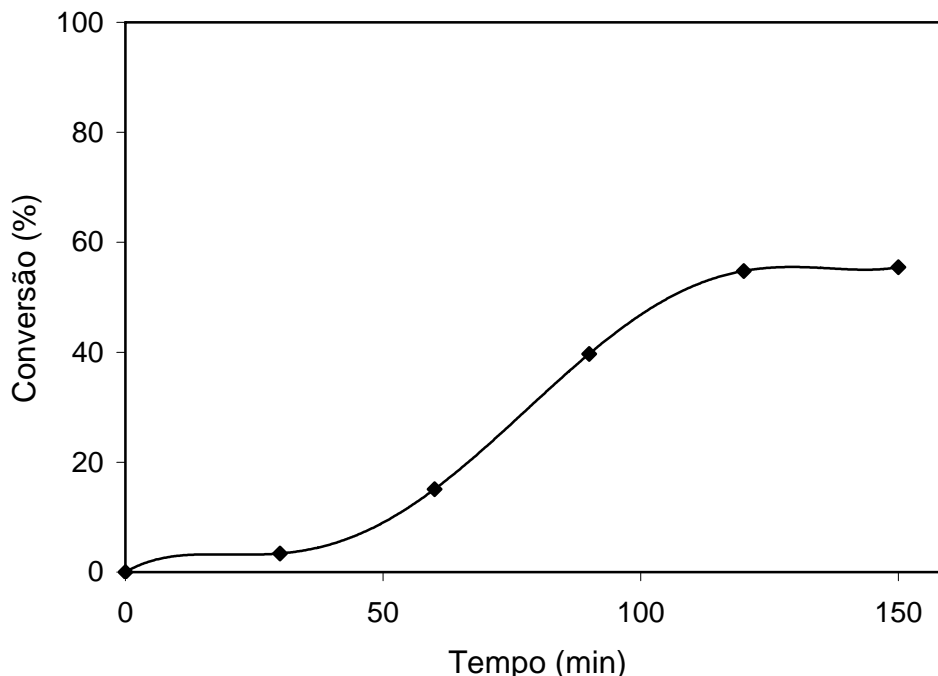


Figura 5.6 Curva cinética da conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol empregando 3% (m/m) Lipozyme RM-IM a 50 °C.

TRUBIANO *et al.* (2007) investigaram os efeitos da temperatura na esterificação entre ácido oléico com etanol catalisada pela lipase comercial imobilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435) em meio sem solvente. Os autores observaram que a taxa inicial de reação e a conversão observada no equilíbrio de reação foram favorecidas com o aumento da temperatura de 25 °C para 65 °C. A 25 °C, o tempo requerido para se atingir o equilíbrio de reação foi de 45 minutos, enquanto que a 65 °C esse tempo foi reduzido para 10 minutos. A maior conversão (85%) foi obtida após 60 minutos a 65 °C.

AGUIEIRAS *et al.* (2007) também avaliaram os efeitos da temperatura em função do tempo de reação, nas sínteses de ésteres monoalquílicos a partir de ácido oléico e ácido palmítico empregando etanol. As reações foram conduzidas com a razão estequiométrica dos reagentes e 3% m/m de Lipozyme RM-IM. As reações com ácido oléico foram conduzidas na faixa de temperatura de 30 a 70 °C e os resultados obtidos mostraram que o maior rendimento (78%) foi obtido a 40 °C. Acima de 60 °C ocorreu uma queda no rendimento. Já nas reações com o ácido palmítico, a melhor temperatura observada foi de 65 °C. Esses resultados podem ser explicados pela desativação térmica da enzima em altas temperaturas e longos tempos de reação. Este efeito foi similar aos resultados obtidos no presente trabalho.

FORESTI e FERREIRA (2005) também investigaram os efeitos da temperatura na esterificação de ácido oléico com etanol, empregando lipase imobilizada de *Candida antarctica* B. As temperaturas estudadas foram 35, 45, 65 e 75 °C. De acordo com os resultados, a conversão de ácido graxo aumentou com o aumento de temperatura de 35 °C a 45 °C. Acima de 45 °C, a conversão diminuiu devido à desativação térmica da enzima.

5.2.2.3 Efeitos da concentração de enzima

Os efeitos da concentração de enzima na conversão de ácidos graxos foram avaliados empregando-se 1,5%, 3%, 4,5%, 6%, 7,5% e 9% (m/m) de Lipozyme RM-IM a 50 °C, com 2 g de etanol (adicionados no início da reação). Os resultados estão apresentados na Figura 5.7.

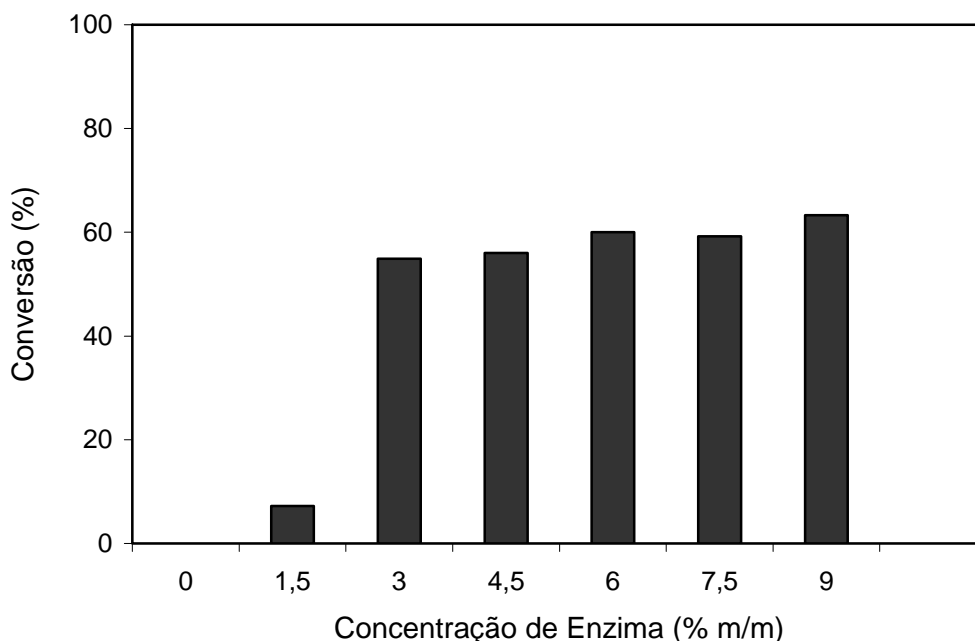


Figura 5.7 Efeitos da concentração de enzima na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2 g de etanol a 50 °C.

As maiores conversões foram obtidas com concentrações enzimáticas maiores que 3% (m/m). Concentrações de Lipozyme RM-IM acima de 3% (m/m) não acarretaram em um aumento significativo da conversão. Este resultado pode ter sido causado pela aglomeração do biocatalisador, que promove a formação de agregados e a distribuição não homogênea da enzima. Este fenômeno ocorre, provavelmente, devido a saturação do meio reacional pelo excesso de biocatalisador. Resultados semelhantes foram obtidos por VIEIRA *et al.* (2006) nas sínteses de palmitato de etila, onde foi observado que concentrações de catalisador superior a 3% m/m não apresentaram um efeito significativo na conversão e nas taxas iniciais de reação.

FORESTI e FERREIRA (2005) também investigaram os efeitos da quantidade de enzima na esterificação de ácido oléico com etanol, catalisada pela lipase imobilizada de *Candida antarctica B* a 45 °C. A quantidade de biocatalisador variou de 50 a 150 mg. De acordo com os resultados, usando uma quantidade de catalisador 2 vezes maior, a atividade enzimática específica durante a reação foi reduzida para menos da metade. Segundo os autores, isso é causado pela aglomeração do biocatalisador. O fenômeno do agrupamento leva à formação de agregados e distribuição não homogênea da enzima. As moléculas de enzima na superfície externa das partículas são expostas a elevadas concentrações de substrato (especialmente

altas quando meios sem solventes são usados), mas o transporte de massa dentro da partícula do catalisador aglomerado pode seriamente limitar a concentração de substrato dentro da partícula. Menor atividade de uma fração do biocatalisador reduz o rendimento global, diminuindo a eficiência por unidade de massa do biocatalisador.

AGUIEIRAS *et al.* (2007) investigaram a influência da concentração Lipozyme RM-IM na síntese de ésteres monoalquílicos a partir da reação entre ácido oléico e palmítico com etanol. As concentrações do catalisador empregadas foram 1,5%, 3%, 5%, 7% e 9% (m/m). As reações com ácido oléico foram conduzidas a 40 °C e com ácido palmítico a 70 °C, com a razão estequiométrica dos reagentes durante 2,5 horas de reação. Os resultados mostraram que os efeitos da concentração de enzima sobre o rendimento e a taxa inicial de reação foram positivos. No entanto, o emprego de mais de 3% m/m de catalisador não resultou em alterações significativas no rendimento final para ambos os ácidos utilizados, indicando ter havido saturação do meio reacional nas condições testadas.

Resultados semelhantes também foram obtidos por WANG *et al.* (2007) na esterificação de ácido oléico, contido no óleo residual constituído de 80% de ácidos graxos livres, com isopropanol, catalisada pela lipase imobilizada de Novozym 435, empregando ultra-som a 45°C, na razão estequiométrica dos reagentes. As concentrações de enzima estudadas variam de 2 a 10% (m/m). Os resultados obtidos mostraram que a conversão de ácido oléico aumentou com o aumento da concentração da enzima. No entanto, quando a concentração de enzima aumentou de 8,0 para 10,0% (m/m), não ocorreu um aumento significativo na conversão. Segundo os autores, 8% (m/m) de enzima foi suficiente para saturar o sistema reacional nas condições testadas.

TRUBIANO *et al.* (2007) investigaram os efeitos da concentração na reação de esterificação entre ácidos oléico com etanol catalisada pela lipase comercial imobilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435) em meio sem solvente. As concentrações de catalisador empregadas variaram de 0,1 a 10 % (m/m). Os autores observaram que o tempo de reação requerido para se atingir a conversão reduziu com o aumento da concentração de lipase. Entretanto, para concentrações de enzima superiores a 5% (m/m) não foram observadas variações significativas dos perfis de conversão em função do tempo. Os autores atribuíram esse resultado ao fenômeno de aglomeração enzimática que ocorre quando uma grande quantidade de enzima é empregada.

5.2.2.4 Tipo de lipase

Várias lipases comerciais imobilizadas têm sido investigadas na produção de biodiesel (MBARAKA & SHANKS, 2004; OÇAIRE, *et al.*, 2006). Muitos artigos sobre transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel têm focado a utilização de Novozym 435 e Lipozyme TL-IM (DU *et al.*, 2004) devido as suas relativamente elevadas atividades durante a produção de biodiesel. Neste trabalho três lipases comerciais imobilizadas foram comparadas na conversão de ácidos graxos utilizando o destilado de desodorização do óleo de soja. As reações foram conduzidas a 50 °C empregando 3% (m/m) de enzima e 2 g de etanol ($T_0 = 1$ g; $T_{30\text{min}} = 1$ g). De acordo com os resultados ilustrados na Figura 5.8, a enzima Novozym 435 apresentou a maior conversão (83,5%), sendo o equilíbrio atingido após 60 minutos de reação

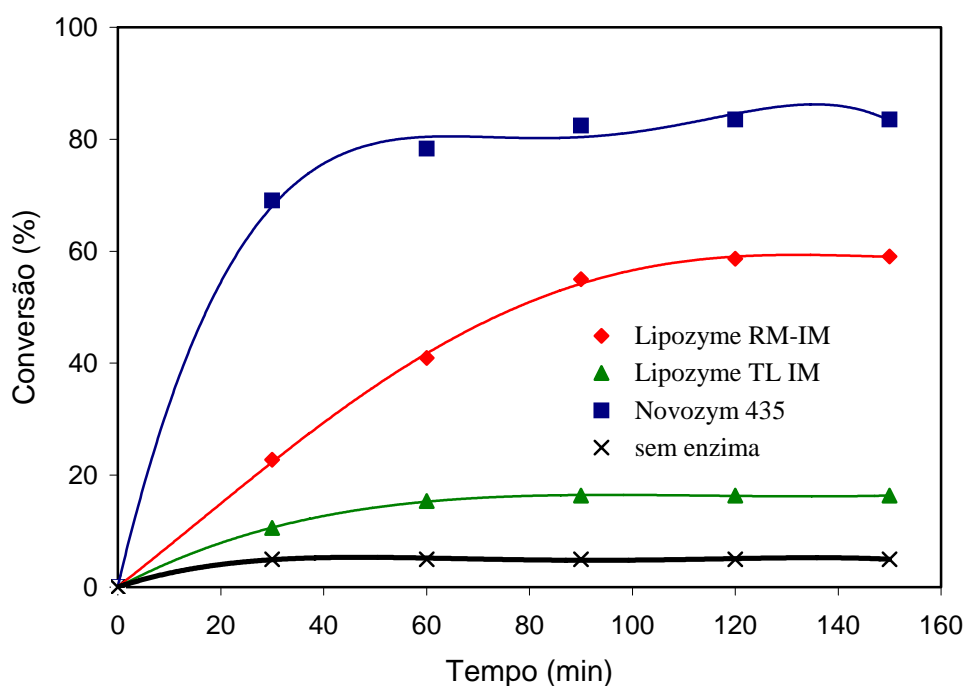


Figura 5.8 Curvas cinéticas da conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS empregando lipases comerciais imobilizadas (3% (m/m)) a 50 °C, com 2 g de etanol ($T_0 = 1$ g; $T_{30\text{min}} = 1$ g).

A Novozym 435 e a Lipozyme RM-IM foram as que obtiveram as melhores conversões de ácido graxos na reação de esterificação do DDOS.

A melhor performance da Novozym 435 em relação à Lipozyme RM-IM e TL-IM já era esperada considerando os valores de atividade de esterificação obtidos (item 5.2.1.1). A atividade da Novozym 435 determinada a partir da reação de esterificação do ácido oléico, um dos principais componentes do DDOS (vide Tabela 5.1), foi cerca de 2 vezes maior que a da Lipozyme RM-IM (vide item 5.2.1.1). No entanto, cabe ressaltar que, segundo dados do fabricante (Novozymes Latin América Ltda), o custo da Novozym 435 é aproximadamente 2,7 vezes maior que o da Lipozyme RM-IM.

5.2.3 Reutilização de enzima

Uma das principais desvantagens associadas à produção de biodiesel por via enzimática é o custo das lipases. Para minimizar o custo do processo, foi estudada a reutilização da lipase na síntese de ésteres monoalquílicos a partir do DDOS e etanol utilizando Lipozyme RM-IM. As condições reacionais empregadas foram temperatura de 50 °C, concentração de enzima 3% (m/m), 2 g de etanol (1 g no ponto zero e 1 g no ponto de 30 min) e 8 g de DDOS. Os experimentos foram realizados em duplicata. Após cada reação de 2,5 horas, o biocatalisador foi separado do meio reacional e lavado, para posterior reutilização, conforme o método descrito no item 4.3.2.4.

Na Figura 5.9 observa-se que a atividade da enzima diminuiu a medida que foi reutilizada e que a enzima apresentou atividade catalítica até a 3^a batelada (2^a reutilização) realizada, onde foi obtida uma conversão de ácidos graxos de 15%.

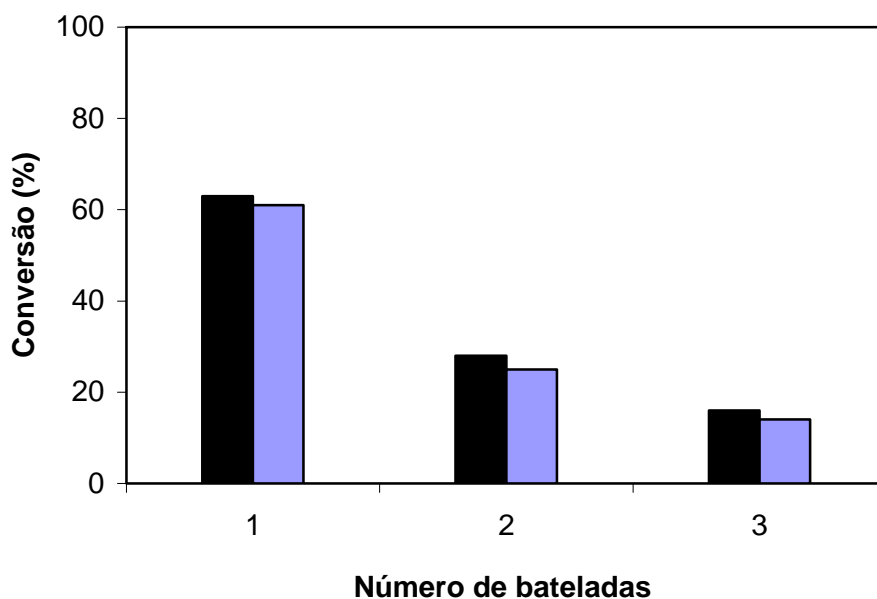


Figura 5.9 Efeito da reutilização da lipase na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol, empregando 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM, 8 g de DDOS, 2 g de etanol (1 g no T_0 e 1 g no $T_{30\text{ min}}$), a 50 °C.

Uma das hipóteses para a diminuição da atividade da enzima nas reações de esterificação é a formação de água que pode inibir a atividade catalítica da enzima. Este comportamento foi verificado por LIMA *et al.* (1995) que investigaram o efeito da reutilização sucessiva da enzima e da influência da água na esterificação entre ácido láurico e geraniol. Os experimentos foram realizados utilizando a lipase imobilizada de *Mucor miehei* e razão molar estequiométrica dos reagentes. Após três bateladas consecutivas, a conversão, após 45 minutos de reação, diminuiu de 92% para 60%. Segundo os autores, a conversão decrescia com o número de batelada, devido à perda de atividade catalítica causada pelo acúmulo de água sobre o suporte da enzima. O efeito do acúmulo de água foi confirmado pela recuperação de atividade da enzima após sua secagem até a quantidade de água inicial.

Um outro fator que pode ter influenciado nos resultados foi a presença do etanol que é um solvente hidrofílico. SILVA *et al.* (2006) estudaram a reutilização da enzima imobilizada Lipozyme RM-IM na síntese de hexadecanoato de etila na razão molar estequiométrica dos reagentes. Os experimentos foram conduzidos durante 2 horas utilizando 3% (m/m) de enzima a 70 °C. Os resultados obtidos mostram que a atividade catalítica da enzima foi nula na 2ª batelada (1ª reutilização). De acordo com os autores, a queda da atividade da enzima pode ser atribuída ao acúmulo de

água produzida sobre o suporte ou a inativação da enzima pelo etanol, que é solvente polar e hidrofílico, capaz de remover a camada de água essencial que envolve as enzimas.

5.3 SÍNTESE DE ÉSTER MONOALQUÍLICO – VIA QUÍMICA

5.3.1 Caracterização dos catalisadores sólidos

5.3.1.1 Composição química

A Tabela 5.2 apresenta a composição química da SAPO-34 e do ácido nióbio calcinados, obtida por FRX. Observa-se que os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e P_2O_5 são semelhantes aos observados por PRAKASH e UNNIKRISHNAN (1994) para o sólido não calcinado (20,8% de SiO_2 , 40,7% de Al_2O_3 , 38,5% de P_2O_5). Observa-se, também, a presença de uma significativa impureza carbonácea não eliminada durante a calcinação do sólido, provavelmente, oriunda, do agente modelador (morfolina).

Tabela 5.2 Composição química da SAPO-34 e do ácido nióbio.

| Catalisador | Teor de SiO_2 (%p/p) | Teor de Al_2O_3 (%p/p) | Teor de Nb_2O_5 (%p/p) | Teor de P_2O_5 (%p/p) | Teor de C (%p/p) | Teor de Fe_2O_3 (%p/p) |
|--------------|-------------------------------|--|--|---------------------------------------|------------------|--|
| SAPO-34 | 14,1 | 38,3 | | 40,0 | 7,6 | 0,03 |
| Ácido nióbio | - | - | 99,9% | - | - | 0,1 |

5.3.1.2 Estrutura cristalina

A Figura 5.10 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores.

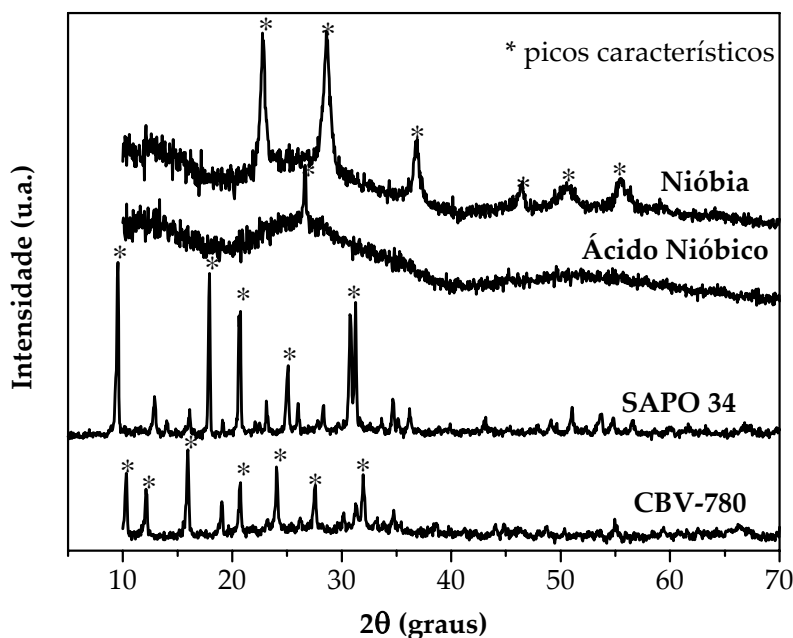


Figura 5.10 Difratogramas de raios X dos catalisadores.

Apenas picos correspondentes à estrutura cristalina de SAPO-34 foram observados, situados em $2\theta = 9,6^\circ$, $18,0^\circ$, $20,8^\circ$, $25,2^\circ$ e $30,8^\circ$, o que indica elevada pureza (KAISER, 1987; PRAKASH & UNNIKRIISHNAN, 1994). Não se verificou a presença de cristobalita (AlPO_4), sugerida por PRAKASH e UNNIKRIISHNAN (1994) como uma fase concorrente durante a síntese da SAPO-34.

Observa-se que a CBV-780 apresenta os picos característicos, situados em $2\theta = 16^\circ$, $19-21^\circ$, 24° , 27° e 32° (CHUAH *et al.*, 1996). Para a nióbia foram observadas as raias características da fase Nb_2O_5 ($2\theta = 22,6^\circ$, $28,5^\circ$ e $36,6^\circ$), enquanto o ácido nióbico é praticamente amorfo (JCPDS, 1998).

5.3.1.3 *Propriedades texturais*

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Propriedades texturais dos catalisadores.

| Catalisador | Área específica (m ² /g) | Área de microporos (m ² /g) | Volume de microporos (cm ³ /g) | Área de mesoporos (m ² /g) | Volume de mesoporos (cm ³ /g) |
|---------------|-------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|
| SAPO-34 | 536 | 570 | 0,27 | 0,2 | 0,002 |
| CBV-780 | 678 | 536 | 0,25 | 183 | 0,27 |
| Nióbia | 92 | ---- | ---- | 88 | 0,10 |
| Ácido Nióbico | 95 | 2,6 | 0,0001 | ---- | ---- |

A área específica obtida se situa na faixa de 490-611 m²/g, observada para amostras de SAPO-34 sintetizadas segundo diferentes metodologias (POPOVA *et al.*, 1998; CHEN *et al.*, 1999; WU *et al.*, 2004; AQUAYO *et al.*, 2005). Também o volume de microporos obtido se encontra na faixa de 0,24-0,28 cm³/g, observado na literatura (DAHL *et al.*, 1999 – a; AGUAYO *et al.*, 2005). Já o volume de mesoporos obtido é significativamente menor que o relatado por AGUAYO *et al.* (2005), igual a 0,06 cm³/g. Verifica-se que a estrutura da SAPO-34 sintetizado é predominantemente microporosa, uma vez que a área e o volume de mesoporos são relativamente pequenos.

A zeólita CBV-780 apresenta elevada área específica e estruturas predominantemente microporosas, pois a forma de suas isotermas de adsorção é característica de sólidos microporosos (TONETTO *et al.*, 2004). O volume de mesoporos é típico de zeólitas desaluminizadas (BEYERLEIN *et al.*, 1997; KATADA & NIWA, 2004) confirmando a perda de cristalinidade observada por DRX. Observa-se que a nióbia apresenta a menor área específica dentre os catalisadores estudados e é essencialmente mesoporosa, pois seu volume de microporos é praticamente nulo.

5.3.1.4 Propriedades térmicas

Os perfis de perda de massa das zeólitas, obtidos por ATG, são apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12.

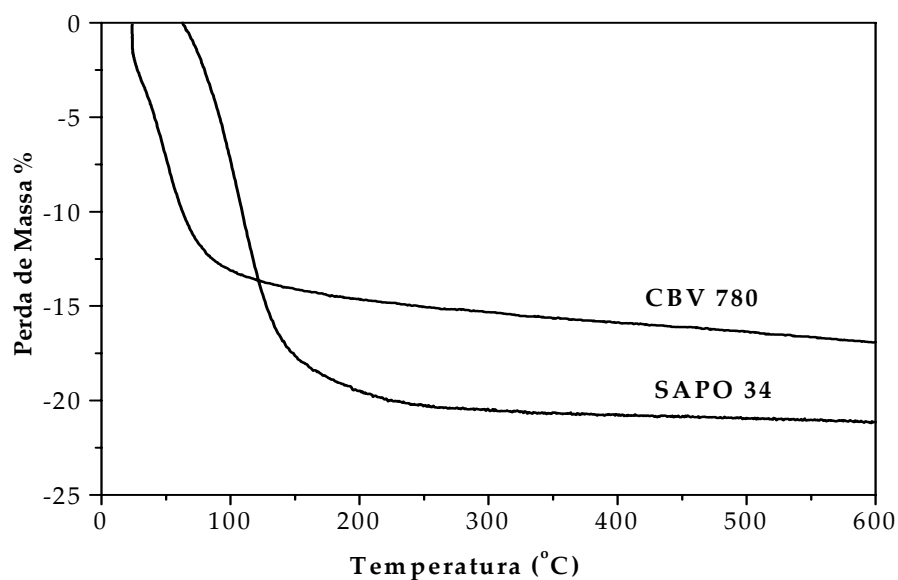


Figura 5.11 Perfis de perda de massa dos catalisadores.

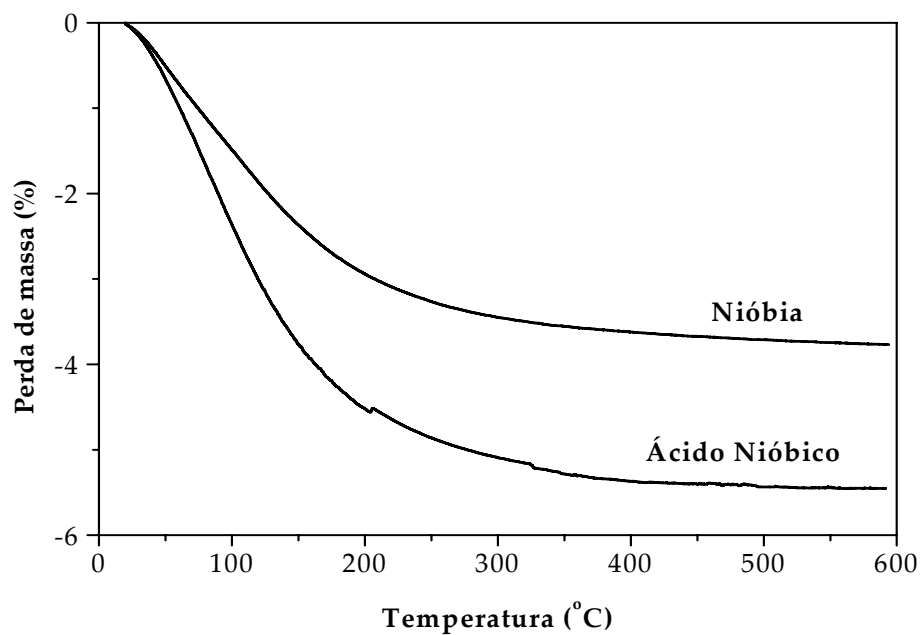


Figura 5.12 Perfis de perda de massa dos catalisadores.

A análise termogravimétrica permite determinar mudanças na massa em função da temperatura ou do tempo. A análise termogravimétrica dos catalisadores indicou apenas processos de perda de massa relativos à dessorção de água. A SAPO-34 apresentou a maior perda, cerca de 20%. Estes resultados indicam a estabilidade térmica dos catalisadores em temperaturas acima de 500 °C, o que é importante para as análises de propriedades ácidas onde serão empregadas temperaturas elevadas.

5.3.1.5 *Propriedades ácidas*

Dessorção de amônia a temperatura programada

Segundo TRIANTAFILLIDIS *et al.* (2001), um perfil de dessorção de NH₃ típico de zeólitas ácidas apresenta dois picos, denominados *b* e *a* (baixa e alta temperatura, respectivamente). Esses picos correspondem a sítios com diferentes forças ácidas e são observados a diferentes temperaturas. Essa caracterização dos sítios ácidos é uma indicação qualitativa da intensidade com que as moléculas de NH₃ são adsorvidas pelos sítios. A faixa de temperatura para picos característicos de sítios ácidos fracos é de 150-250°C; picos característicos de sítios ácidos fortes são observados em temperaturas acima de 350 °C.

Os perfis de dessorção da amônia para todos os catalisadores estão ilustrados na Figura 5.13.

Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por três curvas gaussianas: a primeira a temperaturas mais baixas (218-252 °C), relacionada aos sítios de baixa acidez; a segunda em temperaturas intermediárias (315-382 °C), relacionada a sítios de acidez moderada; a terceira a temperaturas mais altas (457-536 °C), correspondendo a sítios ácidos mais fortes. As Figuras 5.14 a 5.17 ilustram os perfis do SAPO-34, zeólita CBV-780, nióbia e ácido nióbico, respectivamente.

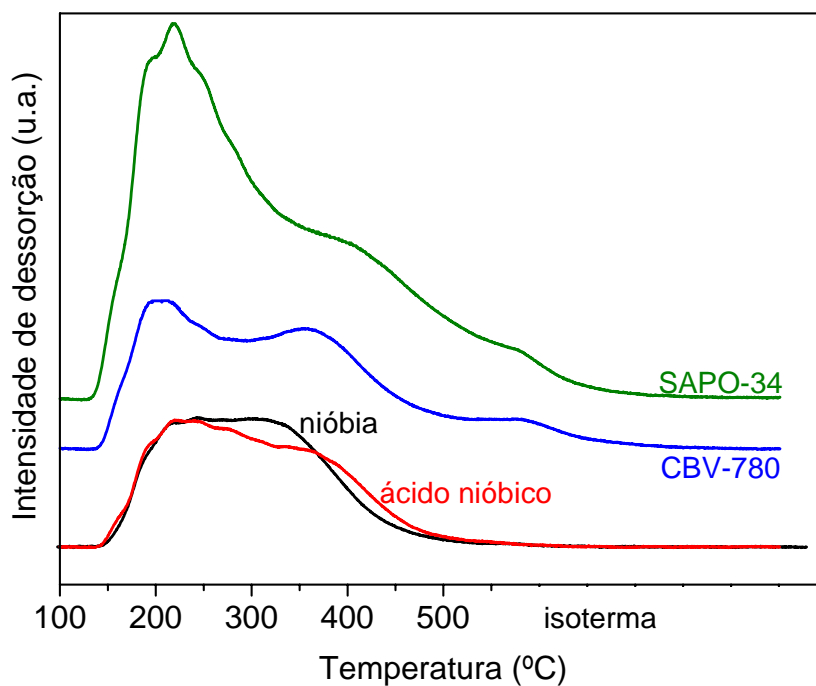


Figura 5.13 Perfis de dessorção de NH₃ dos catalisadores.

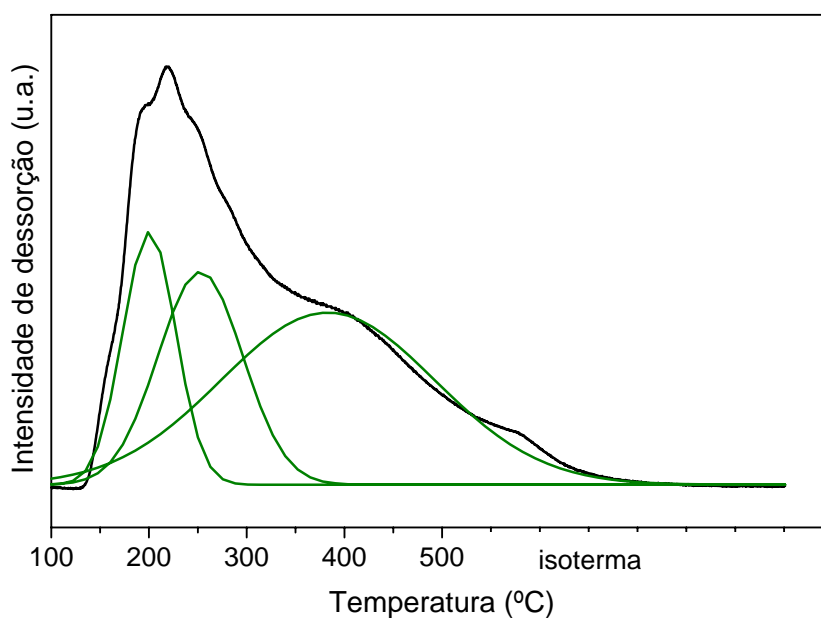


Figura 5.14 Perfil de dessorção de NH₃ da SAPO-34.

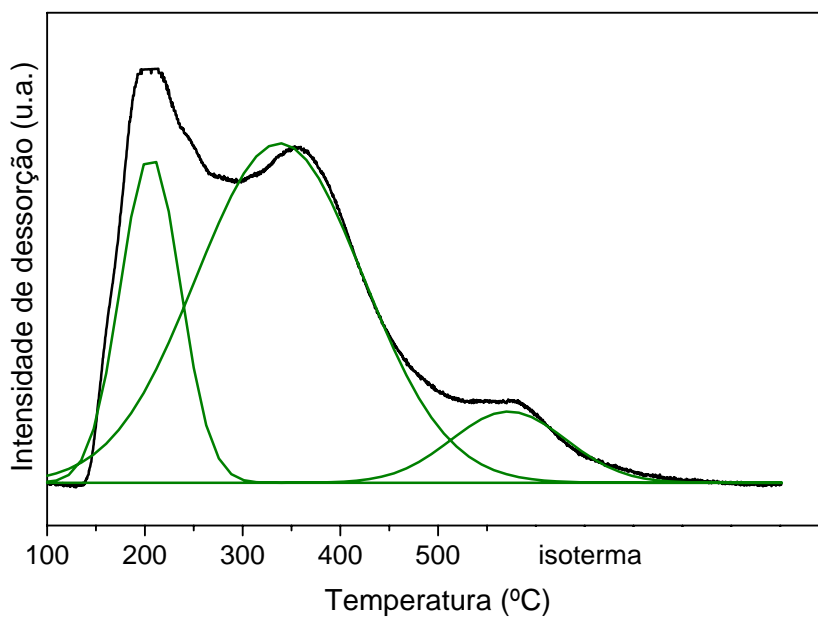


Figura 5.15 Perfil de dessorção de NH_3 da CBV-780.

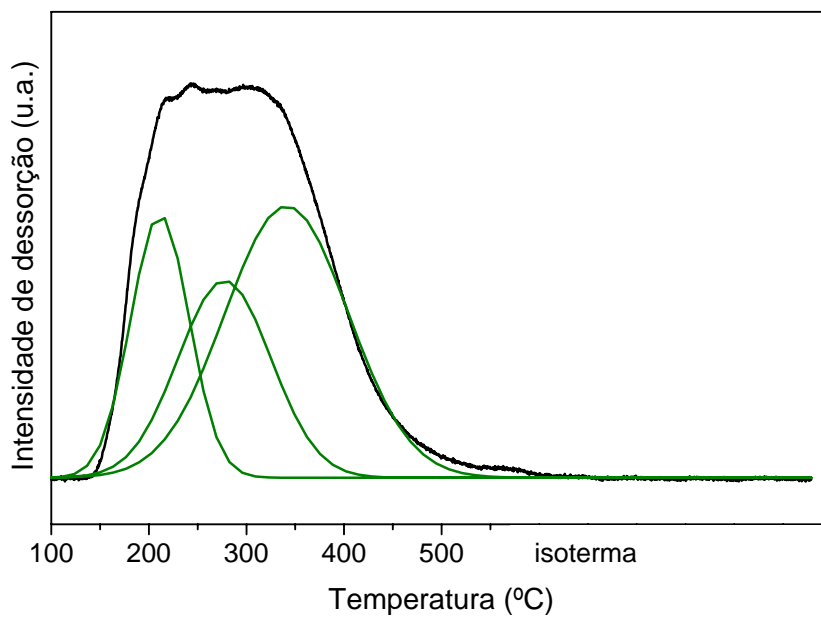


Figura 5.16 Perfil de dessorção de NH_3 da nióbia.

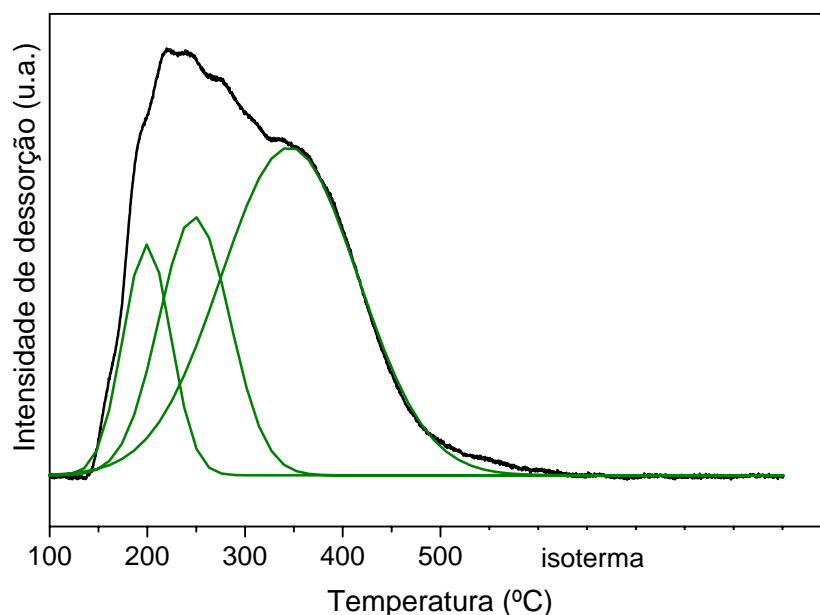


Figura 5.17 Perfil de dessorção de NH_3 do ácido nióbio.

PARLITZ *et al.* (1995) também observaram dois picos no perfil de dessorção da SAPO-34: um a aproximadamente 230 °C, atribuído a sítios ácidos fracos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis, e outro a aproximadamente 400 °C, relativo a sítios ácidos fortes de Brønsted.

A Tabela 5.4 apresenta a densidade de sítios ácidos de cada catalisador, calculada a partir da área sob cada perfil de dessorção de NH_3 . A cada perfil foram ajustadas três curvas gaussianas; a curva localizada em maior temperatura foi atribuída aos sítios ácidos mais fortes de cada catalisador, de modo que a temperatura dessa gaussiana (mostrada na Tabela 5.4) é uma indicação da força ácida do catalisador.

Tabela 5.4 Propriedades ácidas dos catalisadores.

| Catalisador | Densidade de sítios ácidos fracos (mmol/g) | Fração de sítios ácidos fortes(%) | Densidade total de sítios ácidos (mmol/g) | Maior temperatura de dessorção (°C) |
|--------------|--|-----------------------------------|---|-------------------------------------|
| SAPO-34 | 2,72 | 37 | 4,32 | 383 |
| CBV-780 | 0,48 | 44 | 0,86 | > 550 |
| Nióbia | 0,43 | 29 | 0,60 | 341 |
| Ácido Nióbio | 0,41 | 33 | 0,61 | 345 |

Para a SAPO-34, obteve-se uma densidade de sítios ácidos muito superior aos valores relatados por diversos autores (POPOVA *et al.*, 1998; DAHL *et al.*, 1999 – a; WU & ANTHONY, 2001; AGUAYO *et al.*, 2005), situados na faixa de 0,5-1,3 mmol/g.

A área sob cada perfil de dessorção para temperaturas menores que 340 °C foi relacionada à fração de sítios ácidos fracos presentes em cada catalisador; a área restante foi relacionada à fração de sítios ácidos fortes. A densidade mássica de sítios ácidos fortes diminuiu na seqüência: SAPO-34 > CBV-780 > Nióbia > Ácido Nióbico. No entanto, a zeólita CBV-780 é o catalisador que apresenta os sítios ácidos mais fortes, pois a temperatura máxima de dessorção (550 °C) ocorre já na etapa isotérmica da dessorção da NH₃. Para a SAPO-34, a densidade de sítios ácidos fortes obtida está ligeiramente maior que os valores relatados na literatura (AGUAYO *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2007; YOO *et al.*, 2007), situados na faixa de 0,18-1,3 mmol/g.

AGUAYO *et al.* (2005) também observaram dois picos no perfil de dessorção de NH₃ da SAPO-34: um a aproximadamente 230 °C, atribuído a sítios ácidos fracos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis, e outro a aproximadamente 400 °C, relativo a sítios ácidos fortes de Brønsted.

A acidez do óxido de nióbio (CBMM) foi avaliada por espectroscopia no infravermelho empregando piridina como molécula sonda. Os resultados demonstraram uma pequena interação da nióbia com a piridina indicando a presença de sítios ácidos fracos. A acidez foi atribuída à presença de sítios de Lewis (RODRIGUES, 2005). Esses resultados estão em acordo com as análises de dessorção de NH₃ do ácido nióbico e da nióbia, que indicam a predominância de sítios ácidos fracos.

5.3.2 Efeito do tipo de catalisador

Neste trabalho quatro tipos de catalisadores sólidos ácidos foram comparados na conversão de ácidos graxos na reação de esterificação do DDOS com etanol. Os catalisadores utilizados foram zeólita (CBV-780), SAPO-34, óxido de nióbio e ácido nióbico. Nas reações de esterificação foram conduzidas com 8 g de DDOS, 2 g de etanol, concentrações de 3% (m/m) de catalisador a 100°C. A Figura 5.18 apresenta

uma comparação da conversão obtida após 2,5 horas de reação de esterificação entre o DDOS e etanol.

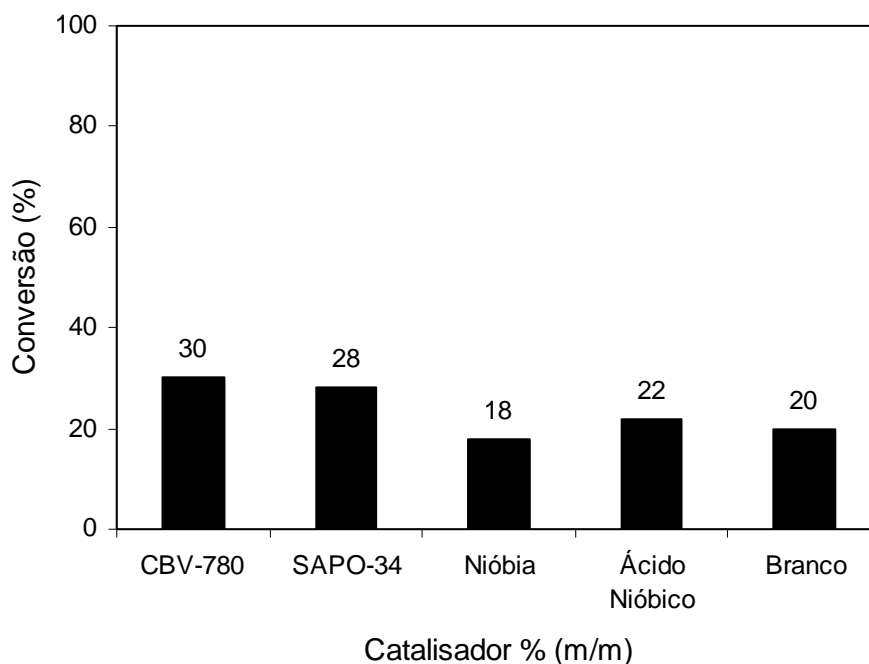


Figura 5.18 Comparação da conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol, empregando 3% (m/m) de catalisador a 100 °C.

Pode-se observar que a conversão de ácidos graxos foi semelhante, 30% e 28%, respectivamente, para a zeólita CBV-780 e SAPO-34. Os demais catalisadores apresentaram conversões similares a do teste em branco (sem catalisador).

A atividade catalítica está relacionada à densidade de sítios ácidos fortes. Embora a SAPO-34 apresente a maior densidade de sítios ácidos fortes a sua performance foi ligeiramente inferior a da CBV-780. A hidrofobicidade do catalisador, relacionada a relação Si/Al, é outra importante característica que influencia a sua atividade, pois ela diminui a inibição causada pela formação de água (CORMA, 2003) explicando a melhor conversão obtida com a CBV-780.

Resultados similares foram observados por FARIA *et al.* (2003), que investigaram a esterificação de ácidos graxos, provenientes de borras ácidas do processo de refino de óleo de palma com metanol, usando diferentes catalisadores ácidos heterogêneos a 140 °C. Os catalisadores heterogêneos estudados foram

zeólita CBV 760, zircônia sulfatada e zircônia dopada com tungstênio. Os resultados mostraram que, apesar das zircônias sulfatadas impregnadas com tungstênio apresentarem sítios ácidos ou superácidos eventualmente mais fortes, apresentaram menor conversão (30%) em relação a zeólita CBV 760 (85%).

Os resultados de VIEIRA (2005), estudando a síntese de hexadecanoato de etila, a partir da reação de esterificação entre ácido palmítico e etanol, catalisada por zeólitas HZSM-5, H-mordenita, CBV-760 e CBV-780, são semelhantes aos obtidos neste trabalho. Os experimentos foram realizados com a razão molar estequiométrica dos reagentes, na temperatura de 100 °C, com 3% (m/m) de catalisador e 2 horas de reação. Os melhores resultados de conversão foram obtidos utilizando a zeólita CBV-780, que converteu 23% de ácido graxo. A autora justificou esse resultado considerando a maior hidrofobicidade da zeólita CBV-780, que tem um valor elevado da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este efeito diminuiu a concentração de água no interior dos poros do catalisador e nas vizinhanças dos sítios ácidos, o que permitiu um deslocamento da reação de esterificação no sentido da formação dos produtos. De acordo com o autor, uma outra justificativa para o melhor desempenho da zeólita CBV-780 foi a força dos seus sítios ácidos de Brønsted.

MONTEIRO *et al.* (2005) estudaram a influência do tipo de álcool na esterificação da borra ácida de óleo de palma, a 130 °C com 2% (m/m) de Nb_2O_5 (HY-340 /CBMM). Os resultados revelaram conversões de ácidos graxos bem distintas, 80% e 23% para o metanol e etanol, respectivamente. O ensaio em branco (sem catalisador) utilizando etanol apresentou uma conversão de 20%. Segundo os autores, uma possível explicação seria que a conversão de ácidos graxos diminui com o aumento da cadeia do álcool, devido à polaridade do álcool, conforme também observado por MABARAKA *et al.* (2003). Além disso, como os sítios ativos do Nb_2O_5 , são oriundos de moléculas de água que geram hidroxilas e íons H^+ na superfície, parecem ser atacados e desativados pelo etanol, perdendo sua força inerente ao balanço de carga na superfície do óxido de nióbio. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos por MONTEIRO *et al.* (2005).

RODRIGUES (2005) investigou a esterificação da borra ácida do óleo de palma com metanol empregando óxido de nióbio (CBMM). As reações foram conduzidas com a razão molar 1:3 de ácidos graxos/ metanol, 2% (m/m) de

catalisador a 130 °C, durante 1 hora. A conversão obtida foi de cerca 40%. O teste em branco (sem catalisador) apresentou uma conversão de 20%. Os resultados de Rodrigues são distintos dos obtidos neste trabalho. Essas diferenças podem ser atribuídas à temperatura de reação e ao tipo de álcool empregado.

A catálise heterogênea é muito influenciada pela difusão dos reagentes do meio reacional para os sítios ativos dos catalisadores. DÍAZ *et al.* (2000) compararam a atividade catalítica de catalisadores mesoporosos com a mesma concentração de grupos sulfônicos, porém com diferentes tamanhos de poros na esterificação de ácido láurico com glicerol. Os tamanhos dos poros dos catalisadores utilizados variam de 10 a 14Å. Os resultados mostraram que no catalisador de menor poro a taxa de conversão foi menor em relação à obtida com o catalisador de 14 Å devido à dificuldade de transferência de massa. Neste trabalho, a zeólita CBV-780, apresenta a maior área de mesoporos, com isso, favoreceu a atividade catalítica em relação aos demais catalisadores.

5.3.3 Efeitos da concentração do catalisador (CBV 780)

Considerando que os melhores resultados de conversão de ácidos graxos foram obtidos na reação empregando a zeólita CBV-780, experimentos com diferentes concentrações desse catalisador foram realizados, mantendo-se a temperatura de 100°C e empregando-se 8 g de DDOS e 2 g de etanol. As concentrações do catalisador testadas foram 1,5%, 3%, 4,5%, 6%, 7,5% e 9% (m/m). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.19.

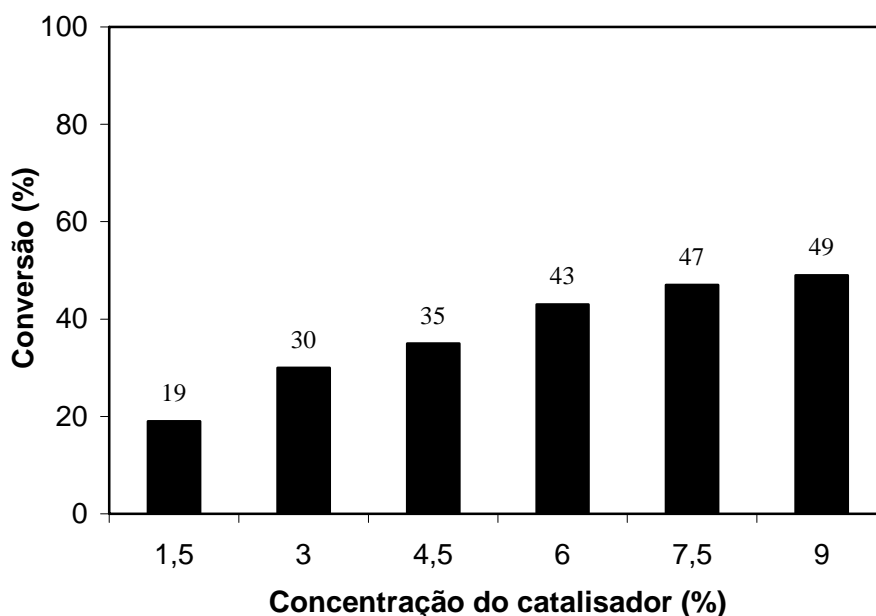


Figura 5.19 Efeitos da concentração do catalisador CBV 780 na conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com 2g de etanol, a 100 °C.

Observou-se que um aumento da concentração de catalisador no meio reacional promoveu um aumento da conversão de ácidos graxos. A maior conversão obtida foi de 49%, utilizando 9% (m/m) de catalisador. Uma explicação evidente para este fato é que o aumento da concentração de catalisador aumenta a disponibilidade de sítios ácidos no meio reacional. No entanto, não houve um aumento significativo da conversão quando a concentração de catalisador aumentou de 7,5 % m/m para 9% m/m.

Resultados semelhantes foram obtidos por JUAN *et al.* (2007) investigando o efeito da quantidade de catalisador nas reações de esterificação entre ácido oléico e n-butanol, utilizando sulfato de zircônio em suporte de sílica. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de catalisador no meio reacional promoveu um aumento da conversão de ácido oléico. A maior conversão obtida foi de cerca de 95% utilizando 7% (m/m) de catalisador. Segundo os autores, este resultado é esperado, uma vez que, o aumento da concentração do catalisador aumenta a disponibilidade de sítios ácidos no meio reacional, e com isso favorece a acessibilidade de maior quantidade de reagente aos sítios ativos do catalisador. No entanto, não houve um aumento significativo da conversão quando a concentração de catalisador aumentou de 5% a 7% (m/m).

O efeito da variação da concentração de catalisador foi estudado por RODRIGUES (2005) na esterificação utilizando borra ácida de óleo de palma, com a razão molar dos reagentes igual a 1:3 a 130°C após 1 hora de reação, em três sistemas: zeólita beta, óxido de nióbio e ácido polinaftaleno sulfônico. Em todos os sistemas foi observado que um aumento na concentração de catalisador no meio reacional promoveu um aumento da conversão para o mesmo tempo de reação. Os resultados mostraram que a concentração ótima de catalisador deve ser igual ou superior a 2% m/m.

RAMU *et al.* (2004) também estudaram o efeito da concentração de catalisador nas reações de esterificação de ácido palmítico com metanol empregando o catalisador WO_3/ZrO_2 . Os autores observaram um aumento significativo da conversão ao variarem a concentração de catalisador de 30% para 50% (m/m). No entanto, um maior aumento de concentração de catalisador para 75% (m/m) produziu apenas um ligeiro aumento na conversão.

5.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

A síntese de ésteres monoalquílicos a partir do DDOS foi avaliada na presença de biocatalisadores (as enzimas Lipozyme RM-Im, Lipozyme TL-IM e Novozym 435) e de catalisadores sólidos químicos (zeólita comercial CBV 780 (Zeolyst), silico-alumino fosfato (SAPO-34), óxido de nióbio e ácido de nióbio comercial). Os resultados, apresentados nos itens anteriores deste capítulo, mostraram que dentre os catalisadores químicos utilizados, zeólita CBV 780 e SAPO-34, foram os mais eficientes na síntese de ésteres monoalquílicos. Entre os biocatalisadores, os resultados mostraram que a enzima Novozym 435, foi a que permitiu a maior conversão. Comparando os resultados obtidos na via química e enzimática na esterificação do DDOS, observa-se que o emprego de lipases imobilizadas permitiu a obtenção de maiores conversões em relação aos catalisadores sólidos químicos, para um mesmo tempo de reação).

A Figura 5.20 apresenta os resultados referentes à conversão, após 2,5 horas de reação, para os melhores catalisadores utilizados (Novozym 435, Lipozyme RM-IM, Zeólita CBV 780 e SAPO-34) na reação de esterificação do DDOS com etanol. As condições reacionais foram: 8 g de DDOS, 3% (m/m) de catalisador, 2 g de etanol a 50°C. Para os catalisadores sólidos químicos a temperatura foi de 100 °C.

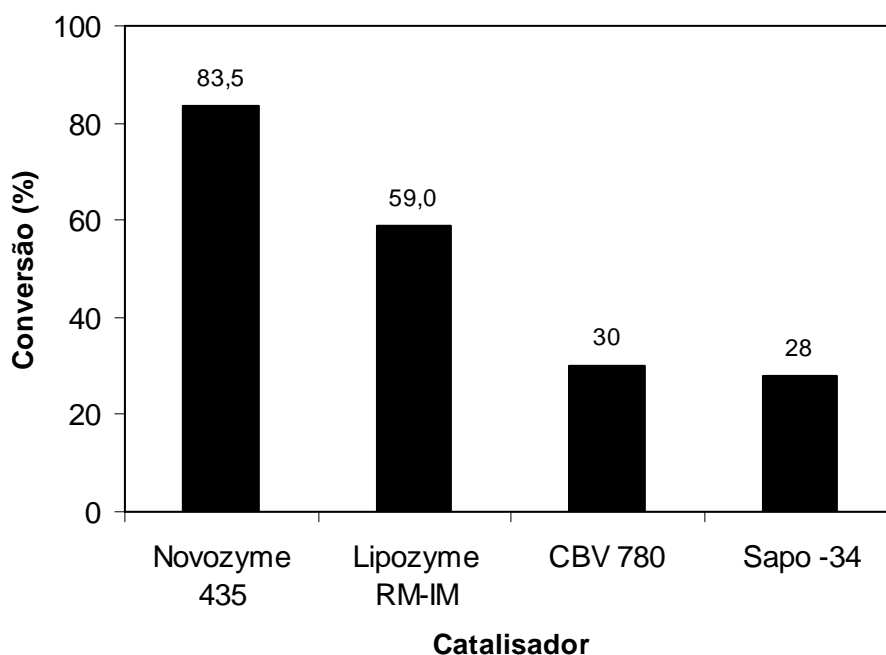


Figura 5.20 Comparação dos catalisadores (Novozym 435 e Lipozyme RM-IM a 50 °C, zeólita CBV 780 e SAPO-34 a 100 °C) em relação à conversão de ácidos graxos após 2,5 horas de reação de esterificação do DDOS com etanol.

De acordo com os resultados, pode-se observar que a conversão nas reações catalisadas por lipases é em torno de três vezes maior que a obtida com os catalisadores sólidos químicos, para um mesmo tempo de reação (2,5 horas), além de atuarem em temperaturas mais baixas.

As enzimas apresentam um alto grau de especificidade, atuam em condições mais brandas de temperatura e pressão e são mais eficientes na conversão em produtos. No entanto, estas condições mais brandas limitam a utilização das enzimas, já que elas podem sofrer desnaturação pelo aumento de temperatura e ainda podem sofrer perda da estabilidade da estrutura devido ao acúmulo de cargas promovida por valores extremos de pH. No entanto, o desenvolvimento da catálise enzimática, e o emprego de novas técnicas para produzir oleoquímicos (substâncias químicas derivadas das gorduras e dos óleos naturais), têm favorecido o uso de enzimas em sínteses em meio orgânico (DIAS *et al.*, 2006; ILLANES, 1994; VILLENEUVE *et al.*, 2000).

De acordo com os resultados, numa primeira avaliação, a utilização de lipases imobilizada em comparação aos catalisadores sólidos se torna uma alternativa mais atraente. No entanto, é importante ressaltar a necessidade de um estudo mais amplo

na utilização dos catalisadores sólidos químicos para legitimar a lipase como melhor opção de catalisador para este processo.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

6.1.1 Síntese de ésteres etílicos: Via enzimática

No presente estudo, foram avaliados o emprego de catalisadores sólidos químicos e enzimas comerciais na síntese de ésteres etílicos a partir da reação de esterificação do destilado de desodorização do óleo de soja com etanol, em meio sem solvente. A matéria prima utilizada apresentou cerca de 73% de acidez e sua composição química em relação aos ácidos graxos apresenta predominância do ácido palmítico (30,9%), seguido do oléico (23,8%) e do esteárico (23%). Estes resultados confirmam a possibilidade do uso desta matéria prima para produção de biodiesel, devido à elevada concentração de ácidos graxos. Este processo pode gerar um biodiesel de menor custo de produção, uma vez que o DDOS é um subproduto do processo do refino do óleo de soja e possui um custo menor que o dos óleos vegetais refinados.

O estudo dos efeitos da concentração do etanol na síntese de ésteres etílicos a partir do DDOS empregando Lipozyme RM-IM mostrou que, o aumento da concentração do etanol, não favoreceu tal síntese. A maior conversão (59%) foi obtida empregando razão estequiométrica dos reagentes a 50 °C e concentração de Lipozyme RM-IM de 3,0% (m/m) após 2,5 horas. As reações de esterificação com excesso de etanol apresentaram conversões menores devido à capacidade do etanol de modificar as interações água-enzima e de penetrar na camada essencial de água que estabiliza a enzima.

A adição escalonada do etanol mostrou que é possível minimizar o efeito prejudicial do etanol na atividade da enzima. A adição de 4 g de etanol em quatro etapas, de 30 em 30 minutos, ($T_0= 1g$; $T_{30min}= 1g$; $T_{60min}= 1g$; $T_{90min}= 1g$) resultou na maior conversão (68%).

Foi observado um aumento da conversão de ácidos graxos com o aumento da temperatura de 45 °C a 50 °C. Em temperaturas maiores que 50 °C, a conversão diminuiu devido à desativação térmica da enzima em elevadas temperaturas e longos tempos de reação. Além disso, o etanol, por se tratar de uma substância

altamente hidrofílica, também pode ter contribuído para essa desativação devido ao seu efeito desnaturante sobre a lipase.

Quanto ao tipo de biocatalisador, dentre as enzimas estudadas, a Novozym 435 foi a mais ativa, permitindo conversão de 83,5 % dos ácidos graxos presentes no DDOS empregando 2 g de etanol ($T_0 = 1$ g e $T_{30 \text{ min}} = 1$ g) a 50 °C, após 90 minutos de reação.

A possibilidade da reutilização da lipase imobilizada foi verificada para síntese de ésteres etílicos empregando Lipozyme RM-IM. A atividade da enzima diminuiu à medida que foi reutilizada. A enzima apresentou atividade catalítica até a 3ª batelada (2ª reutilização) realizada onde foi obtida uma conversão de 15%. As lipases comerciais imobilizadas Lipozyme RM-IM e Novozym 435 constituem alternativas atraentes ao emprego de ácidos fortes como catalisadores das reações de esterificação para a produção de biodiesel, apresentando além das vantagens da catálise enzimática (condições reacionais brandas, especificidade, não toxicidade) as vantagens da catálise heterogênea (reutilização do catalisador, não geração de efluentes ácidos, etc.).

6.1.2 Síntese de ésteres etílicos: Via química

Dentre os catalisadores sólidos químicos estudados, a zeólita CBV 780 e o SAPO-34 foram ativos na reação de esterificação do destilado de desodorização do óleo de soja com etanol. No entanto, esses catalisadores apresentaram valores de conversões bem inferiores (30% e 28%, respectivamente) aos obtidos com a Novozym 435 para o mesmo tempo de reação e empregando uma temperatura mais elevada (100 °C). Além disso, a nióbia e o ácido nióbico não mostraram atividade na síntese de ésteres etílicos nas condições estudadas.

O efeito da concentração de catalisador na síntese de ésteres etílicos utilizando zeólita CBV 780 mostrou que ocorreu o aumento da conversão com o aumento da concentração do catalisador, o que era esperado. No entanto, não houve um aumento significativo da conversão quando a concentração de catalisador aumentou de 7,5% para 9% (m/m).

6.2 SUGESTÕES

As seguintes sugestões são destacadas para trabalhos futuros:

- ✓ Avaliar os efeitos da presença de peneiras moleculares na síntese enzimática de ésteres etílicos a partir do DDOS com etanol, em meio sem solvente, em reator fechado.
- ✓ Verificar a possibilidade de reutilização da enzima Novozym 435, na síntese de ésteres etílicos a partir do DDOS com etanol.
- ✓ Verificar a viabilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores químicos estudados neste trabalho.
- ✓ Realizar a avaliação econômica do processo, por via química e por via enzimática, para melhor comparação entre a performance dos mesmos.
- ✓ Estudar a síntese de ésteres etílicos a partir da esterificação do DDOS com etanol utilizando reator contínuo.
- ✓ Determinar a cinética da reação de esterificação do DDOS com etanol.
- ✓ Investigar a influência da temperatura na síntese de ésteres etílicos a partir da esterificação do DDOS com etanol na presença de catalisadores sólidos ácidos.
- ✓ Avaliar a qualidade do biodiesel obtido a partir da esterificação do DDOS com etanol. Esta verificação poderá ser feita através da caracterização dos produtos da esterificação e comparando com as especificações estabelecidas para o biodiesel.
- ✓ Caracterizar a acidez dos catalisadores empregando piridina como molécula sonda na espectroscopia de infravermelho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. Refino de óleo de soja. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/soja/refinação.htm>. Acesso em 12 de setembro de 2007.

AGUAYO, A. T.; GAYUBO, A. G.; VIVANCO, R.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. *Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins*. Applied Catalysis A: General, v. 283, p. 197, 2005.

AGUIEIRAS, E. C. G.; DIAS, P. T. C.; SILVA, M. A. P.; LANGONE, M. A. P. *Síntese enzimática de ésteres monoalquílicos através de esterificação direta em meio sem solvente*. Em anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, v. X, p. XX, 2007.

AIRES-BARROS, M. R. *Biocatálise em solventes orgânicos*. Boletim de Biotecnologia, v. 72, p. 2, 2002.

AL-ZUHAIR, S.; JAYARAMAN, K. V.; KRISHNAN, S.; CHAM, W. *The effect of fatty acid concentration and water content on the production of biodiesel by lipase*. Biochemical Engineering Journal, v. 30, p. 212 – 217, 2006.

AOCS Official Method. *Iodine Value of Fats and Oils, Cyclohexane-Acetic Acid Method*. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, edited by D. Firestone, ed. 5, AOCS, Champaign, 1998.

APPLEBY, D. B. Glycerol. In: KNOTHER, G. *The biodiesel Handbook*. Cap. 4, New York: American Oil Chemists Society, 2005.

ARIELA, V. P.; JAYNE, C. S. B.; HEIZIR, F. C. *Estudo da influência do solvente, carboidrato e ácido graxo na síntese enzimática de ésteres de açúcares*. Química Nova, v. 28, n. 5, p. 792 - 796, 2005.

ARROYO, P. A. *Alquilação de isobutano com 2-buteno sobre zeólitas modificadas de diferentes estruturas*. 1996. 192 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

BARROS, Z. S. *Transformação de metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas HZSM-5*. 2007. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BATAMACK, P.; VICENTE, R.; FRAISSARD, J.; *The acidity of niobic acid studied by 1h broad-line NMR at 4k and 1h MAS NMR at room temperature: comparison with other solid acids*. Catalysis Today, v. 28, p. 31 – 39, 1996.

BERNARDES, O. L.; BELAQUA, J. V.; LEAL, M. C. R.; FREIRE, D. M. G.; LANGONE, M. P. *Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase*. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 136, p. 105 – 113, 2007.

BEVILAQUA, J. V. *Estudo de catálise enzimática em meio orgânico pra produção de protótipo de fármaco antiasmático*, 2005, 117 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Programa de Engenharia química / COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BEYERLEIN, R. A.; CHOI-FENG, C.; HALL, J. B.; HUGGINS, B. J.; RAY, G. J. *Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites*. Topics in Catalysis, v. 4, p. 27, 1997.

BHATT, N.; PATEL, A.; *Esterification of 1° and 2° alcohol using an ecofriendly solid acid catalyst comprising 12-tungstosilic acid and hydrous zirconia*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 238, p. 223 - 228, 2005.

BLOOMER, S.; ADLERCREUTZ, P.; MATTIASSON, B. *Facile synthesis of fatty acid esters in high yields*. Enzyme Microbial and Technology, v. 14, p. 546 – 552, 1992.

BRASIL. Casa civil da Presidência da República. Grupo de trabalho Interministerial – CTI. Relatório final – Anexo I. Brasília: Imprensa oficial, p. 08, 2003 *apud* DÁLIA, W. S. *O futuro do biodiesel – A produção de biodiesel: Uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste brasileiro*. Série Política Industrial, Tecnologia e de Comercio Exterior - 14. Brasília, DF, p. 83, 2006.

BRASIL, Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2006. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf. Acesso em 28 de setembro de 2006.

BURKERT, J. F. M.; MAUGERI, F.; RODRIGUES, M. I. *Optimization of extracellular lipase production by Geotrichum sp. Using factorial design*. Bioresource Technology, v. 91, p. 77 – 84, 2004.

CARVALHO, C. A. G.; FARIAS, A. M. D.; PASTURA, N. M. R.; SCOFIELD, C. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALES, W. A. *Transesterificação do Óleo de Soja através de Catalisadores Sólidos Básicos Suportados em Nióbia*. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Niobia04.pdf>. Acesso em 27 de outubro de 2007.

CASTILHO, L. R.; POLATO, C. M. S.; BARUQUE, E. A., SANTANNA Jr.; G.L., FREIRE, D.M.G. *Economic analysis of lipases production by Penicillium restrictum in solid-state and submerged fermentation*. Biochemical Engineering Journal, v. 4, p. 239 - 247, 2000.

CHEN, D.; REBO, H. P.; HOLMEN, A. *Diffusion and deactivation during methanol conversion over SAPO-34: a percolation approach*. Chemical Engineering Science, v. 54, p. 3465, 1999.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH P.; BUNYAKAN C. *Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate*. Biomass and Bioenergy, v. 31, p. 563 - 568, 2007.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; CHEONG, S. A.; CHAN, K. S. *The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia*. Applied Catalysis A: General, v. 145, p. 267, 1996.

CLAUSS, J. *Interesterificação de óleo de palma*. Óleos & Grãos, v. 5, p. 31, 1996.

CORMA, A. *Solid acid catalysts*. Current opinion in solid state & material science, v. 2, p. 63 – 75, 1997 *apud* VIEIRA, A. P. A. *Síntese de ésteres monoalquílicos de ácidos palmítico utilizando lipase imobilizada e zeólitas*, 2005. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro.

CORMA, A. *State of the art and future challenges of zeolites as catalysis*. Journal of Catalysis, v. 216, p. 298 – 312, 2003.

DAHL, I. M.; MOSTAD, H.; AKPORIAYE, D.; WENDELBO, R. *Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 29, p. 185, 1999 – a.

DÁLIA, W. S. *O futuro do biodiesel - A produção do biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste brasileiro*. Série Política Industrial, Tecnologia e de Comercio Exterior - 14. Brasília, DF, p. 27, 2006.

DALLA-VECCHIA, A.; NASCIMENTO, M.G.;SOLD, V. *Aplicações sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros*. Química Nova, v. 27 n° 4. São Paulo, 2004.

DIAS, P. T. C.; SILVA, M. A. P.; LANGONE, M. A. P. *Síntese de oleato de butila usando lipase imobilizada em meio sem solvente* in Anais XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, v. 1, p. 1, 2006.

DÍAZ, I.; MÁRQUEZ – ALVAREZ, C.; MOHINO, F.; ET AL; *Combined alky and functionalization of MCM-41- type sílica – part 2 – esterification of glycerol with fatty acids*. Journal of Catalysis, v. 193, p. 295 – 302, 2000.

DORDICK, J. S. *Review: Enzymatic catalysis in monophasic organic solvent*. Enzyme Microbial and Technology, v. 11, p. 194 – 211, 1989.

DU, W.; XU, Y.; LIU D.; ZENG, J. *Comparative study on lipase-catalysed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors*. Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic, v. 30, p. 125 – 129, 2004.

EL-SHARKAWY, E. A.; AL-SHIHRY, S. S. *Preparation of butyl acetate using solid acid catalysts: textural and structural characterization*. Materials Letters, v. 58, p. 2122 - 2127, 2004.

FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; JÚNIOR, N. M.; VIEIRA, E. C.; CONTANTINO, A. M.; SILVA, C. M.; ARANDA, D. A. G. *Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel*. In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Angra dos Reis – RJ, v. 2, p. 943 - 946, 2003.

FERNANDES, L. D. Estudo sobre catalisadores bifuncionais na reação de isomerização de n-alcanos e de etilbenzeno, 1996. 170 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996.

FORESTI, M. L.; FERREIRA, M. L. *Solvent-free ethyl oleate synthesis mediated by lipase from Candida antarctica B adsorbed on polypropylene powder*. Catalysis Today, v. 107, p. 23 – 30, 2005.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*. Catalysis Communications, v. 5, p. 721 – 723, 2004.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. *Biodiesel Fuel Production With Solid Amorphous-Zirconia Catalysis In Fixed Bed Reactor*. Biomass and Energy, v. 30, p. 870 – 8073, 2006.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405 – 416, 2001.

GANDHI, N. N.; SAVANT, S. B.; JOSHI, J. B. *Specificity of a lipase in ester synthesis: Effect of alcohol*. Biotechnology Progress, v. 11, p. 282 – 287, 1995.

GARCIA, T.; SANCHEZ, M.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. *Enzymatic synthesis of fatty esters Part I. Kinetic approach*. Enzyme Microbial and Technology, v. 25, p. 584 – 590, 1999a.

GARCIA, T.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. *Kinetic model for the esterification of oleic acid and cethyl alcohol using an immobilized lipase as catalyst*. Chemical Engineering Science, v. 55, p. 1411 – 1423, 2000.

GHAMGUI, H.; K- CHAÂBOUNI, M.; GARGOURI, Y. *Butyl oleate synthesis by immobilized lipase from Rhizopus oryzae: A comparative study between n-hexane and solvent – free system*. Enzyme and Microbial Technology, v. 35, p. 355 – 363, 2004.

GIANNETTO, G. P. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Edt – Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GIACOMETTI, J.; GIACOMETTI, F.; MILIN, C.; VASIC-RACKI, D. *Kinetic characterization of enzymatic esterification in a solvent system: adsorptive control of water with molecular sieves*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 11, p. 921 – 928, 2001.

GOMES, F. M.; PAULA, A. V.; SILVA, G. S.; CASTRO, H. F. *Determinação das propriedades catalíticas em meio aquoso e orgânico da lipase de Cândida rugosa imobilizada em celulignina quimicamente modificada por carbonildimidazol*. Química Nova, v. 29, nº 4, p. 710 – 718, 2006.

GONÇÁLVES, R. G. *Catalisadores homogêneos na produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos*, 2005, 81 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de

Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro.

GREGG, S., SING, K. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, 1982.

GUTARRA, M. L. E. *Produção de lipase por fermentação no estado sólido: Seleção de fungos produtores e estudo das condições de cultivo*, 2003, 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Química – IQ, Rio de Janeiro.

HABULIN, M.; KRMEJ, V.; KNEZ, Z. Synthesis of oleic acid esters catalysed by immobilized lipase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 338 – 342, 1996.

HAMMOND, E. G.; GLATZ, B. A. Em *Food Biotechnology*. Elsevier Publishers Limited, v. 2, p. 173 – 217, 1988.

HASAN, F.; SHAH, A. A.; HAMMED, A. *Industrial applications of microbial lipases*. *Enzyme and Microbial Technology*, in press, 2006.

HE, X.; CHEN, B.; TAN, T. *Enzymatic synthesis of 2-ethylhexyl esters of fatty acids by immobilized lipase from Candida sp.* 99-125. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 18, p. 333 – 339, 2002.

HU, X. C.; CHUAH, G. K.; JAENICKE, S. *Liquid-phase regioselective benzylation of bromobenzene and other aromatics over microporous zeolites*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 153 – 161, 2002.

ILLANES, A. *Biología de enzimas*. Ediciones Universitarias de Valparaíso, Chile, 1994.

IPB – Instituto Brasileiro de Petróleo. *Manual de caracterização de catalisadores*, Comissão de Catálise, 1995.

IZUMI, Y. *Heteropoly compounds as water-tolerant catalysts in organic reactions*. *Catalysis Today*, v. 33, p. 371, 1997.

JAEGER, K. E., DIJKSTRA, B. W., REETZ, M. T. *Bacterial biocatalysts: molecular biology, three-dimensional structures, and biotechnological applications of lipases*. *Ann. Rev. Microbiol*, v. 53, p. 315 - 351, 1999.

JAEGER, K. E.; REETZ, T. M. *Microbial lipase from versatile tools for biotechnology*. *Trends Microbiol*, v. 16, p. 396-403, 1998.

JEHNG, L. M.; WACHS, L. E. *The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts*. *Catalysis Today*, n.8, p.37 - 55, 1990.

JCPDS - JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *International Center for Diffraction Data, Pennsylvania*, 1998.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. *Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition*. Applied Catalysis A: General, n. 332, p. 209 – 215, 2007.

JÚNIOR, N. M.; SOUZA, P. H. G.; PEREIRA, R.E.; CARVALHO, L.M.; FARIA, W. L. S.; SALES, A. S.; BOM, E. P. S.; ARANDA, D. A. G. *Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica*. Em Anais do 12º Congresso Brasileiro de catálise. Angra dos Reis – RJ, v. 2, p. 947 - 951, 2003.

KAISER, S. W. *Production of light olefins from aliphatic hetero compounds*. US Patent 4677243, 1987.

KATADA, N.; NIWA, M. *Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia*. Catalysis Surveys from Asia, v. 8, n. 3, p. 161, 2004.

KAWABATA, T.; MIZUGAKI, T.; BITANI, K.; ET AL. *Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst*. Tetrahedron Letters, v. 44, p. 9205 - 9208, 2003.

KAZLAUSKAS, R. J; BORNSCHEUER, U. T. *Biotransformation with lipases*, In: Rehm HJ, Pihler G., Stadler A., Kelly P.J.W. editors. Biotechnology, New York, v. 8, p. 37-192, 1998.

KHALIL, C. N. *O futuro do biodiesel - As tecnologias de produção de biodiesel*. Série Política Industrial, Tecnologia e de Comercio Exterior - 14. Brasília, DF, p. 83, 2006.

KNOTHE, G. *Structure Indices in Fatty Acid Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value?*, Journal American Oil Chemists Society, v. 79, ed. 9, p. 847-854, 2002.

KOSKINEN, A. M. D.; KLIBANOV, A. M. *Enzymatic Reaction in Organic Media*. 1 ed. London: Blackie Academic & Professional, 1996.

KURIAKOSE, G; NAGARAJU, N. *Selective synthesis of phenyl salicylate (salol) by esterification reaction over solid catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 223, p. 155 – 159, 2004.

LABORATORY PRACTICE, v. 22, n. 8, p 175 - 176, 1973.

LANGONE, M. A. P. *Síntese de triglicérides catalisada por lipase*, 1998. 168 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LANGONE, M. A. P.; SANT'ANA, G. J. *Enzymatic synthesis of medium-chain triglycerides in a solvent-free system*. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 77 – 79, p. 759 – 770, 1999.

LEE, Y. –J.; BAEK, S. –C.; JUN, K. –W. *Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method*. Applied Catalysis A: General, V. 329, p. 130 – 136, 2007.

LIEPOLD, A.; ROOS, K.; RESCHETILOWSKI, W. *Mesoporous MCM-41 materials – effects of acidity and porosity on catalytic properties*. Chemical Engineering Science, v. 51, n. 11, p. 3007 – 3012, 1996.

LIMA, F. V.; PYLE, D. L.; ASENJO, J. A. *Factors affecting the esterification of lauric acid using an immobilized biocatalyst: enzyme characterization and studies in a well-mixed reactor*. Biotechnology and Bioengineering, v. 46, p. 69 - 79, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCARDT, U. *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885 – 892. 2001.

LUZ, A. B. *Zeólitas Propriedades e usos industriais*. Tecnologia Mineral, RJ, CETEM,/CNPq, v. 68, 1995.

MAHADIK, N. D.; BASTAWDE, K. B.; PUNTAMBEKAR, U. S.; KHIRE, J.M.; GOKHALE, D. V. *Production of acidic lipase by Aspergillus niger in solid state fermentation*. Process Biochemistry, v. 38, p. 715 – 721, 2002.

MALEATA FX. *Engineering of/with lipases: scope and strategies*. In Maleata FX editor, Engineering of/with lipases. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p. 1 - 6, 1996.

MARQUES, G. G. O futuro do biodiesel – Biodiesel: visão da indústria automobilística. Série Política industrial, Tecnologia e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, p.127, 2006.

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V.S.Y.; SHANKS, B. H. *Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid*. Journal of Catalysis, v. 219, p. 329 – 336, 2003.

MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. *Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid*. Journal Catalysis, v. 229, p. 365 – 373, 2004.

MEIRELLES, F. S. Biodiesel. *Informe Departamento Econômico FAESP*, n. 67, Out. 2003. Disponível em: <<http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/biodiesel.pdf> > Acesso em: 20 junho de 2007.

MINISTÉRIO DAS INDÚSTRIAS E DO COMÉRCIO, MIC. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Secretária de Tecnologia Industrial: Brasília, 1995.

MITTMANN, L. M. O biodiesel. Revista À granja, nº 669, p. 14 – 22, 2004.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. ; MONTEIRO JR.,N.; ARANDA, D. A. G. *Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbico*. Em anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, p. 1, 2005.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. *Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis*. Chemical Review, n. 99, p. 3603 – 362, 1999.

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

OKUHARA, T.; KIMURA, M.; KAWAI, T.; XU, Z.; NAKATO, T. *Organic reactions in excess of water catalyzed by solid acids*. Catalysis Today, v. 45, p. 73 – 77, 1998.

PAÉZ, B. C.; MEDINA, A. R., RUBIO, F. C.; MORENO, P. G.; GRIMA, E. M. *Modeling the effect of free water on enzyme activity in immobilized lipase-catalyzed reaction in organic solvents*. Enzyme Microbial and Technology, v. 33, p. 845 - 853, 2003.

PAIVA, A. L.; BALCÃO, V. M.; MALCATA, F.X. *Review: Kinetics and mechanisms of reactions catalysed by immobilized lipases*. Enzyme microbial and Technology, v. 27, p.187 - 204, 2000.

PARENTE, E. J. S. *Em Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Unigráfica, Gráfica Editora LTDA – ME, 2003.

PARLITZ, B.; SCHREIER, E.; ZUBOWA, H.-L.; ECKELT, R.; LIESCHKE, E.; FRICKE, R. *Isomerization of n-heptane over Pd-loaded silico-alumino-phosphate molecular sieves*. Journal of Catalysis., v. 155, p. 1 - 11, 1995.

PEREIRA, C. C. B. *Síntese de monolaurina usando catalisadores sólidos inorgânicos e lipase imobilizada*, 2003. 138 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química -- EQ, Rio de Janeiro.

PERSSON, M.; MLADENOSKA, I.; WEHTJE, E.; ADLERCREUTZ, P. *Preparation of lipases for use in organic solvents*. Enzyme and Microbial Technology, v. 31, p. 833 – 841, 2001.

PINHEIRO, T. L. F. *Produção de lipases por fermentação em estado sólido e fermentação submersa utilizando Penicillium verrucosum como microrganismo*, 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada – URI, Campus de Erechim, Rio Grande do Sul.

POPOVA, M.; MINCHEV, C.; KANAZIREV, V. *Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium*. Applied Catalysis A: General, v. 169, p. 227, 1998.

PRAKASH, A. M.; UNNIKRISHNAN, S. J. *Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions., v. 90, p. 2291, 1994.

PNPB - PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. O biodiesel. Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em: abril de 2007.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*. Fuel, v. 84, p. 335 - 340, 2004.

RAMU, S.; LINGAIAH, N.; DEVI, B. L. A. P.; PRASAD, R. B. N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, P. S. S. *Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity*. Applied Catalysis A: General, v. 276, p. 163 - 168, 2004.

RODRIGUES, B. W. *Estudo da atividade catalítica de sistemas homogêneos e heterogêneos na produção de biodiesel a partir de ácido graxo de palma*, 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, Rio de Janeiro, 2005.

SALIS, A.; PINNA, M.; MONDUZZI, M.; SOLINAS, V. *Biodiesel production triolein and short chain alcohols through biocatalysis*. Journal of Biotechnology, v. 119, p. 291 - 299, 2005.

SAXENA, R. K.; SHEORAN, A.; GIRI, B.; DAVIDSON, W.S. *Purification strategies for microbial lipases*. Journal Microbiology Methodology, v. 52, p.1-18, 2003.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. *Review: enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*. Journal of Molecular Catalysis. B: Enzymatic. V. 17, p. 133 – 142, 2002.

SILVA, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. 2005. 64 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMPE, Instituto de Química, São Paulo, 2005.

SILVA, D. F. *Influência do Tamanho do Cristalito sobre as propriedades Físico-Químicas de Zeólitas Y*. 1993. 168 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

SILVA, M. A. P.; VIEIRA, A. P. A.; LANGONE, M. A. P. *Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando lipase imobilizada*. XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, v. 36, p. 286 - 288, 2006.

TANABE, K. *Application of niobium oxides as catalysts*. Chemistry Letters. 1984 *apud* CARVALHO, C. A. G.; FARIAS, A. M. D.; PASTURA, N. M. R.; SCOFIELD, C. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALES, W. A. *Transesterificação do Óleo de Soja através de Catalisadores Sólidos Básicos Suportados em Nióbia*. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Niobia04.pdf>. Acesso em 27 de outubro de 2007.

TANABE, K. *Catalytic applications of niobium compounds*. *Catalysis Today*, v. 78, p. 67 – 77, 2003.

TONETTO, G.; ATIAS, J.; DE LASA, H. *FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity*. *Applied Catalysis A: General*, v. 270, p. 9, 2004.

TRIANAFILLIDIS, C. S.; VLESSIDIS, A. G.; NALBANDIAN, L.; EVMIRIDIS, N. P. *Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, p. 369, 2001.

TRUBIANO, G.; BORIO, D. A. *Influence of the operating conditions and the external mass transfer limitations on the synthesis of fatty acid esters using a Candida antarctica lipase*. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, p. 716 – 722, 2007.

VAN DER PADT, A. *Enzymatic acylglycerol synthesis in membrane reactor*. 1993. Ph.D. dissertation, Landbouwniversiteit Wageningen, Holanda.

VIEIRA, A. P. A. *Síntese de ésteres monoalquílicos de ácidos palmítico utilizando lipase imobilizada e zeólitas*, 2005. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro.

VIEIRA, A. P. A.; SILVA, M. A. P.; LANGONE, M. A. P. *Biodiesel Production via esterification reactions catalyzed by lipase*. *Latin American Applied Research*, v. 36, p. 283 – 288, 2006.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J. M.; GRAILLE, J.; HAAS, M. J. *Review: Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 9, p.113 – 148, 2000.

WANG, J-X.; HUANG Q-D.; HUANG F-H.; WANG j-W.; HUANG Q-J. *Lipase-catalyzed Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Oil Using Ultrasonic Assistant*. *Chinese Journal of Biotechnology*, v. 23, p. 1121 -1128, 2007.

WANG, L.; DU, W.; LIU, D.; LI, L.; DAI, N. *Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert- butanol system*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 43, p. 29 - 32, 2006.

WATANABE, Y.; PINSIRODOM, P.; NAGAO, T.; YAMAUCHI, A.; KOBAYASHI, T.; NISHIDA, Y.; TAKAGI, Y.; SHIMADA, Y. *Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized Candida antarctica lipase*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 44, p. 99 – 105, 2006.

WU, X.; ABRAHA, M. G.; ANTHONY, R. G. *Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor*. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 63, 2004.

WU, X.; ANTHONY, R. G. *Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34*. Applied Catalysis a: General, v. 218, p. 241 – 250, 2001.

YADAV, G. D.; DEVI, K. M. *Imomobilized lipase-catalysed esterification and transesterification reactions in non-aqueous media for the synthesis of tetrahidrofurfuryl butyrate: comparison and kinetic modeling*. Chemical Engineering Science, v. 59, p. 373 – 383, 2004.

YOO, K. S.; KIM, J.-H; PARK, M.-J; KIM, S.-J; JOO, O.-S; JUNG, K.D. *Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts*. Applied. CatalysisA: Genera, v. 330,p. 57, 2007.

ZAIDI, A.; GAINER, J. L; CARTA, G. *Fatty acid esterification using nylon-immobilized*. Biotechnology and Bioengineering, v. 48, p. 601-605, 1995.

ZAIDI, A.; GAINER, J. L.; MRANI, A.; KADIRI, T.; BELARBI, Y.; MIR, A. *Esterification of fatty acids using nylon-immobilized lipase in n-hexane: Kinetic parameters and chain length effects*. Journal of Biotechnology, v. 93, p. 209 - 216, 2002.

ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. *Zeolite materials: recent discoveries and future prospects*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v. 1, p. 107 – 117, 1996.

<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>

<http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/arquivos/Zeo.htm>

<http://www.rbb.ba.gov.br/admin/upload/File/ResolucaoANP42de24denovembrode2004.pdf>. Acesso em 08 de novembro de 2007.