



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Paula Marcelly Alves Machado

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**A OBTENÇÃO DO PRODUTO 1,2-DIACETATO A PARTIR DO BIODIESEL
DE SOJA VIA REAÇÃO INTERMEDIÁRIA DE EPOXIDAÇÃO POR MEIO
DE CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Brasília – DF

1.º/2012



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Paula Marcelly Alves Machado

**A OBTENÇÃO DO PRODUTO 1,2-DIACETATO A PARTIR DO BIODIESEL
DE SOJA VIA REAÇÃO INTERMEDIÁRIA DE EPOXIDAÇÃO POR MEIO
DE CATÁLISE HETEROGÊNEA**

*Trabalho de Conclusão do Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do título
de Bacharel em Química Tecnológica do
Instituto de Química da Universidade de
Brasília.*

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

1.º/2012

*Dedico este trabalho a todos aqueles que
acreditaram em mim, me deram oportunidades e
incentivaram meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sobre todas as coisas, por todas as vitórias que Ele me concedeu.

Agradeço a meus pais e irmãos, pela paciência e incentivo.

Agradeço a meu marido, pelo apoio incondicional a todas as minhas buscas profissionais.

Agradeço a meus amigos, pela companhia e amizade, e por me presentarem com horas incontáveis de alegria e deleite.

Agradeço ao Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) e todas as pessoas que o compõe, pela amizade, espaço, oportunidades e ensinamentos.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez pelo aprendizado que me proporcionou com todas as experiências vividas na minha iniciação científica.

Agradeço ao Renato Oliveira e ao Hugo Ramalho pela parceria de laboratório e no desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente pela amizade.

Agradeço ao Fábio Moreira, Sarah Brum e Vinícius Mello por fornecerem os catalisadores.

Agradeço ao Marcelo Rodrigues e a Sara Kollar, por me permitiram acesso aos espectros de RMN ¹H 300 MHz.

Agradeço a todos que contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

SUMÁRIO

RESUMO

INTRODUÇÃO.....	7
-----------------	---

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....8

1.1. OS BIOCOMBUSTÍVEIS E O BIODIESEL.....	8
1.2. EPÓXIDOS, INTERMEDIÁRIOS INDISPENÁVEIS EM SÍNTESES ORGÂNICAS.....	23
1.3. MODIFICAÇÕES DE BIODIESEL E SUAS PERSPECTIVAS.....	26

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1. OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA.....	31
2.2. OBTENÇÃO DO EPÓXIDO DE BIODIESEL.....	32
2.3. 1,2-DIFUNCIONALIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE BIODIESEL.....	32
2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	33

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. EVIDÊNCIAS DA FORMAÇÃO DO PRODUTO.....	34
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	41
3.3. PROPOSTA MECANÍSTICA.....	44

CONCLUSÃO.....	45
----------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RESUMO

Uma vez que as necessidades da sociedade por fontes de energia são crescentes, o uso de bicomcombustíveis tem sido amplamente estudado, devido à grande disponibilidade de matérias-primas e seu caráter renovável. Em uma perspectiva que vai além da transformação da biomassa em combustível, busca-se ainda, modificar quimicamente este bicomcombustível na tentativa de obter novos materiais, com melhores propriedades físico-químicas para serem empregados como combustíveis, aditivos, polímeros e outros. Neste trabalho, estudou-se a modificação do biodiesel de soja via reação de epoxidação e subsequente abertura do epóxido de biodiesel, usando anidrido acético e diferentes catalisadores heterogêneos com características de ácido de Lewis suportados em alumina. Foram testadas diferentes condições reacionais de temperatura, razão de catalisador e substratos, com os quais se obteve rendimentos de até 98 % do produto desejado 1,2-diacetato de biodiesel, em até 10 h de reação, a 120 °C.

Palavras-chave: biodiesel de soja, modificação, epóxido, catalisadores heterogêneos.

INTRODUÇÃO

Recentemente, temendo o decaimento das fontes de energia não renováveis, a sociedade tem buscado novas matrizes energéticas, apoiada pela crescente preocupação ambiental com os danos causados pelos combustíveis fósseis, e demais materiais provenientes dos mesmos. Dentro deste pensamento, o Governo Brasileiro tem implementado programas de utilização de biocombustíveis e incentivado o desenvolvimento de tecnologias voltadas para este setor, visando melhorias sociais e econômicas, além da própria independência energética.

Na literatura, é crescente o número de publicações voltadas para o desenvolvimento de novos materiais, como polímeros, e produção de biocombustíveis provenientes das mais diversas matérias-primas, como óleos vegetais, gorduras e também de fontes de segunda geração ou de reciclo, como bagaço da cana-de-açúcar, esgoto, óleo reciclado de fritura e outros. O que mais se tem pesquisado são as rotas mais viáveis para a produção, além das características destes novos combustíveis. Porém, recentemente, como parte destes combustíveis – precisamente, o biodiesel proveniente do óleo de soja, que corresponde à bem mais de $\frac{3}{4}$ da produção nacional – não estão adequados a comercialização, segundo as regras impostas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), tem se buscado aperfeiçoar as características físico-químicas destes produtos, por meio da modificação química do biodiesel, enquadrando nas especificações nacionais, além de obter diferentes e novos materiais.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é revisar as modificações já feitas com o biodiesel, e explorar novas possibilidades e perspectivas, através do estudo da reação de funcionalização das suas instaurações, por meio de uma reação intermediária de epoxidação, e avaliar os parâmetros experimentais adequados a obtenção do produto 1,2-diacetato.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.OS BIOCOMBUSTÍVEIS E O BIODIESEL

1.1.1. A História dos Biocombustíveis

Por muito tempo, diversos materiais como polímeros, combustíveis e fibras foram obtidos a partir da biomassa, principalmente devido a sua grande acessibilidade e sua natureza renovável; porém, foram sendo parcialmente substituídas pela descoberta de novas matérias-primas de origem fóssil, mais baratas e com propriedades comparáveis (SUAREZ E COLS., 2007). Uma destas matérias-primas foi carvão mineral, muito empregado após a Revolução Industrial. Com o esgotamento das reservas de carvão mineral, o petróleo teve grande ascendência e se tornou a fonte energética mais usada no mundo (OLIVEIRA E COLS., 2008).

Nas crises de abastecimento energético enfrentadas na primeira metade do século XX, principalmente nas décadas de 1930 e 1940, perante a necessidade emergencial, os motores Diesel foram abastecidos com óleos vegetais puros em diversos países, inclusive no Brasil, embora atualmente não seja possível este emprego aos óleos vegetais, devido as modificações mecânicas nos motores atuais (SUAREZ E COLS., 2007, POUSA E COLS., 2007). Rudolph Diesel testou petróleo cru e óleo vegetal no seu motor à combustão interna, o motor Diesel, mas o uso do petróleo prevaleceu nestes motores, incentivado pela sua grande oferta e baixo preço na época (SHAY, 1993). Segundo Shay (1993), em 1900, Diesel testou óleo de amendoim em seu motor em uma exposição em Paris. Mais tarde, em 1906, Gutierrez, na Argentina, teria usado óleo de mamona neste tipo de motor. Novos testes com diversos óleos vegetais em blendas (como de algodão, girassol, linhaça e outros) demonstraram problemas devido ao acúmulo de resíduos de carbono no motor. Dentre outros problemas em se usar óleo

vegetal como combustível, Shay (1993) destaca a polimerização dos óleos insaturados e a elevada viscosidade, o que dificulta a dispersão do óleo e ignição, que podem gerar depósitos e entupimento de diversas partes do motor, além de resíduos sólidos.

Segundo Suarez e cols. (2007), foi neste período que surgiram as primeiras pesquisas na intenção de converter triacilglicerídeos em combustíveis líquidos similares em suas propriedades àqueles de origem fóssil que já eram utilizados em motores de combustão interna: caminhões percorreram mais de 20000 Km usando combustível renovável proveniente da transesterificação do óleo vegetal de dendê, na Bélgica e, na China, em substituição a gasolina e ao diesel, usou-se hidrocarbonetos provenientes do craqueamento do óleo de tungue como combustível.

O entusiasmo com a reintegração de combustíveis de origem renovável foi gerado a partir das décadas de 1970 e 1990, quando houve crises mundiais de abastecimento de petróleo que geraram uma grande reflexão sobre o uso dos combustíveis fósseis, uma vez que são provindos de fontes esgotáveis, além de causarem certo dano ao meio ambiente (POUSA E COLS., 2007).

Pousa e cols. (2007) fazem uma revisão sobre a história nacional dos biocombustíveis. Segundo a autora, já na década de 1940, o Brasil apresentava estudos empregando como combustíveis alguns óleos vegetais de matérias-primas brasileiras, tais como óleo de algodão, de milho, côco, babaçu, mamona e, também, seus hidrocarbonetos obtidos a partir da pirólise destes óleos. O país amadureceu a idéia de usar combustíveis de origem renovável, e em resposta às crises de abastecimento de combustíveis fósseis, em 1975, o Governo Federal lançou o programa de incentivo à produção de álcool etílico PROALCOOL visando ajustar o uso de etanol hidratado como combustível e o etanol anidro em misturas com a gasolina, além de subsidiar o desenvolvimento da indústria sucroalcooleira (ANP, 2011). Os teores de etanol anidro na gasolina se iniciaram em 5 % na época, crescendo até o intervalo entre 20 a 25 %

(POUSA E COLS., 2007). Em 2011, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ampliou a faixa do teor de álcool na gasolina para 18 % a 25 %. As mídias veicularam que tal decisão foi tomada devido à alta sofrida pelos preços do etanol, além disso, a ANP passou a regularizar a atividade dos produtores de álcool e a distribuição do combustível pelo país (GLOBO RURAL, 2011). Em 2012, há perspectivas de que o governo volte a investir na produção de cana-de-açúcar, visando aumentar o consumo de etanol combustível no Brasil (SAMORA E GOMES, 2012). Com o PROALCOOL, algumas adaptações nos motores de combustão interna foram feitas para rodarem somente a álcool (POUSA E COLS., 2007), e posteriormente, em 2003, a Volkswagen® traz ao Brasil a tecnologia americana dos motores Flexíveis, conhecidos como *flex*, capazes de operar usando gasolina ou/e álcool como combustíveis (UOL, 2012).

De acordo com Pousa e cols. (2007), o governo brasileiro chegou a criar o programa PRÓ-ÓLEO em 1980, que previa a adição de óleos vegetais ou seus derivados (produtos de alcoólise e craqueamento do óleo vegetal) em até 30 % no diesel comum, mas em virtude da subsequente queda do preço do petróleo, este programa foi deixado seis anos depois. Em 2002, o governo instala o PROBIODIESEL visando substituir gradualmente o diesel fóssil pelo biodiesel, através da adição e suscetíveis aumentos da fração de biodiesel no diesel comum. Atualmente, o diesel comercializado no Brasil contém obrigatoriamente 5 % de biodiesel, conforme a Resolução N° 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética. E a indústria da produção de biodiesel cresceu consideravelmente em relação a 2002, quando o programa acabava de sair do papel. A Figura 1 mostra a evolução dos biocombustíveis no Brasil.

A evolução dos biocombustíveis no Brasil



Figura 1. “A evolução dos biocombustíveis no Brasil”. Fonte: <http://www.anp.gov.br/?id=470>, acessado em 29 de fevereiro de 2012, as 14h11.

1.1.2. Definição, Obtenção e Importância dos Biocombustíveis

Biocombustível é todo e qualquer produto adquirido a partir da biomassa utilizado para originar energia (OLIVEIRA E COLS., 2008). Para ANP, 2012, os biocombustíveis têm a característica de poder substituir os combustíveis fósseis na geração de energia. Por exemplo, os principais biocombustíveis que abastecem o Brasil são o biodiesel, que é adicionado ao diesel de petróleo e o etanol, extraído da cana-de-açúcar.

Segundo a lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a definição técnica de biocombustível é “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou

totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, lei 11.097, 2005, art. 6º, inciso XIV) e biodiesel é todo “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” (BRASIL, 2005, lei 11.097, art. 6º, inciso XV), e na Resolução ANP 7/2008, biodiesel é “biocombustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”.

Definições a parte, além das crises de abastecimento de combustíveis fósseis, há muitas razões que levaram os cientistas a estudarem os biocombustíveis. Segundo a ANP (2011), além de poluir menos que os combustíveis fósseis, o processo de obtenção de biocombustíveis é mais limpo do que o do refino do petróleo, tendo menor impacto sobre o meio ambiente. Por exemplo, a queima do biodiesel emite significativamente menos monóxido de carbono, material particulado (fuligem), óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos se comparado a combustíveis fósseis. Além disso, a utilização de etanol é muito viável, uma vez que existe uma compensação parcial das emissões de gás carbônico dos motores a etanol, que são consumidas pelas plantações de cana-de-açúcar, sendo dessa forma, um ótimo caminho ao combate do aquecimento global (SHAY, 1993; ANP, 2011; COSTA NETO E COLS, 1999).

Para Pousa e cols. (2007) e Shay (1993), a utilização de biocombustíveis proporciona inúmeras vantagens além de benefícios econômicos e segurança como combustível, tais como: a) biodegradabilidade; b) origem renovável; c) isenção de enxofre e nitrogênio na composição dos ácidos graxos; d) baixo teor de fuligem emitido; e) o cultivo das oleaginosas que originam o biodiesel absorve quase toda quantidade de gás carbônico emitido pela sua queima nos motores; f) não é perigoso; g) é melhor lubrificante que o diesel comum, prolongando o tempo útil do motor; h) proporciona avanços tecnológicos e sociais ao

incentivar o crescimento das indústrias de óleo vegetal e gera empregos e desenvolvimento nas áreas envolvidas.

Por fim, usar biodiesel acarreta em uma série de vantagens econômicas, sociais e tecnológicas. Além de diminuir nossa dependência de combustíveis fósseis, o Brasil é capaz de incorporar todas as fases de obtenção de biodiesel, do plantio das oleaginosas até sua transformação final em combustível.

Por outro lado, alguns países se preocupam com uma crise na segurança alimentar provinda do avanço da indústria de biocombustíveis, cujos cultivos competem com a alimentícia. Isto é, a utilização da biomassa voltada para produção de combustíveis não causaria uma crise na disponibilidade de alimentos? Suarez e cols. (2009) não acreditam que no Brasil haja este problema, devido à grande disponibilidade de áreas que podem ser destinadas ao cultivo de plantas voltadas para a indústria de biocombustíveis sem lesar os cultivos voltados para alimentos, embora isto seja possível para países com outras realidades.

Para Cavallet e Ortega (2010), é preciso uma análise mais profunda da viabilidade de utilizar biocombustíveis. Os autores discutem que todo o processo de cultivo (fabricação e uso de agrotóxicos e fertilizantes, maquinário de irrigação e colheita), transporte e a atividade industrial de transformar as oleaginosas ainda é muito dependente dos combustíveis fósseis, e, portanto, não se pode apenas comparar as emissões finais de motores utilizando biocombustíveis, mas as emissões de todo o processo. Esta ampla análise também é necessária quando se trata de economia e meio ambiente.

Há diversas maneiras de obter biocombustíveis. No Brasil, por exemplo, o etanol é obtido por fermentação alcoólica dos açúcares da cana-de-açúcar (ANP, 2012; OLIVEIRA, 2003), mas em outros países, como os Estados Unidos, a fermentação é feita com o amido proveniente do milho como matéria-prima. O carvão vegetal é obtido através da queima da

madeira e o biogás através da fermentação anaeróbica de qualquer tipo de biomassa (OLIVEIRA E COLS., 2003).

Neste trabalho, daremos foco aos biocombustíveis provenientes de óleos e gorduras, que são o biodiesel e o bio-óleo. Alguns outros materiais podem ser obtidos destas mesmas fontes, como polímeros e resinas (SUAREZ E COLS., 2007).

A matéria-prima para obtenção destes biocombustíveis, os óleos e gorduras, são, na verdade, uma mistura bem complexa de vitaminas, fosfatídeos, antioxidantes, esteróis, ceras – estes em menor escala – e ácidos graxos (SUAREZ E COLS, 2009). Estes últimos são os principais componentes dos óleos e gorduras e podem ser encontrados não associados (ácidos graxos livres) ou associados com glicerol como mono-, di-, e triacilglicerídeos (SUAREZ, 2009; PEDROZO, 2010).

O processo conhecido como *craqueamento*, ou pirólise, é o método usado para obtenção do bio-óleo – uma mistura de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos) e compostos oxigenados (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos), além de gases (como monóxido e dióxido de carbono) e água – cuja composição varia de acordo com o arranjo da matéria-prima usada e todas as reações subseqüentes sofridas. Processa-se em temperaturas superiores a 350 °C, principalmente na presença de catalisadores, que aumentam a seletividade dos produtos para compostos desoxigenados, diminuindo sua acidez. Em ensaios utilizando diferentes zeólitas como catalisadores, constatou-se que elas podem conduzir a seletividade dos produtos a certo grau de octanagem, com formação de hidrocarbonetos aromáticos, saturados de cadeia cíclica ou aberta ou ainda produtos desoxigenados. Outros catalisadores metálicos, devido ao seu arranjo estrutural diferente, selecionaram o produto para predominância de hidrocarbonetos (SUAREZ E COLS., 2007). O processo de craqueamento térmico é mostrado pela Figura 2. Semelhante ao processo de craqueamento, o *hidrocraqueamento* é, sucintamente, uma pirólise de óleos e gorduras sobre altas pressões de hidrogênio, mediante a presença de determinados

catalisadores. As poucas pesquisas que existem sobre este processo mostram que há uma seletividade muito efetiva para a formação de hidrocarbonetos, sendo, portanto, uma boa alternativa a substituição de combustíveis provenientes do petróleo (SUAREZ E COLS., 2009).

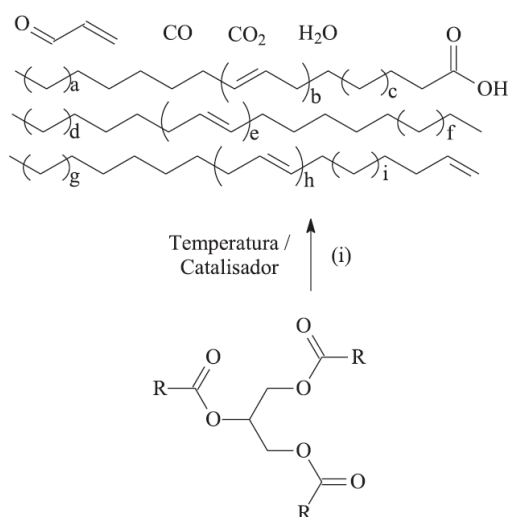


Figura 2. Craqueamento térmico de triacilglicerídeos. Fonte: SUAREZ, 2007, p. 668 (com adaptações).

A *transesterificação*, também conhecida como alcóolise, é outra maneira de transformar triacilglicerídeos em biocombustível. Através deste método, os óleos e gorduras são convertidos em uma mistura de monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina, como mostram as reações na Figura 3. Esta é a reação dos triacilglicerídeos com um monoálcool, que se processa na presença de catalisador, normalmente um ácido ou base de Bronsted. As bases têm sido largamente empregadas nestas reações, embora seja relatado que na predominância de ácidos graxos livres, ocorram reações de saponificação, levando a formação de emulsões e posterior dificuldade na separação dos produtos; na presença de água, levam a reação de hidrólise, formando mais ácidos graxos, e ainda, ao consumo parcial dos catalisadores (SUAREZ E COLS., 2007; 2009). Para Suarez e cols. (2007), diversos catalisadores vêm sendo estudados como alternativa aos tradicionais, visando melhorar o processo, eliminando os problemas citados provindos das reações indesejadas causadas pelos

mesmos na presença de ácidos graxos livres ou água. Dentre os novos catalisadores citados pelo autor estão as enzimas (lipases), bases orgânicas (guanidinas, amidinas, triamino[imino]-fosforanos), complexos metálicos homogêneos com característica da ácidos de Lewis, e, por fim, catalisadores heterogêneos tais quais os óxidos metálicos, aluminossilicatos, resinas e carbonatos. A reação de transesterificação alcalina e homogênea, mostrada na Figura 3, é a principal rota de síntese de biodiesel usada nas indústrias brasileiras (SUAREZ E COLS., 2009).

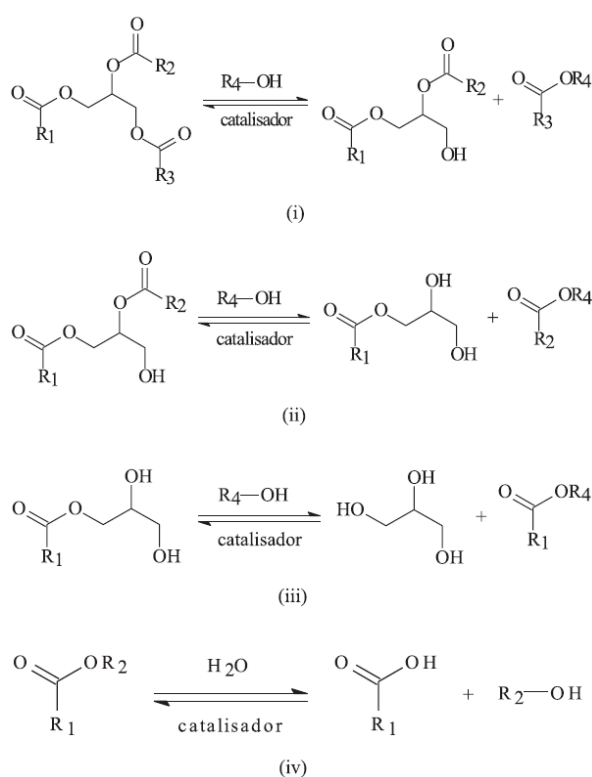


Figura 3. Reações envolvidas no processo de transesterificação de triacilglicerídeos. Fonte: SUAREZ, 2007, p. 669.

Outra questão inerente a transesterificação usada nas indústrias brasileiras de biodiesel é que o álcool predominantemente utilizado é o metanol – derivado do petróleo (não renovável) e tóxico – o que é considerado uma grande desvantagem deste processo por alguns autores como Urioste e cols. (2008), que chamam atenção para as pesquisas realizadas com etanol provindo da cana-de-açúcar, uma vez que o Brasil é o maior produtor nacional, e outros alcoóis de cadeia curta, como butanol e propanol. Ainda, os autores asseguram que metade do

metanol usado no Brasil é proveniente de outros países. Apesar destes fatores, além do maior preço do metanol, usá-lo apresenta seus benefícios: produz melhores resultados em rendimento de biodiesel e menos problemas com a formação de sabões e emulsões, devido ao menor teor de água comparado ao etanol (SUAREZ, 2009). E, para Suarez (2009), se preocupação é obter um biocombustível 100 % renovável, é possível pensar em novas rotas para produção de metanol, pela obtenção do seu precursor – o metano – a partir da biomassa, por meio da gaseificação ou pirólise de fontes alternativas como resíduos agroindustriais.

Para converter óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres em combustíveis, existe a reação de *esterificação*, por meio da qual os ácidos reagem com monoálcoois, resultando em monoésteres de ácidos graxos (biodiesel), conforme a Figura 4. Para esta reação, conhece-se o uso de catalisadores homogêneos, como ácidos minerais fortes; e heterogêneos. Porém, os primeiros têm sido relacionados à corrosão dos equipamentos enquanto os demais têm apresentado baixo desempenho (SUAREZ E COLS., 2009).

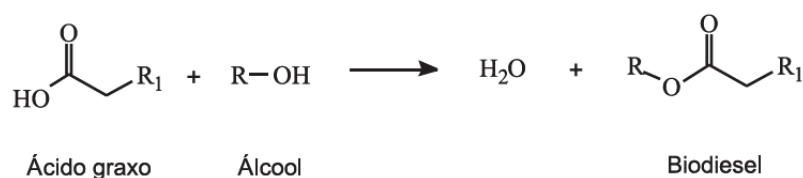


Figura 4. Reação de esterificação de ácidos graxos. Fonte: SUAREZ, 2009, p. 771.

Conforme Suarez e cols. (2009), a empresa Agropalma utiliza esta rota para obter biodiesel, usando uma matéria prima residual resultante do processo de refino de óleo de dendê que é composta em até 80 % de ácidos graxos livres. Com a presença de 20 % de triacilglicerídeos de lenta conversão na reação de esterificação, é necessário destilar o produto para separar o biodiesel dos triacilglicerídeos. De acordo com o site da Agropalma (2012), a planta piloto de esterificação de ácidos graxos produziu biodiesel de 2005 até 2010 e hoje é usada para outros fins.

Para melhores resultados ao converter matérias primas ricas em ácidos graxos livres, mas com teores significativos de triacilglicerídeos, seria ideal transformar todo o triacilglicerídeo presente em ácido graxo livre antes de proceder com a reação de esterificação, por meio de uma reação de hidrólise. Este é o processo conhecido como *hidroesterificação*, e pode ser usado para diversas matérias primas, com diferentes teores de ácidos graxos e água (SUAREZ E COLS., 2009).

A obtenção de altos teores de ácidos graxos a partir de óleos e gorduras tem sido feito por meio da reação do substrato com bases fortes (hidróxidos de sódio ou potássio), produzindo sabões, que posteriormente são acidificados com ácidos minerais (SUAREZ E COLS., 2009). Este tratamento prévio dos óleos e gorduras é necessário para obter produtos com menos resíduos de triacilglicerídeos e evitar custos adicionais em mais processos para purificação do biodiesel.

1.1.3. O Biodiesel de Soja e suas características

No Brasil são cultivadas diferentes oleaginosas que podem servir de matérias primas para fabricação de biodiesel, como a soja, o algodão, o dendê (e este possui diferentes óleos em sua semente e em sua polpa), o babaçu, a mamona, o girassol, o pinhão-manso (FREITAS, 2009) e o amendoim, como mostra a Figura 5. Mas apesar disto, a soja tem sido a principal fonte usada para este fim. Estima-se que cerca de 90 % do biodiesel produzido no Brasil é proveniente do óleo vegetal de soja (CAVALLET E ORTEGA, 2010). Porém, esta matéria prima não está muito próxima da ideal, uma vez que a soja possui alto teor de insaturados (e alto índice de iodo), o que está relacionado à sua instabilidade à oxidação, dificultando seu potencial de exportação, necessitando de aditivos que certamente aumentariam o custo do biodiesel (FREITAS, 2009). Sendo assim, o biodiesel de soja, e quaisquer outros compostos orgânicos insaturados, é bem mais suscetível à oxidação do que o diesel comum, ou qualquer

mistura predominantemente saturada – o que se torna um problema para seu armazenamento (DUNN, 2005). Esta característica também está relacionada à seu ponto de entupimento a frio, sendo, portanto, inviável para países de temperaturas muito baixas. Comparada ao dendê ou ao girassol, sua produtividade de óleo/hectare é bem inferior (FREITAS, 2009). Apesar destes fatores, a soja é produzida em praticamente em todas as regiões do território nacional, e o Brasil é um dos maiores produtores de soja no mundo (EMBRAPA, 2012), e por isso, trata-se de uma matéria prima bastante disponível, o que, aparentemente, se sobrepõe aos demais pontos aqui discutidos.



Figura 5. Principais cultivos de oleaginosas nas regiões brasileiras. Fonte: Revista Biodiesel em Foco, UBRABIO, p. 8 e 9.

Pode-se usar também as gorduras animais para produção de biodiesel, como o sebo bovino, compostas em grande parte por ácidos graxos saturados (FREITAS, 2009). O óleo residual de frituras por imersão também é uma boa alternativa de matéria prima, pois assim

como as gorduras animais, são resíduos, e conseqüentemente, possuem baixo custo, além de diminuir os efeitos ambientais do descarte desapropriado (COSTA NETO E COLS., 2000), ainda que possua alto teor de impurezas e água, e, portanto, necessite de pré-tratamento para não comprometerem a qualidade do produto (FREITAS, 2009).

Cada óleo ou gordura tem sua própria composição em ácidos graxos – o que confere características importantes ao seu respectivo combustível produto, como viscosidade, ponto de entupimento a frio, estabilidade à oxidação, acidez – além de vitaminas, ceras, carotenóides e outros – que são os demais componentes dos óleos e gorduras, responsáveis pela sua cor e, conjunto com os ácidos graxos, contribuem para o seu teor nutricional, cheiro e outras características. Os ácidos graxos são diferentes em números de carbonos, de duplas ligações, na posição destas ligações nos ácidos poliinsaturados e também na sua conformação de isômeros *cis* ou *trans*, e ainda, podem estar livres ou esterificados com o glicerol (PEDROZO, 2010, SUAREZ E COLS., 2007). A Tabela 1 mostra as diferentes composições de ácidos graxos de fontes que podem ser usados para obtenção de biodiesel.

Tabela 1. As matérias primas para obtenção de biodiesel e sua composição de ácidos graxos (%). Fonte: Fontes: IHA, 2010; LOTERO, 2005; MENEGUETHI, 2007; UIROSTE, 2008; PEDROZO, 2010; COSTA, 2001.

Matéria prima	Mirístico 14:00	Palmítico 16:00	Palmitolêico 16:01	Estearico 18:00	Oléico 18:01	Linolêico 18:02	Linolênico 18:03	Outros
Nabo Forrageiro	-	5,6	0,1	2,8	29,6	19,5	10,2	9,7 Gadolêico (20:01), 10,0 Gadóico (20:01), 15,0 Erúico (22:01), 1,7 Nervônico (24:01) e 1,0 Lignocérico (24:00)
Andiroba	-	27,0	1,0	7,0	49,0	16,00	-	-
Soja	0,1	14,0	-	2,4	23,5	51,2	8,5	-

CONTINUAÇÃO DA TABELA 1								
Macaúba	-	25,0	6,0	5,0	52,0	11	1,0	-
Tucumã	-	52,9	-	5,3	57,6	4,2	-	-
Canola	-	3,5	-	0,9	64,4	22,3	8,2	-
Oliva	-	9,2	0,8	3,4	80,4	4,5	0,6	-
Girassol	-	6,0	-	4,2	18,7	69,3	-	-
Mamona	-	1,8	-	-	-	11,2	-	87,0 Ricinolêico (18:01[OH])
Algodão	1,0	22,0	1,0	3,0	19,0	54,0	1,0	-
Dendê (polpa)	1,2	47,9	-	4,2	37,0	9,1	1,0	-
Amendoim		6,0	-	5,0	61,0	22,0	-	-
Côco	18,0	11,0	-	6,0	7,0	2,0	-	44,0 Láurico (12:00)
Pinhão- manso	0,8	20,0	-	60,0 (mistura esteárico e oléico)		9,3	0,9	-
Linhaça	6,0	4,0	-	-	22	16	52	-
Babaçu	17,5	9,7	-	3,1	15,2	1,8	-	44,7 Láurico (12:00), 3,5 octanóico (8:00) e 4,5 decanóico (10:00)
Milho	-	11,5	-	2,2	26,6	58,7	0,8	0,2 Arquídico (20:01)

Para ser comercializado, qualquer combustível deve atender as normas estabelecidas pela ANP, por meio da Resolução 42/2009 e sua caracterização deve ser feita de acordo com os métodos do Regulamento Técnico 1/2008 (ANEXO 1), da Resolução 7/2008, bem como todas as outras especificações físico-químicas, que são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Algumas características físico-químicas dos combustíveis. Fonte: Iha, 2010; Freitas, 2009.

Acidez	Teor de ácidos graxos livres e outras substâncias no combustível que o tornam ácido.	Alto teor de acidez pode inviabilizar o processo além de causar danos ao motor. A acidez do combustível pode ocorrer devido a reações de hidrólise de glicerídeos, pela presença de água no combustível.
Umidade	Teor de água no combustível.	
Estabilidade Oxidativa	Tempo sob determinada temperatura que leva o óleo a degradar.	Importante para o armazenamento eficiente que não comprometa a qualidade do combustível.
Ponto de Fusão (título)	Temperatura de solidificação do combustível, também conhecido como ponto de entupimento de filtro a frio.	Grandezas relacionadas às interações intermoleculares entre as cadeias de alquilésteres. São maiores quanto maior a cadeia carbônica e quanto mais saturada. Decrescem com o aumento de insaturações <i>cis</i> , e aumentam com insaturações <i>trans</i> .
Densidade	Razão da massa de pelo seu volume.	
Viscosidade	Resistência em escoar.	
Teor de éster	Caracteriza o biodiesel.	Quanto maior for este índice, então maior será a pureza do biodiesel.
Índice de Iodo	É proporcional as insaturações das cadeias carbônicas do combustível.	Está ligado a estabilidade à oxidação do combustível.
Índice de Cetano	Teor de frações próximas ao cetano no combustível, medido em um motor sob condições padrões, em escala entre o cetano e o isocetano.	Quanto maior, melhor a qualidade do combustível. Está relacionado ao retardo da ignição do combustível no motor.

No que se refere ao biodiesel de soja, até o momento, sem a adição de antioxidantes ele não pode ser comercializado (RAMALHO, 2010), por não estar em conformidade com as especificações da ANP em estabilidade oxidativa. Além disso, propriedades como viscosidade e ponto de entupimento de filtro a frio ainda podem ser melhoradas (RAMALHO, 2010). No teste de Rancimat – método que mede o tempo que amostra leva para degradar por meio do monitoramento da condutividade do meio amostral sob certa temperatura e vazão de ar

atmosférico – o biodiesel de soja puro se mantém estável até, no máximo, 5 h a 110 °C¹, enquanto a ANP exige pelo menos 6 h de estabilidade à mesma temperatura (ANP, 2008 – Anexo 1). Isso ocorre porque o biodiesel é uma mistura constituída de ácidos graxos predominantemente insaturados, assim, suas duplas ligações estão bastante suscetíveis à reação com o oxigênio – e por este motivo, é comum o uso de antioxidantes para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (KNOTHE, 2008).

1.2. EPÓXIDOS, INTERMEDIÁRIOS INDISPENÁVEIS EM SÍNTESES ORGÂNICAS

1.2.1. Importância e obtenção de epóxidos

Os epóxidos, também chamados de oxiranos, são éteres cíclicos de três membros (SOLOMONS, 2009). Neste tipo de estrutura, nota-se uma densidade de elétrons incomum, que é bem mais baixa no átomo de oxigênio do que em éteres cíclicos com mais de três membros ou éteres acíclicos. Além disso, os pares de elétron não ligantes do oxigênio tendem a se conjugar com estruturas insaturadas ao redor que estejam no plano do anel oxirano (PARKER E ISAACS, 1959). Outra característica é que o anel epóxido apresenta certa tensão, e suas ligações entre o carbono e o oxigênio são polarizadas, o que torna esta estrutura bem suscetível a reações (ZEYNIZADEH E SADIGHNIA, 2011).

Devido a esta versatilidade, os epóxidos tem se tornado bem popular como intermediário nas reações de síntese orgânica, uma vez que por meio destes grupos é possível obter produtos 1,2-difuncionalizados a partir da abertura estereoespecífica destes anéis mediante diversos grupos nucleófilos sob condições de catálise ácida ou básica (SINGHAL E COLS., 2008; FANB E HOU, 2003).

A maneira mais comum de obter epóxidos é através de alcenos e hiperácidos orgânicos, ou ácidos perocarboxílicos, formados *in situ* pela mistura de ácido carboxílico de

¹ Resultado obtido em ensaios feitos pela autora com biodiesel de soja sem adição de antioxidantes ou solventes.

cadeia carbônica curta e peróxido de hidrogênio em meio aquoso, em presença ou não de um solvente orgânico para diminuir a abertura indesejada do anel do epóxido formado, como o tolueno ou o benzeno, por exemplo, compondo a fase onde fica o produto (NUNES E COLS., 2008; CAMPANELLA E BALTANÁS, 2006; PEDROZO, 2010). Esta reação é bastante conhecida pela literatura e leva a bons rendimentos, principalmente pelo uso de hiperácido fórmico (PEDROZO, 2010), mas por outro lado é considerada perigosa para uso industrial e prejudicial ao ambiente pelo descarte de seus efluentes (NUNES E COLS., 2008).

Trata-se de uma reação de fácil manuseio e purificação, devido à separação dos produtos em duas fases, conforme mostra o esquema apresentado na Figura 6.

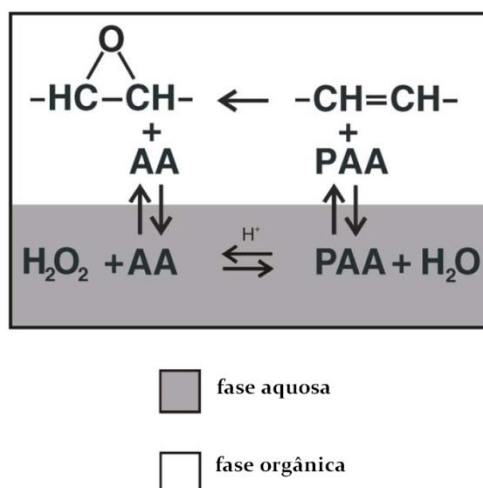


Figura 6. Reação de epoxidação de olefina por meio de hiperácido acético (PAA), formado *in situ* por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido acético (AA). Fonte: CAMPANELLA E BALTANÁS, 2006, p.142.

1.2.2. Epóxidos de óleos vegetais

A estrutura dos óleos vegetais possibilita muitas transformações químicas tornando esta matéria prima muito versátil, pois além de ser renovável, pode ter diferentes características de acordo com sua fonte, além de possuir baixo preço se comparado a outros insumos industriais (NUNES E COLS., 2008).

A epoxidação de óleos vegetais é bem conhecida pela literatura (SHARMA E COLS., 2008; PEDROZO, 2010; COSTA, 2001; NUNES E COLS., 2008, PETROVIC E COLS.,

2002), uma vez que sua estrutura química é bastante insaturada e permite esta transformação com relativa facilidade. A obtenção de uma infinidade de materiais provenientes dos óleos vegetais mais diversos como, plastificantes (PEDROZO, 2010), lubrificantes e aditivos (SHARMA E COLS., 2008); resinas (COSTA, 2001), envolvem epóxidos em suas reações intermediárias, ou seja, um arranjo imprescindível para a indústria química.

Segundo Costa (2001), a modificação química mais comum dos óleos vegetais é a epoxidação, uma vez que por meio desta reação intermediária, é possível funcionalizar o óleo vegetal com diferentes grupos.

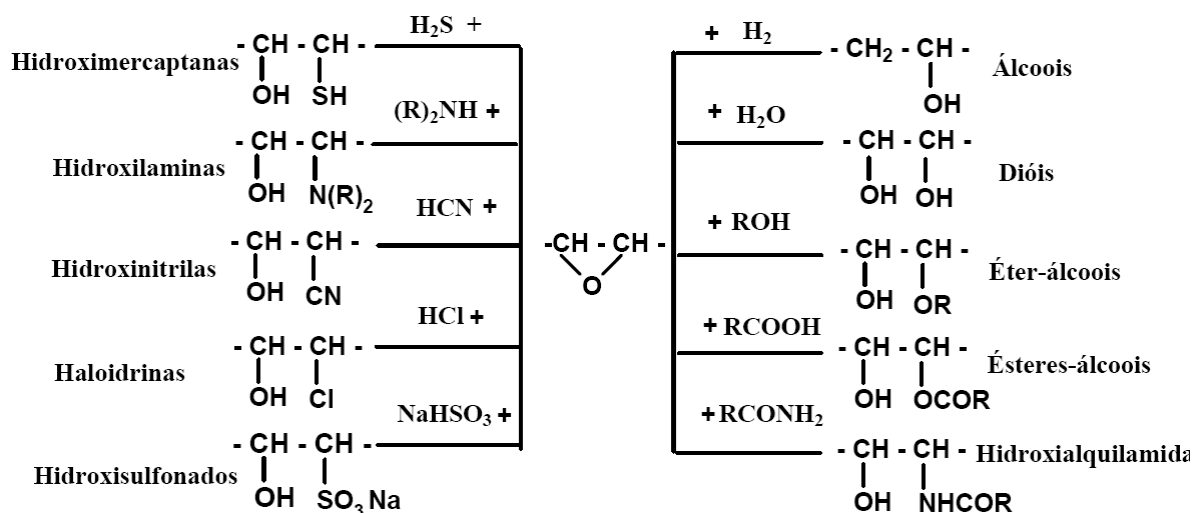


Figura 7. Possibilidades de funcionalização de oleofinas através de intermediário epóxido. Fonte: COSTA, 2001, p. 26.

1.3. MODIFICAÇÕES DE BIODIESEL E SUAS PERSPECTIVAS

Apesar de todas as possibilidades de obter novos materiais por meio de óleos vegetais, existe também o objetivo de simplesmente melhorar as propriedades físico-químicas do biodiesel de soja como combustível, como seu ponto de entupimento a frio, sua viscosidade e principalmente sua estabilidade à oxidação (RAMALHO, 2010) através da sua modificação estrutural, que consiste em inserir diferentes grupos funcionais em suas ligações duplas, como aldeídos, aminas, ésteres e outros.

Algumas das características que podem ser melhoradas segundo Ramalho (2010) ocorrem por meio das interações intermoleculares entre as cadeias carbônicas de mono-ésteres de biodiesel. Tais interações, ou forças de atração, são mais fortes quanto maiores são as cadeias e quanto mais próximas, ou seja, se a estrutura das cadeias do biodiesel permitem esta aproximação e organização das mesmas, então estas características (viscosidade e ponto de entupimento a frio) serão mais pronunciadas. Fatores que influenciam a aproximação das cadeias são o seu grau de saturação – quanto mais saturada, maior a aproximação e acoplamento das cadeias – e a conformação das insaturações: as duplas *cis* diminuem o acoplamento das cadeias, enquanto as *trans* aumentam (IHA, 2010, CARVALHO, 2008). Já a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja é considerada baixa justamente pelo grande número de insaturações, que na presença de oxigênio, são oxidadas e levam a formação de radicais, que podem polimerizar, aumentando o grau de impureza do biodiesel, e mudando suas características organolépticas (cor, cheiro) (CARVALHO, 2008).

Assim, o esforço de alguns trabalhos tem sido modificar o biodiesel pela adição de grupos funcionais em suas duplas ligações ou ainda retirá-las parcialmente (RAMALHO, 2010; CARVALHO, 2008). Assim, as novas ramificações nos lugares das duplas ligações ajudariam a impedir que as cadeias se aproximem e se organizem entre si, diminuindo os efeitos das interações intermoleculares – o que melhoraria suas propriedades de entupimento a

frio e viscosidade – além de substituir as duplas ligações por outros grupos funcionais – o que teoricamente aumentaria a estabilidade à oxidação, pela diminuição do número de insaturações nas cadeias de biodiesel.

Smith e cols. (2009) exploraram a epoxidação de biodiesel de canola como reação intermediária para obter produtos de biodiesel cujas insaturações foram substituídas por grupos como cetona, di-álcool e alquil, utilizando catálise ácida para abertura do epóxido, visando melhorar as propriedades do biocombustível.

Carvalho e cols. (2009) estudaram a hidrogenação parcial do biodiesel de soja, visando justamente aumentar a estabilidade à oxidação do biodiesel, modificando suas cadeias poliinsaturadas para monoinsaturadas. Segundo os autores, é importante evitar a formação de cadeias completamente saturadas ou isomerismo *trans*, o que aumentaria o ponto de fusão do biodiesel modificado. Assim, utilizou-se catalisadores de ródio, encapsulado em sílica gel, e também catalisador de paládio, em sistema catalítico bifásico, utilizando líquido iônico BMI.BF₄. No primeiro caso, houve excelente atividade do catalisador com menor formação de isômeros *trans* do que com catalisadores comuns no uso industrial, embora a seletividade para monoenos não tenha sido tão satisfatória, porém, no segundo caso, a presença de líquido iônico permitiu um bom aumento na seletividade para o produto desejado, além de ter ótima atividade e impedir a isomerização (CARVALHO E COLS., 2009).

Para Carvalho (2008), o mecanismo da reação de hidrogenação envolve reações paralelas de isomerização, o que gera os isômeros *trans*, uma vez que na natureza, a maioria dos compostos, assim como os óleos vegetais, se apresentam em isomeria *cis* predominante. Além desta isomeria, existe a de posição, onde as insaturações mudam de posição na cadeia carbônica do biodiesel. A hidrogenação em si ocorre pela coordenação da dupla ligação na superfície do metal de transição, onde também estão coordenados os hidrogênios. Porém quando a pressão de hidrogênio é baixa, outros carbonos das cadeias poliinsaturadas de

biodiesel se coordenam, resultando em uma maior formação dos monoenos (CARVALHO, 2008).

A carbonilação de alcenos foi descoberta acidentalmente, porém sua utilização em biodiesel é recente. Trata-se da introdução de um grupo carbonila (C=O) em uma dupla ligação, mediante principalmente catalisadores de ródio, cobalto e paládio. É muito utilizada na indústria, para obtenção de solventes butanal e butanol e outros alcoóis (RAMALHO, 2010; LEEWEN, 2004). A carbonila inserida é um centro eletrofílico, pode ser atacado por diferentes nucleófilos, em processos subsequentes.

Ramalho (2010) estudou a modificação de biodiesel de soja via reação de carbonilação, que quando voltada para produção de aldeído, é chamada de hidroformilação. O autor usou precursor catalítico de ródio com ligantes trifenilfosfinas, hidrogênio e um grupo carbonil, que durante o ciclo catalítico é transferido para a cadeia carbônica do biodiesel. Esta reação se processa em presença de gás hidrogênio e monóxido de carbono, para que as espécies estejam ativas durante a catálise. Foi observado que a presença de trifenilfosfina e o uso do sistema catalítico bifásico utilizando líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF₆) aumentou consideravelmente a conversão e a seletividade para formação do produto, pois garantiu que o intermediário catalítico ativo se tornasse estável. A variação dos líquidos iônicos mostrou uma conversão comparável, por outro lado a seletividade foi maior para o BMI.PF₆ nas primeiras 12 horas, onde o produto da reação é menos solúvel, dificultando a ocorrência de reações paralelas durante este período (RAMALHO E COLS., 2010).

O mecanismo para a hidroformilação de alcenos é mostrado por Leeuwen (2004). A princípio, utiliza-se um precursor catalítico de cinco ligantes, embora a espécie ativa, na verdade, possua apenas quatro ligantes, pois há a saída da trifenilfosfina, um grupo bastante

lável. Na Figura 8 vemos o ciclo catalítico da funcionalização dos alcenos, formando uma ramificação aldeído.

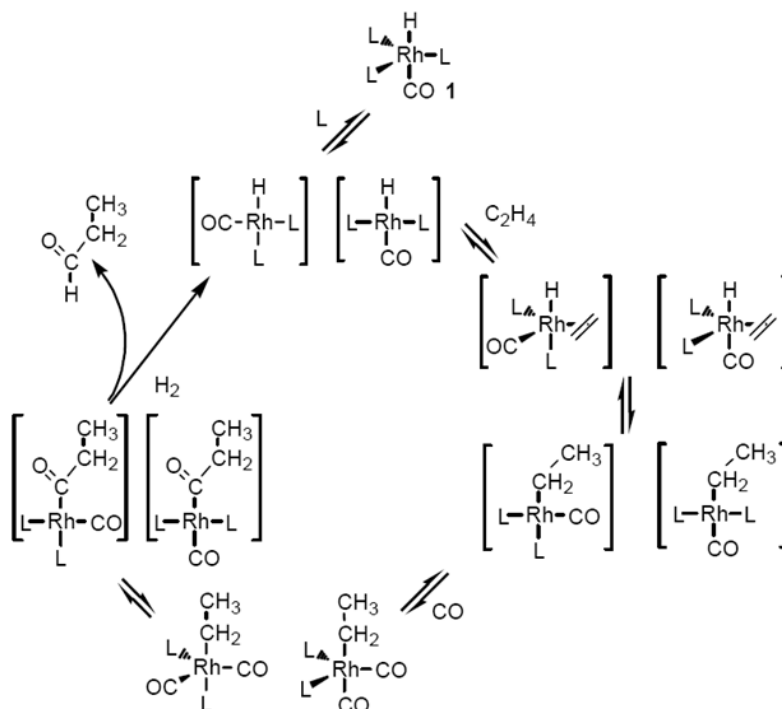


Figura 8. Mecanismo para hidroformilação de alcenos, considerando o ligante L a trifenilfosfina. Fonte: LEEWEN, 2004, p.142 (com adaptações).

Outra reação para modificação de biodiesel já estudada é a hidroformilação de Tandem. Ramalho e cols. (2010) definem a hidroformilação de Tandem como uma carbonilação de alcenos na presença de uma amina (n-butil-amina foi usada no ensaio). Ela gera uma ramificação imina, que pode ser reduzida na presença de hidrogênio gerando uma amina como sugere o trabalho de Graebin e cols. (2008), o que, em tese, melhoraria a solubilidade deste substrato em blendas com o biodiesel. O mecanismo destas últimas reações é semelhante ao visto na Figura 8 como primeira etapa, com a formação do aldeído, que em uma segunda etapa, tem o seu centro eletrofílico da carbonila atacado pelos elétrons não ligantes do nitrogênio da amina, formando um grupo imina, como na Figura 9.

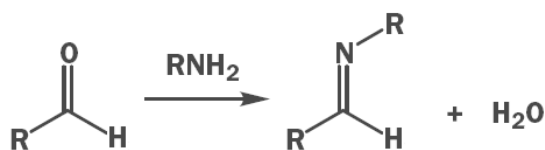


Figura 9. Segunda etapa da hidroformilação de Tandem: a formação da imina. Fonte: CLYDEN, 2001, p. 350 (com adaptações).

Dessa forma, a presença de duplas ligações nas cadeias carbônicas do biodiesel permite uma série de modificações que podem alterar suas características físico-químicas. Outra possibilidade é transformar os alcenos em anéis oxiranos, uma vez que esta metodologia está bem fundamentada na literatura (CAMPANELLA E COLS., 2006, 2008; PEDROZO, 2010), e, posteriormente, abri-los com o nucleófilo desejado – gerando uma ramificação à escolha que substitua as duplas ligações, que será explorada neste trabalho. A Figura 10 mostra as possibilidades de modificação de biodiesel já tratadas na literatura.

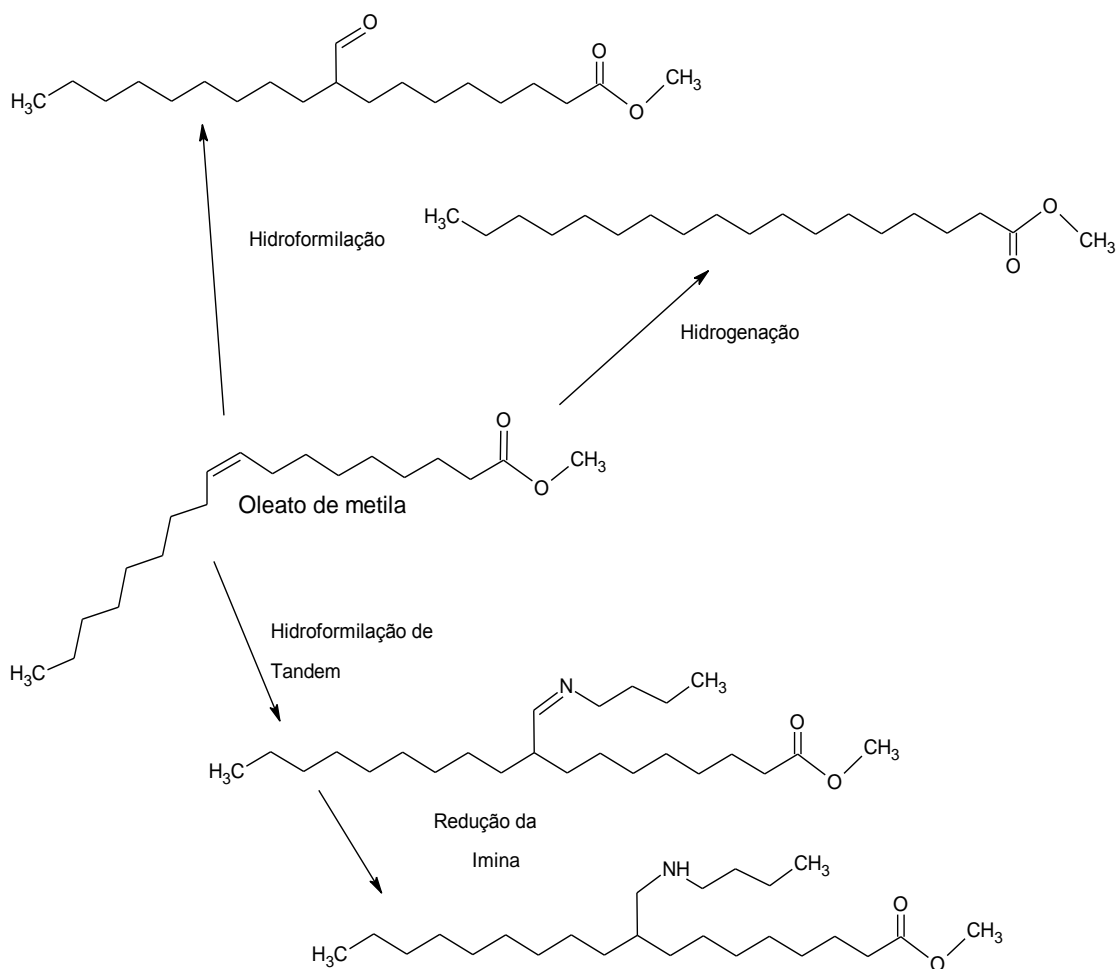


Figura 10. Algumas modificações conhecidas feitas com o biodiesel de soja, representado por um de seus componentes – o oleato de metila. Fonte: Desenho da autora.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

O biodiesel de soja é obtido pela reação de transesterificação, usando catálise homogênea básica, descrita por Ramalho (2010).

Utilizou-se como matéria prima o óleo vegetal de soja comercial, na relação em massa de 100:1 de óleo de soja e catalisador. O óleo de soja foi colocado em um balão Schlenk e previamente seco por 30 minutos sob vácuo, para total saída de água. Em outro balão, a massa de catalisador KOH foi dissolvida em quantidade desejada de metanol, dando origem ao metóxido de potássio. Esta solução foi adicionada ao óleo de soja e deixou-se reagir por 2 horas em temperatura ambiente sob agitação magnética rigorosa.

Com o fim da reação, observou-se a formação de duas fases: a superior sendo a orgânica, de cor amarelo claro, contendo o biodiesel de soja (BS); e, a inferior, aquosa, composta principalmente por glicerina, metanol não reagido e catalisador. A fase contendo a glicerina foi descartada por meio de um funil de decantação. No mesmo recipiente, o biodiesel restante foi lavado repetidamente com uma solução aquosa de ácido fosfórico em 5% com o objetivo de neutralizar o catalisador presente na fase orgânica, então passou por mais lavagens apenas com água destilada. Para secagem do biodiesel, utilizou-se sulfato de magnésio anidro, que posteriormente foi filtrado sob vácuo em uma coluna de alumina básica e terra de infusórios. O biodiesel foi armazenado sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, sob temperaturas inferiores a 0 °C, no intuito de evitar a oxidação das insaturações.

2.2. OBTENÇÃO DO EPÓXIDO DE BIODIESEL

A reação de epóxidação de biodiesel foi feita em proporção molar 1:1:4 (duplas ligações : ácido fórmico 85 % : peróxido de hidrogênio 30%). As duplas ligações do biodiesel foram avaliadas por RMN ^1H 60 Hz pela integração dos hidrogênios oleofínicos na região entre 4,5 e 6,5 ppm, referenciado no pico da metila de 3 H, em aproximadamente 3,8 ppm. O número de hidrogênios oleofínicos obtidos foi dividido por 2 para obter o número de duplas ligações (2 H oleofínicos correspondem a 1 dupla ligação). Após esta avaliação, calculou-se as quantidades de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio a serem utilizadas. O biodiesel de soja foi colocado em um balão de fundo redondo com capacidade 3 vezes o seu volume. A este balão foi conectado um funil de adição, no qual foram colocados o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, que *in situ* formaram o hiperácido fórmico, adicionado gota-a-gota sob agitação forte ao biodiesel. A agitação permanece durante 20 h, sob temperatura ambiente (metodologia adaptada de Pedrozo, 2010).

Ao final da reação, observou-se a formação de duas fases: a superior (orgânica) contendo o epóxido de biodiesel de soja (EBS), amarelo claro (mais claro que o biodiesel) e a inferior, inorgânica, contendo ácido, água e peróxido de hidrogênio, sem cor. O conteúdo do balão é transferido para um funil de decantação, onde foi descartada a fase inorgânica e o EBS foi lavado com água destilada repetidamente. Depois foi seco com MgSO_4 anidro e finalmente filtrado em coluna de alumina e terra de infusórios sob pressão reduzida. O produto apresentou-se de cor amarela muito clara, quase incolor. A armazenagem deste produto foi feita como a armazenagem do BS.

2.3. 1,2-DIFUNCIONALIZAÇÃO DO EPÓXIDO DE BIODIESEL

Em um reator foram colocadas as quantidades desejadas de EBS, anidrido acético (ou outros anidridos em teste), e catalisador. Antes de cada reação, o EBS foi previamente seco na

linha de vácuo, e o catalisador foi mantido em estufa a temperaturas que variam em torno de 100 °C. O anidrido acético, obtido comercialmente, foi usado sem tratamento prévio. Sem a adição de solventes, a reação ocorreu a temperaturas desejadas, por até 12 h, sob intensa agitação. Foi usado éter etílico quando se testou anidridos sólidos como o ftálico e maléico. As razões de anidrido acético e EBS foram variadas de acordo com os ensaios, mas inicialmente, mantiveram-se quantidades maiores de anidrido acético, para que este tenha agido como solvente.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Para a avaliação dos rendimentos, os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono-13 (RMN ^{13}C) foram obtidos em equipamento Varian Gemini 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados pelo sinal do TMS ou Clorofórmio residual. A multiplicidade dos sinais do espectro de RMN ^1H foram indicados de acordo com a convenção a seguir: s (singleto), sl (sinal largo), d (dubleto), t (triplete), td (triplo dubleto), q (quarteto), dd (duplo dubleto), ddd (duplo duplo dubleto), dt (dubleto de tripleto), ddt (duplo duplo triplete), qt (quinteto), st (sexteto), dst (duplo sexteto), sp (septeto), dsp (duplo septeto), m (multiplete).

A avaliação dos grupos funcionais dos produtos e dos reagentes foi feita por espectroscopia de infravermelho, obtidas de um espectrômetro FT-IR modelo IR Prestige, Shimadzu, usando a célula de ATR modelo ATR Miracle da Shimadzu, que abrange a região de 650 a 4000 cm^{-1} .

CAPÍTULO III RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. EVIDÊNCIAS DA FORMAÇÃO DO PRODUTO

A Figura 11 mostra um esquema das etapas das reações estudadas neste trabalho. A primeira etapa é a síntese do biodiesel, via reação de transesterificação; a segunda é a epoxidação do biodiesel, e por fim, a última etapa é a abertura do anel epóxido, usando anidrido acético, e catálise heterogênea ácida.

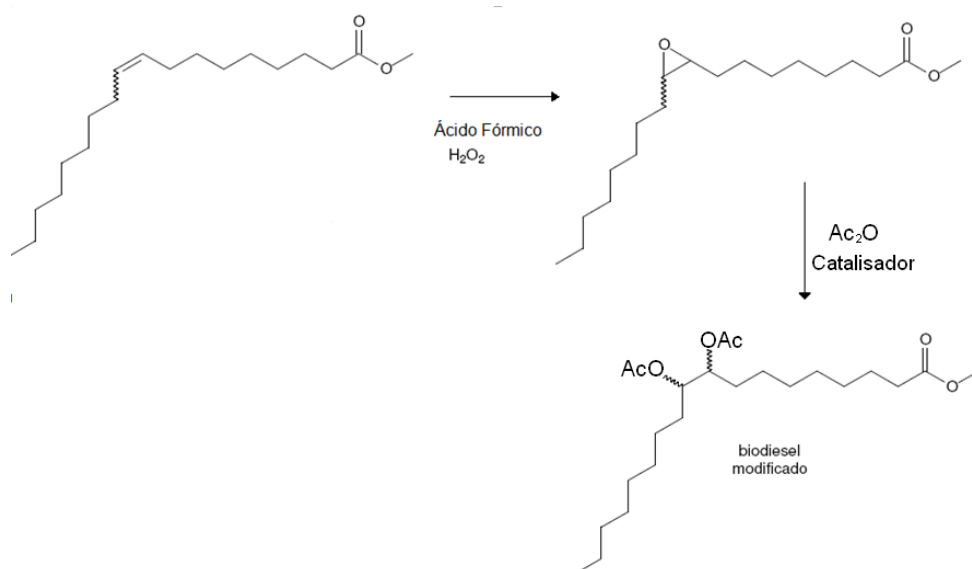


Figura 11. Esquema demonstrativo das etapas para obtenção do biodiesel de soja di-funcionalizado. Fonte: Desenho da autora.

Na Figura 12, podemos ver o espectro de RMN 1H 300 MHz do biodiesel obtido a partir do óleo de soja. Ele mostra o multipletto referente aos hidrogênios oleofínicos 5,4 ppm, e o pico singleto sinal dos hidrogênios metílicos ligados ao oxigênio em 3,7 ppm. A reação de epoxidação produziu o espectro visto na Figura 13. No espectro do produto, o biodiesel epoxidado, observamos o aparecimento de hidrogênios desblindados em torno entre 2,9-3,1 ppm, referentes aos hidrogênios *cis* ligados aos carbonos geminais ao oxigênio do anel epóxido. No espectro de RMN ^{13}C do biodiesel epoxidado, observamos o aparecimento de carbonos em 53 e 55 ppm, referentes a ligação do oxigênio a estes carbonos (MARTINI E COLS., 2009), mostrado na Figura 14.

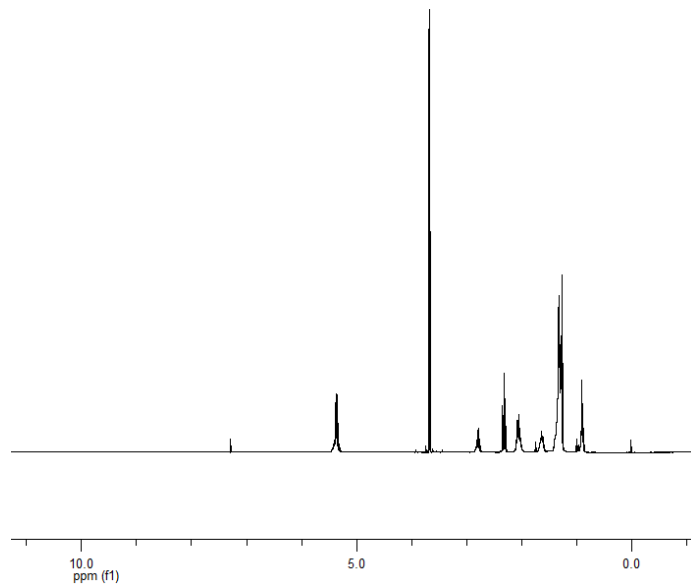


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, TMS, CDCl_3) do biodiesel: δ : 0,9 (m, 2H); 1,2 (d, 18H); 1,6 (t, 2H); 2 (m, 3,5 H); 2,3 (t, 2H); 2,75 (t, 1H); 3,7 (s, 3H); 5,4 (m, 3H).

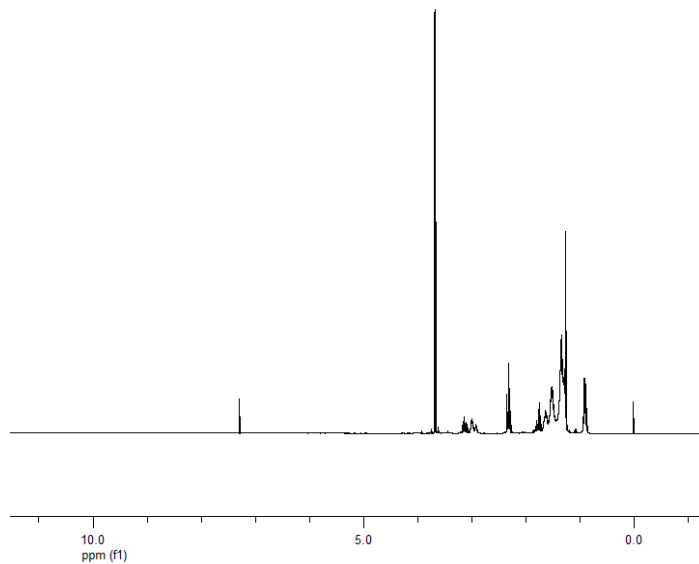


Figura 13 Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do biodiesel epoxidado. Um multiplete surge entre 2,8 e 3,2 ppm, com 2,42 hidrogênios.

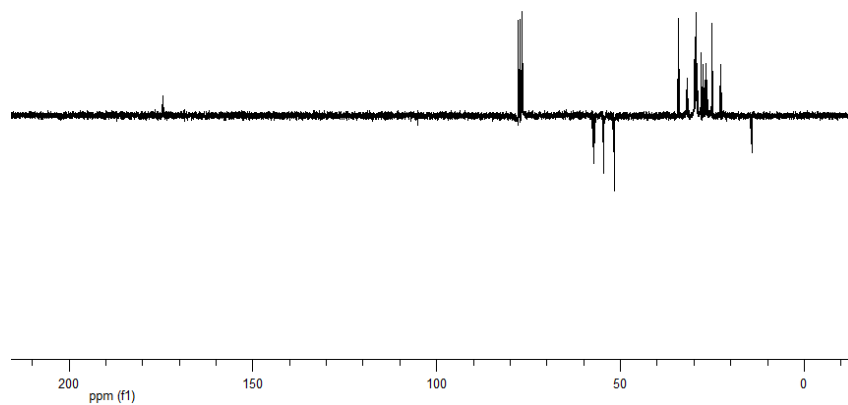


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do biodiesel epoxidado em clorofórmio deuterado.

As conversões das duplas ligações na reação de epoxidação foram de aproximadamente 100 %. Foram calculadas pelo consumo dos hidrogênios oleofínicos em 5,4 ppm, através da Equação 1:

$$\text{Conversão (\%)} = 100\% \times (\text{H}_{\text{inicial}} - \text{H}_{\text{final}}) / \text{H}_{\text{inicial}} \quad (1)$$

Os rendimentos para a formação de epóxido a partir do biodiesel foram cerca de 80 %.

Para calcular os rendimentos da reação de epoxidação, considerou-se a Equação 2, visto que a relação entre hidrogênios oleofínicos e de epóxidos possuem proporção 1:1 para um rendimento de 100 %.

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{H}_{\text{epóxido}} / \text{H}_{\text{oleofínicos}}) \times 100\% \quad (2)$$

Na Figura 15, vemos o produto da reação do biodiesel epoxidado com o anidrido acético. É possível perceber o total desaparecimento dos picos referentes ao hidrogênio ligados aos carbonos no anel oxirano em 2,9-3,1 ppm. Além disso, há o aparecimento de um pico em torno de 2,0 ppm, típico de metila pouco desblindada vizinha a uma carbonila, além de novos picos referentes aos hidrogênios metinos dos carbonos ligados as novas ramificações acetais entre 4,9 e 5,5 ppm. Demais picos da figura 15 – δ : 0,8 (s, 6H); 1,1 (s, 20H); 1,4-1,5 (m, 6H); 2,2 (s, 2H).

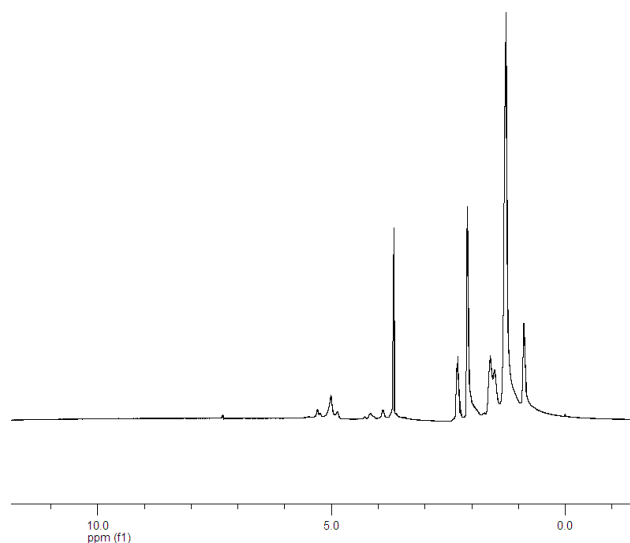


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto da reação do biodiesel epoxidado em com anidrido acético. o aparecimento de um pico em 2,0 ppm (s, 6H) o aparecimento de um pico em torno de 2,0 ppm (s, 6H), e também entre 4,9 e 5,5, ppm (m, 2H).

O espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto da reação entre o anidrido acético e o epóxido de biodiesel mostra o surgimento de uma carbonila em torno de 170 ppm, que não estava presente no espectro do epóxido, que mostra somente uma carbonila em 174 ppm, indicando a formação do produto contendo mais carbonilas. Observamos também o desaparecimento dos picos em 53 e 55 ppm referentes aos carbonos do anel epóxido.

As três etapas da formação do biodiesel de soja, do epóxido e do produto diacetato podem ser também evidenciadas pelos espectros de infravermelho, mostrado na Figura 16.

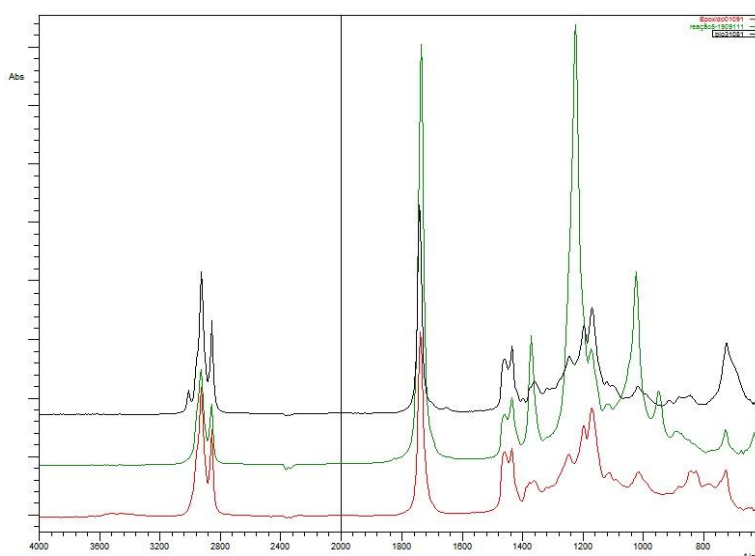


Figura 16. Espectro de infravermelho do Epóxico de Biodiesel de soja (vermelho), do produto da reação (verde) e do biodiesel de soja (preto).

Comparando os espectros acima do biodiesel de soja (preto) e do epóxido do biodiesel de soja (em vermelho), podemos observar o consumo dos hidrogênios oleofínicos do biodiesel na banda fina entre $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento C-H do grupo C=C-H, e também o desaparecimento das duplas ligações *cis* do biodiesel, na banda em torno de 722 cm^{-1} , além de duas bandas pouco pronunciadas em torno de $825\text{ e }845\text{ cm}^{-1}$ referentes ao anel do epóxido (MARTINI E COLS., 2009).

Particularmente sobre o espectro do produto, observamos o aumento da área da banda referente ao estiramento da carbonila em 1750 cm^{-1} para o produto se comparada ao epóxido reagente, indicando a sobreposição de mais sinais referentes ao estiramento C=O das

carbonilas de éster que possuem a mesma freqüência de vibração. Este aumento não pode ser referente a anidrido acético residual, visto que ele aparece em bandas de freqüência menor de 1800 – 1900 cm^{-1} , inconfundíveis com as bandas referentes ao estiramento da carbonila de éster, a 1750 cm^{-1} .

A Tabela 3 mostra os rendimentos das diferentes proporções de catalisadores usados.

Tabela 3 – Ensaio das razões catalisador/substrato.

<i>Entrada</i>	<i>% m/m catalisador</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
1	0	10	10
2	1	66	60
3	5	92	79
4	10	98	87
5	15	100	97

Produto da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, em 10 h de reação, a 120 °C, 1:2 m/m biodiesel epoxidado: anidrido acético.

A conversão de epóxido em produtos foi calculada partindo do número de hidrogênios na região de epóxidos inicialmente, antes da reação, e que foram consumidos, conforme a Equação 1. O rendimento foi calculado baseado na proporção máxima de metilas que seriam obtidas a partir do número de hidrogênios oleofínicos, isto é, um rendimento de 100 % espera que haja 3 H metílicos da nova ramificação (2,0 ppm) para cada H de epóxido (2,9 – 3,1 ppm) do reagente. O rendimento real é dado pelo número de novos H metílicos realmente obtidos no espectro de RMN ^1H , como mostra a Equação 3:

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{H}_{\text{metílicos (2,0 ppm)}} \times 100\%) / (3 \times \text{H}_{\text{epóxido}}) \quad (3)$$

O valor do rendimento obtido foi confirmado e limitado pela presença dos hidrogênios de metino, considerando 100% o aparecimento de 1 H de metino a cada H de epóxido do reagente, como na Equação 4:

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{H}_{\text{metino}} / \text{H}_{\text{epóxido}}) \times 100\% \quad (4)$$

Quando houve divergências entre estes valores foi considerado o valor menor, pelo entendimento da possibilidade de que o sinal de metilas pode ter sido influenciado por contaminantes como subprodutos e anidrido acético não reagido não retirado no processo de purificação presentes no produto da reação.

A partir dos dados da Tabela 3 é possível observar que os rendimentos da reação são crescentes, quanto maior a quantidade de catalisador.

Nos testes onde se variou a temperatura entre 70 a 150 °C, e percebeu-se que a partir de 110 °C houve formação de produto, no espectro exibido na Figura 6, pela interpretação do desaparecimento das bandas 825 e 845 cm^{-1} referente às vibrações das ligações C-O do anel epóxido.

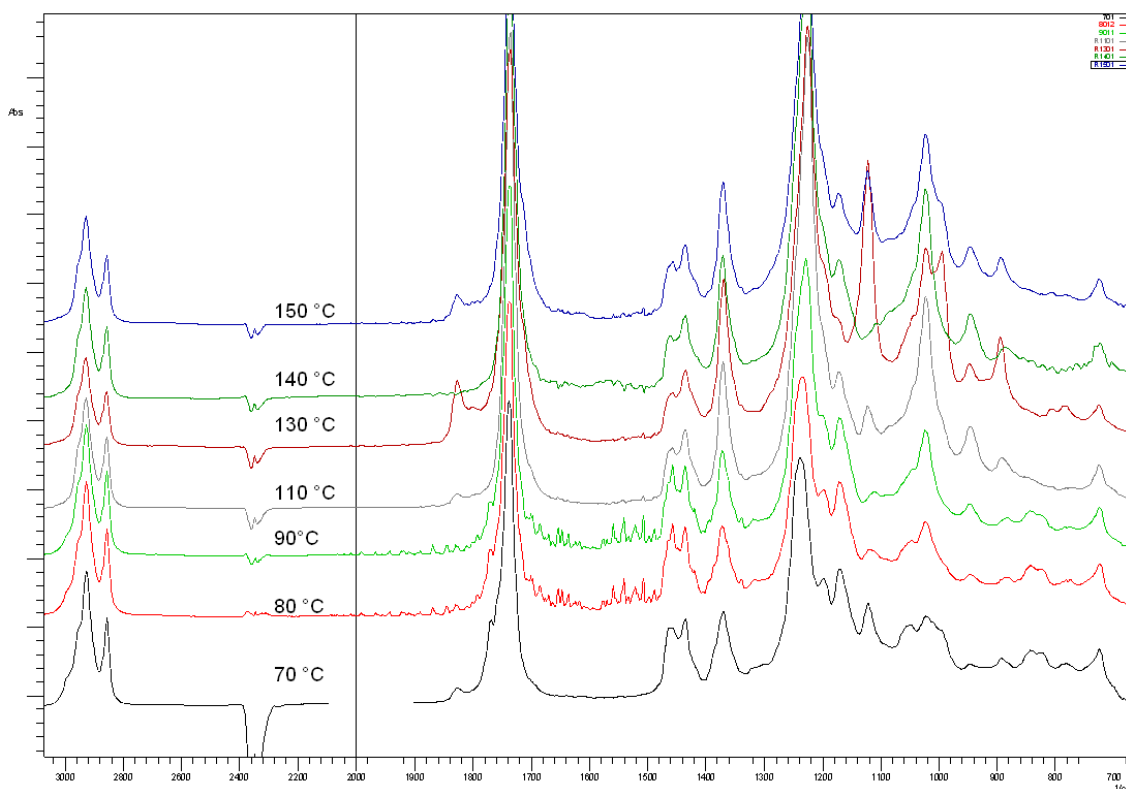


Figura 17. Espectros de infravermelho dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, em diferentes temperaturas, em 10 horas de reação, e proporção biodiesel epoxidado:anidrido de 1:2 (m/m).

A proporção de biodiesel epoxidado e anidrido acético também foi estudada. Inicialmente, usou-se anidrido acético em excesso na proporção mássica 1:2 (bio-epoxidado: anidrido) para que este reagente agisse também como solvente da reação evitando demais

purificações e possíveis contaminações do produto. Mas percebeu-se que mesmo as menores porções de anidrido acético levariam ao produto desejado, poupando este reagente.

A caracterização inicial dos grupos funcionais do produto da reação, conforme pode ser visualizado na Figura 18, sugerem que nas três razões mássicas acima de biodiesel epoxidado:anidrido acético houve formação do produto pela sobreposição das bandas das carbonilas de éster em 1750 cm^{-1} , mostradas pelo aumento de sua área em relação ao espectro de infravermelho do epóxido de biodiesel, além do desaparecimento as bandas 825 e 845 cm^{-1} inerentes ao anel epóxido, sinalizando que estes foram reagidos.

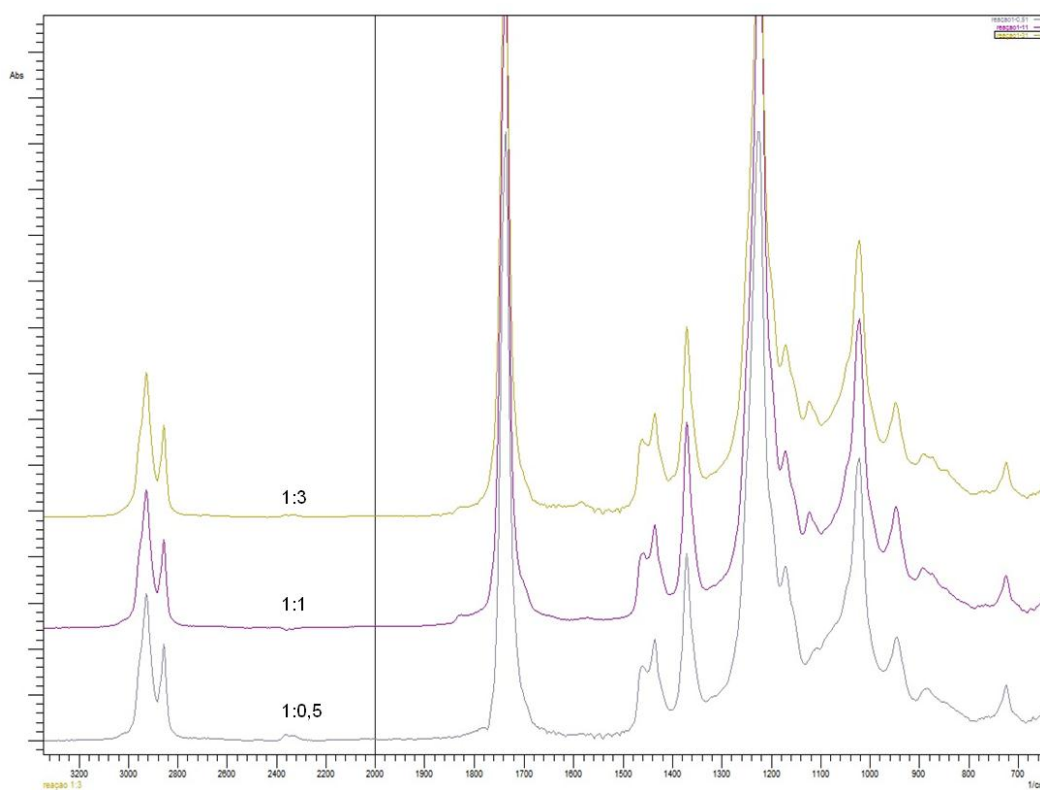


Figura 18. Espectros de infravermelho dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, em diferentes razões mássicas de biodiesel epoxidado:anidrido acético, em 10 horas de reação.

Sobre os tempos de reação, é possível avaliar, apenas utilizando o infravermelho como ferramenta, que a reação ocorre a partir de 5 h, baseando-se no desaparecimento, ou distorções das bandas referentes ao anel epóxido, além da sobreposição das bandas das carbonilas em 1750 cm^{-1} , mostradas na Figura 19.

Assim, as condições melhores para a obtenção do biodiesel 1,2-difuncionalizado são a partir de 5 h de reação, em sistema fechado, na proporção de biodiesel epoxidado:anidrido acético m/m de 1:0,5 utilizando o catalisador de óxido de estanho dopado em alumina.

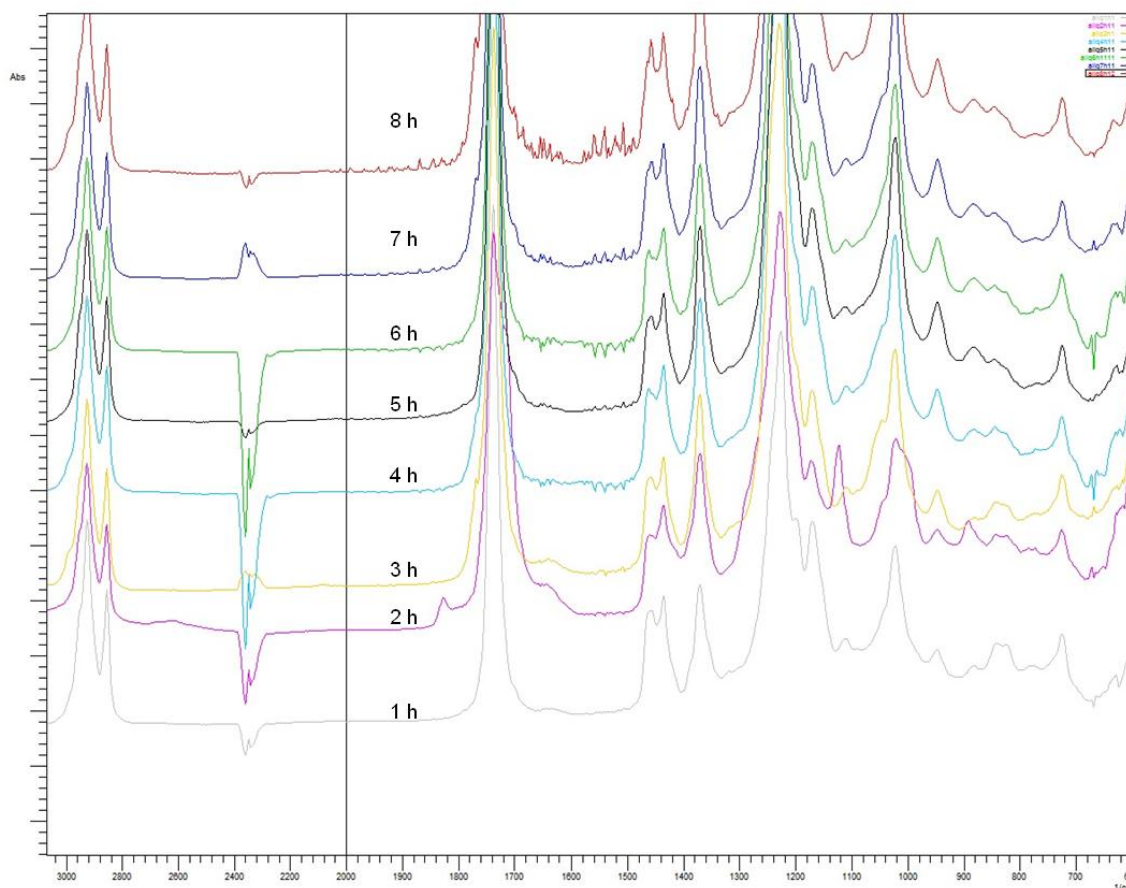


Figura 19. Espectros de infravermelho dos produtos da reação do epóxido de biodiesel e anidrido acético, na presença de catalisador de óxido de estanho dopado em alumina, 1:1 m/m de biodiesel epoxidado:anidrido acético, em diferentes tempos de reação.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A alumina dopada em óxido de estanho foi preparada como descrito por Macedo e cols. (2006), com a calcinação com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a 500 °C por 240 min (4 h), granulometria menor que 125 µm, utilizando o método de coprecipitação.

A análise termogravimétrica (TG), na Figura 20, mostra uma perda de massa até 100 °C, referente à desidratação do sólido. A seguir, entre 200 °C e 400 °C percebemos a perda de íons carbonato como dióxido de carbono. Posteriormente, ocorre a perda de água devido aos

hidróxidos precipitados convertidos em óxidos. Por fim, entre 500 °C e 750 °C, ocorre a perda de grupos superficiais hidroxilas – processo chamado de desidroxilação (QUIRINO, 2008).

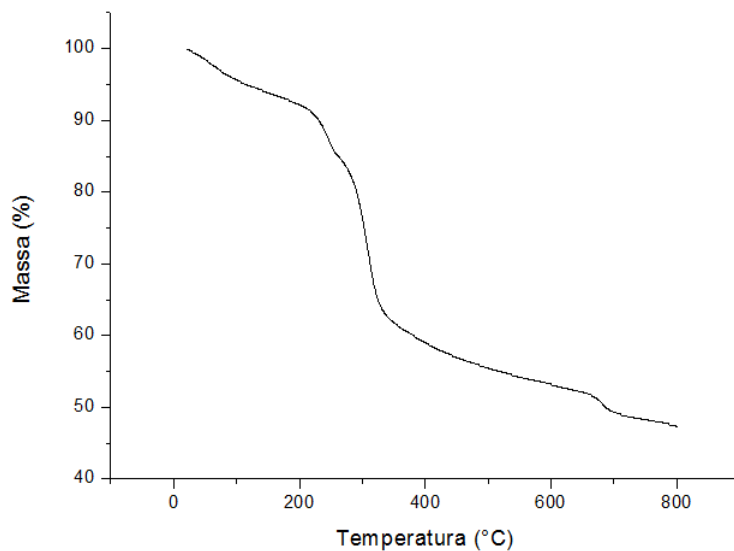


Figura 20. Análise Termogravimétrica do catalisador de óxido de estanho dopado em alumina.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que estes metais suportados em aluminas agem como bons catalisadores, e este fator pode estar relacionado à distribuição da área superficial dos poros das aluminas, como mostram os resultados das análises abaixo, mostrados na Figura 21.

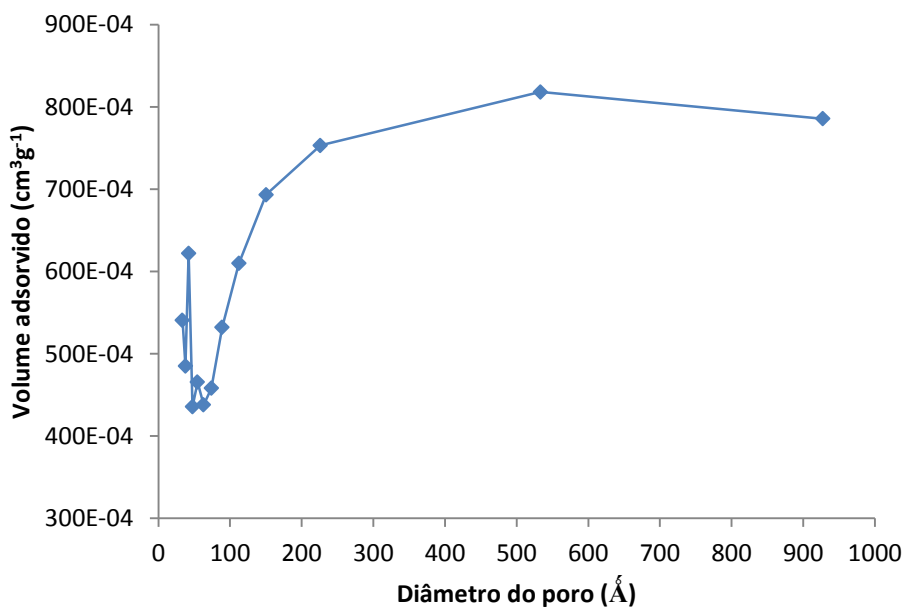


Figura 21. Distribuição do tamanho de poro na alumina dopada com óxido de estanho.

No gráfico da Figura 21 podemos ver a maior incidência de poros distribuídos entre 30 e 250 Å, o que classifica este catalisador como mesoporoso. Acredita-se que a atividade destes catalisadores esteja diretamente ligada a esta característica. A isoterma do catalisador, mostrada na Figura 22, apresenta histerese típica de sólidos adsorventes mesoporosos (POUSA, 2007; PEREIRA, 2010).

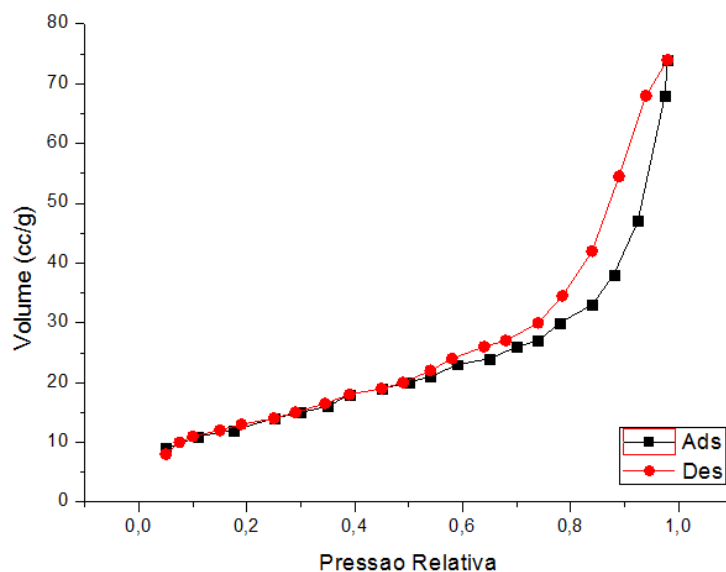


Figura 22. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N₂) na alumina dopada com óxido de estanho.

O tratamento matemático BET dos dados gerados pela adsorção de gás nitrogênio a baixas pressões indicou a área superficial específica de 47,5 m²/g do catalisador. Quanto à acidez das aluminas, foi usada a técnica TPD-NH₃, que avalia a presença de sítios ácidos de um sólido por meio da quantidade de NH₃ dessorvida por ele. Na análise de um espectro de TPD, os picos situados a temperaturas abaixo de 400 °C são característicos de sítios ácidos fracos, enquanto os picos acima desta temperatura são típicos de sítios ácidos fortes. Como vemos no espectro abaixo, mostrado na Figura 23, os picos aparecem em região de alta temperatura, indicando a presença de sítios ácidos fortes, de grande importância catalítica (PEREIRA, 2010).

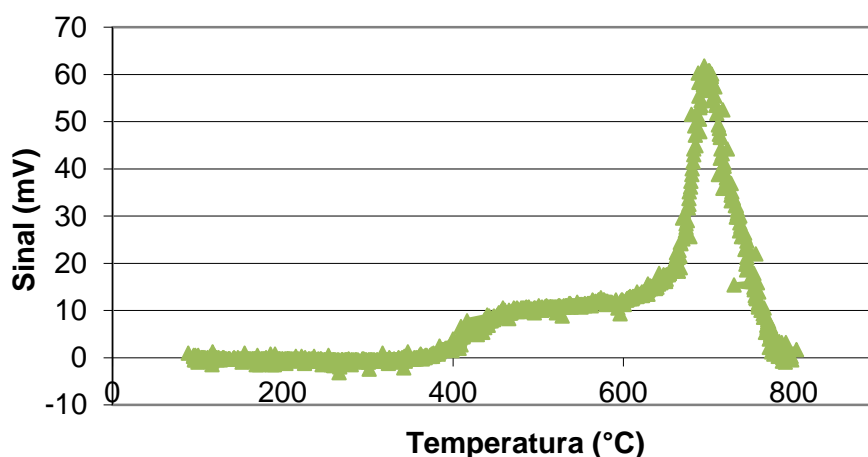


Figura 23. Técnica TPD-NH₃, mostra a predominância de sítios ácidos fortes pelo aparecimento do pico em 700 °C.

3.3. PROPOSTA MECANÍSTICA

A reação entre anidridos e epóxidos é bem estudada desde 1960, principalmente para obtenção de polímeros (FISCHER, 1960). Assim, existem diversos tipos de catálise propostos na literatura para esta reação. A catálise básica está presente no trabalho de Fischer (1960), utiliza aminas terciárias para polimerização de epóxidos por meio de sua reação com anidrido ftálico. O autor propõe a iniciação através da ativação do anidrido ftálico pela base (amina), isto é, seu ataque no sítio eletrofílico de uma das carbonilas presentes no anidrido, e posterior ataque no sítio eletrofílico do epóxido pelo anidrido ativado (nucleófilo mais forte), dando prosseguimento à polimerização. Outro tipo de catálise básica para esta reação é a utilização de hidretos proposto por Zeynizadeh e Sadighnia (2011), onde o processo se inicia com areação do anidrido acético com o hidreto, gerando o íon acetato, que ataca o sítio eletrofílico do epóxido formando um 1,2-diacetato.

A catálise ácida por óxido de molibdênio dopado em alumina é descrita por Singhal e cols. (2011). A partir das análises do catalisador, podemos concluir que os óxidos metálicos dopados em alumina funcionam como ácidos de Lewis. Estes se coordenam no oxigênio do anel epóxido, deixando-o mais suscetível ao ataque de diferentes nucleófilos, como o anidrido acético, usado no trabalho.

CONCLUSÃO

Por ser muito estudada, a reação de abertura de epóxidos usando anidridos apresenta muitos sistemas catalíticos diferenciados. Neste contexto, a utilização de catalisadores heterogêneos se sobressai por questões de economia – no ramo industrial, pelo possível reciclo do catalisador – e também por questões ambientais, no que concerne ao estudo de uma reação livre de solventes, e metais pesados para catálise, que, por sua vez, geram menos resíduos, e menos gastos com as purificações.

Óxidos metálicos com características de ácidos de Lewis, quando suportados em alumina, podem ser mais facilmente extraídos do meio reacional. Além disso, o suporte aumenta a acidez do catalisador. O fácil acesso a materiais como óleos vegetais, pelo seu baixo preço e ampla disponibilidade, e outros reagentes usados neste trabalho somados aos resultados até então obtidos tornam este projeto viável, na perspectiva de obter materiais úteis à indústria de combustíveis e polímeros, em substituição parcial ou total às matérias primas fósseis, que causam muitos danos ao meio ambiente.

Neste trabalho foi possível obter produtos modificados do biodiesel de soja, por meio de uma reação intermediária de epoxidação. A abertura do anel epóxido usando catalisador heterogêneo de óxido de estanho dopado em alumina mostrou uma seletividade de 97% para o produto 1,2-diacetato de biodiesel, com conversões de 100%, em 12 horas de reação, a condições de 120 °C e pressão ambiente, onde o próprio reagente, o anidrido acético, desempenhou o papel de solvente. Estudos subsequentes mostraram que é possível obter o produto a 5 horas de reação e a proporções ainda menores de anidrido acético.

Contudo, mais investigações são necessárias quanto às caracterizações do produto obtido, e até mesmo no sentido de aperfeiçoar ainda mais o processo de obtenção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução n. 7, de 19 de março de 2008**. Publicada no Diário Oficial da União em 20 de março de 2008.

ANP fica responsável por estabelecer regras para etanol. **Globo Rural**, G1 Economia, Agronegócios, publicado em 29/04/2011, às 06h31. Disponível em <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2011/04/anp-fica-responsavel-por-estabelecer-regras-para-etanol.html>> Acesso em 29/02/2012, às 12h.

Biocombustíveis. **ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Atualizado em 16/08/2011, às 17h33. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?id=470>> Acesso em 29/02/2012, às 17h43.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal** 118 (2006) 141–152.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS, M. A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*. **Chemical Engineering Journal** 144 (2008) 466–475.

CARVALHO, MYLLER DE SOUSA; **Hidrogenação seletiva do biodiesel de soja em sistema bifásico utilizando o líquido iônico BMI.BF₄**, 2008. 83 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

CARVALHO, MYLLER S.; GELESKY, MARCOS A.; PINHO, DAVID MARK M.; RAMALHO, HUGO F.; BRANDÃO, CHRISTIAN R.R.; FERREIRA, KARLLA M. C.; SUAREZ, PAULO A. Z. **Hidrogenação heterogênea do biodiesel de soja promovida por catalisador de Rh**. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza, Ceará, 2009. Resumos... Químicos para uma potência emergente. Adaltech Soluções para Eventos, 2009.

CARVALHO, MYLLER S.; LACERDA, RAÍSA A.; LEÃO, JOÃO P. B; SCHOLTEN, JACKSON D.; NETO, BRENNO A. D.; SUAREZ, PAULO A. Z. **Hidrogenação seletiva do biodiesel de soja utilizando nanopartículas de paládio geradas *in situ* líquido iônico BMI.BF4**. In: 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza, Ceará, 2009. Resumos... Químicos para uma potência emergente. Adaltech Soluções para Eventos, 2009.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, 18 (2010) 55–70.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. New York: Oxford University Press, 2009.

Como funciona o motor flex. **UOL**, Como tudo funciona, Carros, Combustível alternativo. Disponível em <<http://carros.hsw.uol.com.br/motor-flex3.htm>> Acesso em 29/02/2012, às 13h15.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Resolução no. 6, de 16 de setembro de 2009**. Publicada no Diário Oficial da União em 26 de setembro de 2009.

COSTA, ANA PAULA O. **Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado**, 107 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L.P; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, 23, 4, 2000, p. 531-533.

DUNN, R. O. Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by oil stability index (OSI). **JAACS**, vol 82, no. 5, p. 381-387, 2005.

FAN, REN-HUA; HOU, XUE-LONG. Tributylphosphine-catalyzed ring-opening reaction of epoxides and aziridines with acetic anhydride. **Tetrahedron Letters** 44 (2003) 4411–4413.

FISCHER R. F. Polyesters from Epoxides and Anhydrides, **Journal of Polymer Science**, Vol. XLIV, 1960, 155-172.

FREITAS, R. C. Por dentro da matéria-prima. **Biodieselbr**, Ano 3, no. 13, Out/Nov 2009, p. 44-48.

História. **AGROPALMA**. Disponível em <<http://www.agropalma.com.br/historia.asp>> Acesso em 06/03/2012, às 13h26.

IHA, OSVALDO KOJIRO; **Produção e análise de bio-óleo e biodiesel utilizando oleaginosas que possam contribuir para o aumento da matriz energética renovável brasileira**, 2010. 65 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

KNOTHE, G. “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. **Energy & Fuels** 22, 1358 – 1364, 2008.

LEEUWEN, P. W. N. M. **Homogeneous Catalysis, Understanding the Art**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 139-168.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 17, No. 7, 1291-1296, 2006.

MARTINI, D. S; BRAGA, B. A., SAMIOS, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. **Polymer** 50 (2009) 2919–2925.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy & Fuels** 21, 2007, 3746–3747.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico $\text{vo(acac)}_2/\text{TBHP}$. **Química Nova**, Vol. 31, No. 4, 818-821, 2008.

O etanol combustível. **ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Atualizado em 03/10/2011, às 15h45. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1330527737486>> Acesso em 29/02/2012, às 13h.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Qnesc**, N° 28, maio, 2008, p. 3-5.

PEDROZO, TIAGO HOMMERDING; **Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC**, 2010. 99 f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

PEREIRA, MIRIAM DA SILVA COSTA; **Caracterização de catalisadores usados na oleoquímica**. Tese de doutorado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

PETROVIC, Z. S.; ZLATANIC, A.; LAVA, C. C.; SINADINOVIC-FISER, S. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxoacetic and peroxoformic acids – kinetics and side reactions. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** **104** (2002) 293–299.

POUSA, GABRIELLA PACHECO DE ABREU GRANDE; **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel**. Dissertação de mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy** **35**, 2007, p. 5393–5398.

QUIRINO, RAFAEL LOPES; **Estudo do efeito da alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**, 2006, 67 f. Dissertação de mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

RAMALHO, HUGO DE FARIAS; **Síntese de novos derivados do biodiesel de soja via reação de carbonilação em sistema bifásico**, 2010. 65 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

RAMALHO, HUGO F.; FERREIRA, KARLLA M. C.; MACHADO, PAULA M. A.; PRAUCHNER, MARCOS J.; SUAREZ, PAULO A. Z. **Hidroformilação de Tandem para modificação de Biodiesel de Soja em Sistema Catalítico Bifásico**. In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, São Paulo, 2010. Resumos... A Química construindo um futuro melhor. Adaltech Soluções para Eventos, 2010.

RAMALHO, HUGO F.; FERREIRA, KARLLA M. C.; MACHADO, PAULA M. A.; PRAUCHNER, MARCOS J.; SUAREZ, PAULO A. Z. **Síntese de Derivados de Biodiesel de Soja via Reação de Hidroformilação em Sistema Bifásico**. In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, São Paulo, 2010. Resumos... A Química construindo um futuro melhor. Adaltech Soluções para Eventos, 2010.

SAMORA, ROBERTO; GOMES, FABÍOLA. Governo prevê R\$65 bi para estimular etanol em 4 anos. **G1 Mundo**, publicado em 24/02/2012, às 18h51. Disponível em <<http://g1.globo.com/mundo/noticia/2012/02/governo-preve-r65-bi-para-estimular-etanol-em-4-anos-2.html>> Acesso em 29/02/2012, às 12h42.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, Vol. 4, No. 4, 1993, p. 227-242.

SINGHAL, S.; JAIN, S. L.; SAIN, B.; Mild Organic Ammonium Tribromide–Mediated Regioselective Ring Opening of Epoxides with Alcohols, Water, Acetic Anhydride, and Amines Under Solvent-Free Reaction Conditions. **Synthetic Communications** 1, 41: 1829-1837, 2011.

SINGHAL, S.; JAIN, S. L.; SAIN, B. Alumina-supported Molybdenum (VI) Oxide: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Regioselective Ring Opening of Epoxides with Thiols, Acetic Anhydride, and Alcohols under Solvent-free Conditions. **Chemistry Letters** Vol. 37, No.6, 2008.

SMITH, P.C.; NGOTHAI, Y.; NGUYEN, Q.D.; O'NEILL, B. K. Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. **Fuel** 88 (2009) 605–612.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **QUÍMICA ORGÂNICA, VOLUME 1, 9ª** Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC. P. 469-473.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Vol. 30, No. 3, 2007, p. 667-671.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, 768-775, 2009.

Tecnologias de Produção de Soja. Região central do Brasil 2004. Cultivo da Soja. A soja no Brasil. **EMBRAPA.** Disponível em <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>> Acesso em 7/3/2012, às 16h30

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 2, 407-412, 2008.

UBRABIO. **Biodiesel em Foco**, o combustível da sustentabilidade. Uma publicação da União Brasileira do Biodiesel (UBRABIO), 20 f., p. 7-9.

ZEYNIZADEH B.; SADIGHNIA, L. One-Pot Catalytic Conversion of Epoxides to 1,2-Diacetates with Hydride Transferring Agents in Acetic Anhydride, **Synthetic Communications** 1, 41, 2011, p 637–644.

ANEXO 1

Tabela I: Especificação do Biodiesel. Fonte: Regulamento Técnico 1/2008 da Resolução 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII ⁽¹⁾	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. ⁽²⁾	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. ⁽³⁾	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono ⁽⁴⁾	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano ⁽⁵⁾	-	Anotar	-	613 6890 ⁽⁶⁾	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 ⁽⁷⁾	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 ⁽⁸⁾

CONTINUAÇÃO					
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 ⁽⁸⁾ -	- EN 14105 ⁽⁸⁾ EN 14106 ⁽⁸⁾
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 ⁽⁸⁾ -	- EN 14105 ⁽¹⁰⁾
Mono, di, triacilglicerol ⁽⁵⁾	% massa	Anotar	15342 15344	6584 ⁽⁸⁾	- - EN 14105 ⁽⁸⁾
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo ⁽⁵⁾	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. ⁽²⁾	h	6	-	-	EN 14112 ⁽⁸⁾

⁽¹⁾ Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

⁽²⁾ O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

⁽³⁾ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

⁽⁴⁾ O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

⁽⁵⁾ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

⁽⁶⁾ Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

⁽⁷⁾ O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

⁽⁸⁾ Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Fonte disponível em:

http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucao_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml, acesso em 9/3/2012, às 17h20.