

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS PROVENIENTES DO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS VIA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGENEA E MICRO-ONDAS**Michele C. Reis, Flavio A. Freitas, Elizabeth R. Lachter*, Rosane A. S. San Gil, Regina S. V. Nascimento, Rodrigo L. Poubel e Leandro B. Borré**

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 21941-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 27/07/2015; aceito em 26/08/2015; publicado na web em 26/10/2015

BIODIESEL PRODUCTION FROM FATTY ACIDS OF REFINED VEGETABLE OILS BY HETEROGENEOUS ACID CATALYSIS AND MICROWAVE IRRADIATION. This work presents the biofuel production results of the esterification of fatty acids (C12–C18) and high-acid-content waste vegetable oils from different soap stocks (soybean, palm, and coconut) with methanol, ethanol, and butanol by acid catalysis. We used Amberlyst-35 (A35) sulfonic resin as a heterogeneous acid catalyst and p-toluenesulfonic acid as a homogeneous catalyst for comparison. Both the heterogeneous (A35) and homogeneous (p-toluenesulfonic acid) reactions were performed with 5% w/w of catalyst. The final products were analyzed by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The homogeneous catalyzed esterification of fatty acids with methanol, ethanol, and butanol produced esters with yields higher than 90%. In the reaction with fatty acids and methanol catalyzed by A35, the best results were achieved with lauric acid and methanol, with a yield of 97%. An increase in the hydrocarbon chain decreased the rate of conversion and yield for stearic acid with methanol, which was 90%. Maximum biodiesel production was achieved from coconut and soybean soap stocks and methanol (96%–98%), which showed conversions very close to those obtained from their respective fatty acids. Microwave irradiation reduced the reaction time from 6 to 1 h in the esterification reaction of fatty acids with butanol.

Keywords: sulfonic resins; fatty acids; esterification; biodiesel; microwaves irradiation.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível biodegradável, atóxico, livre de enxofre e aromáticos, com um ponto de ebulição superior ao do diesel, e que pode ser obtido tanto por reações de transesterificação quanto a partir de reações de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos.¹ A reação de esterificação é geralmente catalisada por ácidos e o mais comumente usado é o ácido sulfúrico.² Entretanto, o uso de tais catalisadores cria problemas ambientais (efluentes prejudiciais ao ambiente, corrosão, dificuldade de reciclagem do catalisador), ou problemas químicos (reações secundárias). Consequentemente, o emprego de catalisadores sólidos ácidos tem vantagens como: fácil separação do meio, ausência de problemas de corrosão, redução do número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de serem reutilizados e a viabilização da produção do biocombustível por processo contínuo, com reatores de leito fixo.^{2,3} Catalisadores heterogêneos ácidos que promovam simultaneamente as reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Na esterificação de ácidos graxos catalisada por sólidos ácidos podem ser citados o uso de zeólitas⁴ e de catalisadores à base de zircônia, entre outros.^{2,5} Entretanto, esses catalisadores apresentam baixa densidade de sítios ácidos efetivos e não atingem um desempenho adequado em reações catalisadas por ácidos. Catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica, têm sido citados como catalisadores promissores em reações de esterificação.⁵⁻⁹

Dentre as resinas de troca iônica, as resinas sulfônicas à base de estireno e/ou divinilbenzeno têm sido os catalisadores mais utilizados em laboratório e na indústria química, em reações de alquilação, isomerização, oligomerização e acilação.^{10,11} A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados. Nosso Grupo de Pesquisas

tem investido esforços na síntese e avaliação desses catalisadores poliméricos em reações de interesse industrial, como as reações de alquilação e de transesterificação de óleos vegetais.¹²⁻¹⁴ A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representa uma categoria bem conhecida de reações em fase líquida de considerável interesse industrial, devido à grande importância prática dos ésteres orgânicos. A esterificação por catálise ácida de ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica longa tem sido explorada, já que ésteres graxos podem ser usados como biocombustíveis, denominados “biodiesel metílico” ou “biodiesel etílico”, em função do álcool utilizado.²

Uma alternativa promissora para a produção de biodiesel é o uso de irradiação por micro-ondas, pois permite diminuir o tempo de reação e, consequentemente, o gasto de energia.¹⁵ Recentemente Fernandez *et al.*¹⁶ avaliaram a esterificação de ácidos graxos com etanol em meio homogêneo, catalisada por ácido sulfúrico com irradiação por micro-ondas, e obtiveram conversões de 96% após 10 min de reação. Foram encontrados na literatura alguns trabalhos que utilizam irradiação por micro-ondas para a reação de produção de biodiesel, com emprego de catalisadores heterogêneos como sílica ou alumina impregnada com ácido sulfúrico,¹⁷ hidróxido de potássio suportado em alumina,¹⁷ sais metálicos (KF, LiF e CsF) suportados em alumina¹⁸ e resinas aniônicas.¹⁹ Uma resina amino-fosfônica foi avaliada na reação de esterificação do ácido oleico com etanol com aquecimento convencional e por micro-ondas. Os autores encontraram que o tempo de reação diminuiu de 12 para 7 h com irradiação por micro-ondas.²⁰ Óleo de cozinha também foi utilizado para a produção de biodiesel via catálise heterogênea ácida. Os autores empregaram uma resina trocadora de cátions e obtiveram rendimentos superiores a 95% após 90 min de reação e irradiação por micro-ondas.²¹ Resinas sulfônicas foram empregadas na esterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos com metanol²² e etanol.²³ Entretanto, a quantidade de catalisador (10% m/m para a reação com metanol e 35% m/m para a reação com etanol)^{22,23} foi superior a utilizada neste trabalho, isto é, 5% m/m em relação ao ácido graxo empregado.

*e-mail: lachter@iq.ufrj.br

O uso de matérias-primas de baixo custo representa também uma boa alternativa para baratear o processo de obtenção de biodiesel. Ácidos graxos destilados obtidos no processo de refino de óleos vegetais são subprodutos com baixo valor comercial em comparação aos óleos refinados. Esses ácidos graxos são normalmente utilizados na produção de resinas alquídicas para tintas, na formulação de lubrificantes e ração animal.²⁴ O uso de álcoois como o etanol e butanol para a produção de biocombustíveis também é bastante atrativo pois estes álcoois podem vir da fermentação de biomassa, tornando o processo totalmente renovável.²⁵

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da resina sulfônica Amberlyst-35 (A35), em reações de esterificação de ácidos graxos, para a obtenção de um processo alternativo ecologicamente correto de produção de biodiesel. Foram utilizados diferentes ácidos graxos (palmítico, oleico, esteárico e láurico), ácidos graxos provenientes do refino de diferentes óleos vegetais (ácidos graxos destilados de óleo de soja, coco e palma), de forma a utilizar-se um passivo ambiental como insumo para a produção de biocombustível, assim como diferentes álcoois (metílico, etílico e butílico). Avaliou-se também a influência do aquecimento convencional e por irradiação com micro-ondas. Os resultados obtidos neste trabalho com catalisador ácido heterogêneo foram superiores aos relatados na literatura, tendo-se alcançado conversões superiores a 90% após uma hora de reação sob irradiação com micro-ondas. No melhor do nosso conhecimento este é o primeiro trabalho que relata o uso de resina sulfônica na esterificação de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais com butanol e irradiação por micro-ondas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

O catalisador sulfônico ácido comercial, a resina Amberlyst 35 (A35; 5 mmol SO₃H/g; área específica – 50 m² g⁻¹; volume de poros – 0,35 cm³ g⁻¹; diâmetro médio de poro – 300 Å; tamanho de partícula – 1180-0,30 mm) foi gentilmente cedida pela Rohm & Haas, e antes de ser empregada nas reações de esterificação, foi seca a 105 °C por 24 h. Os ácidos graxos láurico, palmítico, oleico, esteárico (VETEC), os álcoois metílico, etílico e butílico (Tedia) e o ácido p-toluenossulfônico (APTS, VETEC) foram usados como recebidos. Os ácidos graxos destilados provenientes de óleos de Coco e Soja foram gentilmente cedidos pela Miracema –NUODEX e utilizados como recebidos. A fração de ácidos graxos destilados provenientes do óleo de Palma foi gentilmente cedida pela Agropalma e utilizada como recebida.

Caracterização dos ácidos graxos de óleos vegetais

Os ácidos graxos destilados dos óleos vegetais foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear do hidrogênio e índice de acidez. Os espectros de infravermelho foram obtidos em equipamento Nicolet 740 FTIR, com detector DTGS KBr e Beamsplitter KBr e os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos em equipamento Bruker, modelo DRX-300 (7,05 T), na frequência de 300 MHz, após solubilização das amostras em CDCl₃ (600 µL). Os produtos das reações de esterificação foram analisados em equipamento Bruker, modelo DPX-200 (4,7 T), na frequência de 200 MHz, após solubilização das amostras em CDCl₃ (600 µL).

Índice de acidez

Pesou-se cerca de 0,2 g de cada amostra de ácidos graxos de óleos vegetais em um erlenmeyer de 125 mL. Fez-se uma mistura

éter etílico: álcool etílico (1:1), a qual foi neutralizada com NaOH. Em seguida, adicionou-se 25 mL da mistura neutralizada ao erlenmeyer para solubilizar a mistura de ácidos graxos. Adicionou-se a seguir 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1%. Titulou-se com solução de NaOH 0,0456 mol/L até que a solução passasse de incolor a uma coloração rósea. Em seguida, fez-se o branco. As análises foram feitas em triplicata. O índice de acidez foi calculado por meio da equação 1:

$$IA = (V \times N \times 56,1) / m \quad (1)$$

na qual V é o volume de solução de NaOH gasto na titulação em mililitros menos o volume do branco, N é a concentração da solução, m é a massa da amostra em gramas e 56,1 é o valor utilizado para transformar o índice de acidez em miligramas de KOH.

Procedimento das reações de esterificação com aquecimento convencional

Em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo, foi adicionado o ácido graxo (ácidos láurico, palmítico, esteárico ou oleico; ácidos graxos do óleo de coco, soja ou palma) e, em seguida, o catalisador (resina sulfônica A35). Ao atingir a temperatura desejada, foi adicionado o álcool. A relação álcool/ácido foi de 10:1 e a quantidade de catalisador foi de 5% (m/m, em relação ao ácido). As reações foram realizadas à temperatura de refluxo do álcool, sob agitação magnética, por 6 h. No caso da reação com metanol a temperatura do banho foi de 90 °C, no caso do etanol foi de 120 °C e no caso do butanol foi de 140 °C para que se atingisse o ponto de ebulição de cada álcool no meio reacional. Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados. Posteriormente as alíquotas foram submetidas à extração com hexano/água e analisadas por RMN de ¹H. O isolamento dos ésteres metílicos provenientes da esterificação foi feito separando-se a resina por decantação e transferindo-se a mistura reacional para um funil de separação, ao qual foram adicionados água e hexano. Após a separação da fase orgânica foi feita a lavagem com água para remoção do metanol e retirada do solvente em rota-
-evaporador. Posteriormente a fase orgânica foi tratada com sulfato de magnésio anidro (dessecante), filtrada e analisada por RMN de ¹H. A conversão de ácidos graxos nas reações de esterificação foi avaliada por RMN de ¹H, seguindo-se procedimento descrito na literatura,²⁵ em que as áreas dos sinais correspondentes aos grupos OCH₃ (do éster metílico) e CH₂-C=O (do ácido não reagido e do éster formado) foram medidos, ao longo da reação. No caso das reações com etanol e butanol as áreas dos sinais correspondentes aos grupos OCH₂ (do éster etílico ou butílico) e CH₂-C=O (do ácido não reagido e do éster formado) foram medidos, ao longo da reação.²⁶

Procedimento das reações de esterificação com irradiação por micro-ondas

Foram realizadas reações de esterificação dos ácidos graxos (C12, C16, 18, C18:1) e das frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos de coco, palma e soja sob irradiação por micro-ondas. O equipamento empregado foi um reator comercial CEM Discover. O álcool utilizado foi o butanol. Empregou-se a mesma relação molar álcool: ácidos graxos e quantidade de catalisador utilizada na reação com aquecimento convencional. Para todas as reações foi fornecida uma potência de 50 W, na temperatura de 140 °C (a mesma temperatura usada no banho da reação com butanol e aquecimento convencional). O material obtido foi tratado e analisado, seguindo-se o mesmo procedimento das reações conduzidas sob aquecimento convencional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos ácidos graxos de óleos vegetais

Os ácidos graxos de óleos vegetais avaliados nesse trabalho são produtos comerciais e foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Os espectros de infravermelho (Figura 1) apresentaram as bandas características de ácidos carboxílicos. Pode-se destacar as absorções mais intensas, devidas ao estiramento do grupo C=O do grupo carboxila de ácido a 1705 cm^{-1} e ao estiramento dos grupamentos C-H na região de 2940 cm^{-1} .^{27,28}

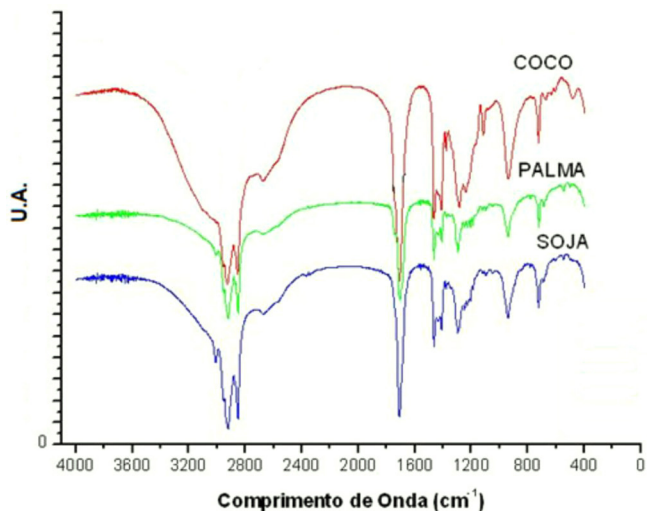


Figura 1. Espectros na região do infravermelho das frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos vegetais de coco, palma e soja

Os espectros de RMN de ^1H das frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos de coco, soja e palma estão apresentados na Figura 2. A partir da medida das áreas dos diferentes tipos de hidrogênio foi possível calcular os teores de ácido linolênico, linoleico, oleico e saturados (Tabela 1).²⁹ A ausência de sinais na região entre 3,5 e 5,0 ppm característica de triglicerídeos confirma a composição predominante da mistura de ácidos graxos livres nesses materiais comerciais.²⁶

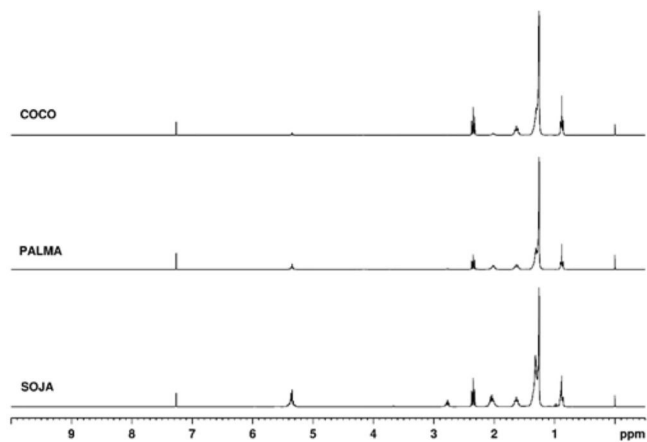


Figura 2. Espectros de RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) das frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos vegetais de coco, palma e soja

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que o maior teor de ácidos saturados está presente na amostra proveniente do óleo

Tabela 1. Composição dos principais ácidos graxos destilados dos óleos de coco, palma e soja, obtida a partir dos espectros de RMN de ^1H

Ácido Graxo	Óleo de Coco (%)	Óleo de Palma (%)	Óleo de Soja (%)
Saturados	88,3	55,1	17,0
Oleico	9,7	38,3	41,0
Linoleico	2,0	6,6	35,2
Linolênico	-	-	6,8

de coco, valores medidos por RMN de ^1H . O produto da transesterificação do óleo de coco de babaçu foi avaliado por Mesquita *et al.*,³⁰ que utilizaram a cromatografia gasosa de alta resolução como técnica analítica. Os autores encontraram resultados similares aos encontrados neste trabalho, isto é, 80,97% de ácidos saturados.³⁰ A amostra de ácidos graxos do óleo de palma apresentou teores similares de ácidos saturados e ácido oleico e estão de acordo com os valores publicados para o óleo de palma,³¹ enquanto a fração destilada de ácidos graxos do óleo de soja foi o que apresentou maior teor de ácido oleico. As diferenças encontradas em relação aos teores dos ácidos oleico e linoleico para a fração destilada de ácidos graxos do óleo de soja em relação ao óleo de soja refinado³² podem estar relacionadas ao processo de obtenção do primeiro, que altera a composição dos ácidos graxos.

Os resultados de índice de acidez obtidos para todas as amostras de ácidos graxos destilados avaliados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Índice de acidez dos ácidos graxos destilados de óleos vegetais

Ácidos graxos destilados de óleos vegetais	Índice de Acidez (IA, mg KOH/g fração destilada)
Coco	255,8
Palma	183,1
Soja	200,0

O índice de acidez é inversamente proporcional à massa molar média das cadeias correspondentes aos radicais acila presentes na amostra a ser analisada, conforme descrito na parte experimental. Desta forma, quanto menor a massa molar média da mistura de ácidos graxos, maior o índice de acidez por grama de amostra. O óleo de coco foi o que apresentou a menor massa molar média e, consequentemente, o maior índice de acidez. Fré³³ estudou as condições de acidulação de um rejeito do óleo de soja (borra de soja) para a obtenção de ácidos graxos e relatou, para o óleo de soja, resultados semelhantes aos obtidos nesse trabalho.

Esterificação dos ácidos graxos e dos ácidos destilados dos óleos vegetais com metanol e aquecimento convencional via catálise homogênea

A esterificação direta é uma reação reversível. Por esse motivo, para que o produto desejado seja obtido em alto rendimento é necessário o uso de um excesso de álcool ou de ácido carboxílico. Reações em meio homogêneo com os ácidos graxos foram conduzidas na presença de ácido p-toluenossulfônico, para fins de comparação. Na catálise homogênea utilizou-se 5% e 2,5% (m/m em relação à massa de ácido) de catalisador e relação molar álcool/ácido 5/1 ou 10/1.

Observou-se que o teor de biodiesel obtido com a concentração de catalisador de 2,5% foi abaixo de 90%, mesmo quando foi utilizada uma razão molar metanol/ácido maior, o que mostra que a variação da concentração de catalisador influencia consideravelmente no teor

de éster obtido. Por outro lado, com uma concentração de catalisador de 5% em peso foi possível reduzir bastante a razão molar metanol/ácido e ainda assim obter elevado teor de éster (98%), mostrando que a variação da razão molar metanol/ácido não influencia de forma significativa no teor de éster obtido.

Após a definição das melhores condições reacionais para as reações de esterificação homogênea, deu-se continuidade ao estudo com diferentes tipos de ácidos graxos. Os ácidos avaliados foram o ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico. Foi possível constatar que foram obtidos percentuais elevados de biodiesel metílico para todos os ácidos testados, após 6 horas de reação (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos com metanol^a e aquecimento convencional via catálise homogênea

Ácido Carboxílico	Razão Molar Metanol/ácido graxo	Tempo (min)	Catalisador APTS ^b (%)	Conversão ^c (%)
Oleico	10/1	30	2,5	82
Oleico	10/1	360	2,5	89
Oleico	5/1	30	5	86
Oleico	5/1	360	5	98
Palmítico	5/1	30	5	92
Palmítico	5/1	360	5	98
Laurico	5/1	30	5	92
Laurico	5/1	360	5	97
Estearico	5/1	30	5	87
Estearico	5/1	360	5	89

^aCondições: Temperatura do banho de óleo de 90 °C; ^bAPTS- ácido p-toluenosulfônico; ^c Conforme descrito na referência 26.

Esterificação dos ácidos graxos e dos ácidos graxos dos óleos vegetais com metanol, etanol, butanol e aquecimento convencional via catálise heterogênea

Nas reações de esterificação via catálise heterogênea dos ácidos láurico, palmítico, oleico e esteárico, assim como das frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos de palma, soja e coco, utilizou-se os álcoois metílico, etílico e butílico. As reações foram conduzidas a 90 °C, 120 °C e 140 °C (temperatura do banho de óleo) respectivamente, nas quais foram empregadas relação molar álcool/ácido de 10/1 e 5% (m/m) de catalisador em relação ao ácido e as frações destiladas. Os resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos com metanol na presença da resina A35, com variação do tempo de reação, estão apresentados na Figura 3.

Pode-se constatar que a reação com ácido graxo de cadeia menor (C12, ácido láurico) foi a mais rápida e apresentou maior conversão do ácido graxo em éster metílico. A conversão do ácido láurico em éster metílico foi de 97% após 240 min. Foi constatado que a ordem da tendência de reatividade de ácidos graxos na esterificação metílica heterogênea está diretamente relacionada com as características da estrutura molecular do ácido graxo. Nesse contexto a insaturação e a diminuição da cadeia carbônica para ácidos graxos saturados implicam em aumento de reatividade. Verificou-se também que o fator do tamanho da cadeia do ácido láurico (C12) se sobrepõe à monoinsaturação do ácido oleico, conferindo-lhe uma conversão mais alta. A ordem decrescente de reatividade verificada foi: ácido láurico > ácido palmítico > ácido oleico > ácido esteárico. Na literatura estão descritos alguns estudos sobre a influência das estruturas das cadeias de ácidos graxos na conversão em ésteres.³⁴⁻³⁷ Por exemplo,

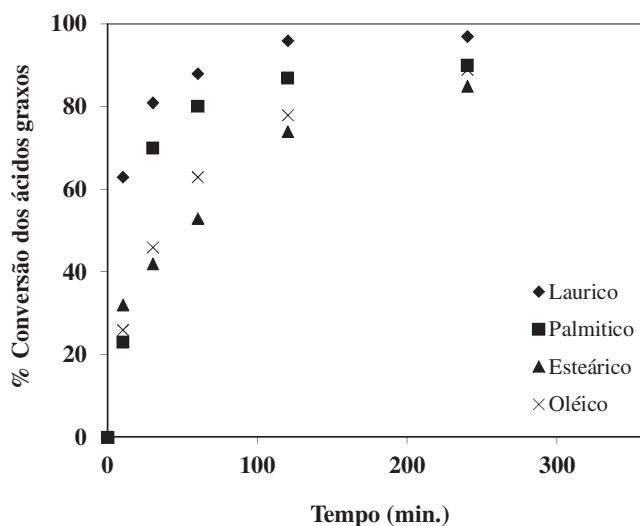


Figura 3. Variação da conversão dos ácidos graxos em função do tempo de reação, na esterificação com metanol catalisada pela resina A35

Hu *et al.*³⁷ avaliaram a atividade da zircônia sulfatada na reação de esterificação de ácidos graxos com 1-butanol. Os autores verificaram que o grau de esterificação está relacionado com o número de átomos de carbono da cadeia do ácido graxo e o grau de insaturação.³⁷ Os resultados obtidos utilizando-se a resina A 35 mostraram a mesma tendência.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das reações dos ácidos graxos com metanol, etanol e butanol, na presença da resina A35. Os melhores resultados foram obtidos na reação com butanol, devido provavelmente à maior temperatura de reação, comparada com a dos demais álcoois testados.^{36,38} Resultados similares foram encontrados nas reações de esterificação do ácido láurico com metanol, etanol e butanol catalisada por fosfato de nióbio.³⁴ Embora a temperatura de ebulição do etanol seja maior do que a temperatura do metanol, este último apresentou melhores resultados. Zhang *et al.*³⁹ estudaram a esterificação do óleo de fritura, com alto índice de acidez (152,3 mg KOH/g), com metanol, etanol e butanol catalisada por resina sulfônica. Melhores resultados foram encontrados com butanol e a conversão com etanol foi menor do que a obtida com metanol. Os autores atribuíram esse resultado à possibilidade de ter ocorrido, provavelmente, maior inchamento da resina com metanol, o que facilitou a reação de esterificação.^{21,39}

Tabela 4. Resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos com metanol e aquecimento convencional via catálise heterogênea^a

Ácido Carboxílico	Conversão (%)		
	Metanol	Etanol	Butanol
Láurico	97	87	100
Palmítico	93	86	97
Estearico	90	90	100
Oleico	93	78	95

^aCondições: Relação molar álcool/ácido=10/1; resina A-35 5% m/m, 6 h.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das reações de esterificação com as frações destiladas de ácidos graxos oriundas dos óleos vegetais de coco, palma e soja, empregando-se diferentes álcoois, sob aquecimento convencional. Foram obtidos rendimentos em ésteres na faixa de 84 a 98%. Os melhores resultados também foram alcançados com o uso de butanol, de forma similar ao observado para os ácidos graxos puros.

Tabela 5. Resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos destilados de óleos vegetais com álcoois, sob condições de aquecimento convencional^a

Ácidos graxos destilados de óleos vegetais	Conversão(%)		
	Metanol	Etanol	Butanol
Soja	91	83	96
Palma	90	86	91
Coco	90	84	98

^aCondições: Relação molar álcool/ácido=10/1; resina A-35 5%*m/m*, 6 h.

Esterificação dos ácidos graxos e dos ácidos graxos destilados de óleos vegetais com irradiação por micro-ondas via catálise heterogênea

A esterificação de ácidos graxos com butanol é uma rota interessante para a produção de biodiesel, já que o butanol é insumo proveniente de matéria-prima renovável, e resultaria em um processo para a produção de biocombustíveis totalmente renovável.^{25,40,41} Na Tabela 6 estão indicados os resultados das reações de esterificação dos ácidos carboxílicos láurico, palmítico, esteárico e oleico utilizando-se o butanol e aquecimento convencional e com micro-ondas, enquanto os resultados obtidos com os ácidos graxos dos óleos de coco, soja e palma, nas mesmas condições estão listados na Tabela 7.

Tabela 6. Resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos com butanol, sob condições de aquecimento convencional e com irradiação por micro-ondas

Ácido Carboxílico	Conversão (%)	
	Convencional ^a	Micro-ondas ^b
Laurico	100	97
Palmítico	97	99
Esteárico	100	96
Oleico	95	95

^aTempo de reação: 6 h; ^bTempo de reação: 1 h.

Tabela 7. Resultados das reações de esterificação dos ácidos graxos destilados de óleos vegetais com butanol, sob condições de aquecimento convencional e com irradiação por micro-ondas

Ácidos graxos destilados de óleos vegetais	Conversão(%)	
	Convencional ^a	Micro-ondas ^b
Soja	96	98
Palma	91	93
Coco	98	94

^aTempo de reação: 6 h; ^bTempo de reação: 1 h.

Nas reações de esterificação com os ácidos carboxílicos os rendimentos em ésteres butílicos foram comparáveis, independentemente do tamanho da cadeia hidrocarbônica. O mesmo comportamento foi observado no caso das reações com os ácidos destilados dos diferentes óleos.

Zhang *et al.*²⁰ estudaram a esterificação de ácidos graxos com metanol catalisada por resina sulfônica, na ausência e na presença de irradiação por micro-ondas, e obtiveram conversões de 90% após 8 horas e 90 min respectivamente. A esterificação de ácido oléico com metanol catalisada pela resina Amberlyst 15 também foi avaliada na presença de irradiação por micro-ondas. Foram obtidos 83,9% de éster após 3 horas de reação.⁴² O rendimento em éster butílico na

reação de esterificação do ácido esteárico com butanol catalisada por argila montmorilonita (K10) após 2 h de reação foi de 95%, com irradiação por micro-ondas.⁴³ Nossos experimentos evidenciam que, sob aquecimento convencional, rendimentos superiores a 90% só foram alcançados após 6 horas de reação. Com irradiação por micro-ondas, esses mesmos rendimentos foram obtidos após 1 hora de reação, portanto, em menores tempos de reação do que os reportados na literatura.

CONCLUSÃO

A resina sulfônica Amberlyst 35 foi avaliada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol, etanol e butanol e obteve-se teores de ésteres similares aos encontrados na catálise homogênea, e superiores a 90% no caso do metanol e butanol. Conversões superiores a 90% também foram alcançadas nas reações com metanol e butanol e os ácidos destilados dos óleos de soja, palma e coco. O uso de butanol nas reações de esterificação acarretou em altos teores em éster butílico, devido à temperatura de reação utilizada, maior do que para os demais álcoois estudados. Na reação de esterificação com butanol e aquecimento com irradiação por micro-ondas o tempo de reação diminuiu de 6 para 1 h para uma mesma faixa de conversão de 96 a 98%. Foi observado que os ácidos destilados de óleo de soja, palma e coco podem ser utilizados como insumos provenientes do resíduo da indústria de óleos vegetais para a obtenção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq e ao PIBIC/CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Park, J. Y.; Wang, Z. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; *Renewable Energy* **2010**, *35*, 614.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin Jr., J. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
- Ni, J.; Meunier, F.C.; *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 122.
- Kiss, A. A.; Dimian, A. C.; Rotemberg, G.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *75*, 348.
- Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
- Hamer, M. A.; Sun, Q.; *Appl. Catal., A* **2001**, *45*, 221.
- Caetano, C. S.; Guerreiro, L.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Catanheiro, J. E.; *Appl. Catal., A* **2009**, *41*, 359.
- Sharma, Y. C.; Singh, B.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 1646.
- Tesser, R.; Casale, L.; Verde, D.; Di Serio, M.; Santacesaria, E.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 539.
- Alexandratos, S. D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 388.
- Gelbard, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8468.
- Lachter, E. R.; San Gil, R. A. S.; Tabak, D.; Costa, V. G.; Parpinelli, C.; Santos, J. A.; *React. Funct. Polym.* **2000**, *44*, 1.
- Rezende, S. M.; Coutinho, F. M. B.; Soares, B. G.; Reis, S. C. M.; Reid, M. G.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 186.
- Rezende, S. M.; Reis, S. C. M.; Reid, M. G.; Silva Jr., P. L.; Coutinho, F. M. B.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; *Appl. Catal. A* **2008**, *349*, 198.
- Marques, M. V.; Silva, C. F. G.; Naciuk, F. F.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, *33*, 72.
- Fernandes, P. S.; Borges, L. E. P.; Carvalho, C. E. G.; Souza, R. O. M. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 1730.

17. Perin, G.; Álvaro, G.; Westphal, E.; Viana, L. H.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; D'Oca, M. G. M.; *Fuel* **2008**, *87*, 2838.
18. Verziu, M.; Florea, M.; Simion, S.; Simon, V.; Filip, P.; Parvulescu, V. I.; Hardacre, C.; *J. Catal.* **2009**, *263*, 56.
19. Li, J.; Qu, X. J.; Wang, W.; Meng, L.; Zhao, C. H.; Zu, Y. G.; *Bioresour. Technol.* **2012**, *106*, 112.
20. Liu, W.; Yin, P.; Liu, X.; Chen, W.; Chen, H.; Liu, C.; Qu, R.; Xu, Q.; *Energy Convers.* **2013**, *76*, 1009.
21. Zhang, H.; Ding, J.; Zhao, Z.; *Bioresour. Technol.* **2012**, *123*, 72.
22. Ma, L.; Ying, H.; Kaian, S.; Jie, L.; Ding, J.; *Energy Convers. Manage.* **2015**, *98*, 46.
23. Fu, J.; Chen, L.; Lv, P.; Yang, L.; Yuan, Z.; *Fuel* **2015**, *154*, 1.
24. Dumont, M. J.; Narine, S. S.; *Food Res. Int.* **2007**, *40*, 457.
25. Jee, K. Y.; Lee, Y. T.; *J. Membr. Sci.* **2014**, *456*, 1.
26. Rosset, I. G.; Cavalheiro, M. C. H. T.; Assaf, E. M.; Porto, A. L. M.; *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 863.
27. Silverstein, R. M.; Kiemle, D. J.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7th ed., LTC: Rio de Janeiro, 2006.
28. Nobrega, M. M.; Olivato, J. B.; Muller, C. M. O.; Yamashita, F.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2012**, *22*, 475.
29. Knothe, G.; Kenar, J. A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 88.
30. Mesquita, F. M. R.; Feitosa, F. X.; de Santiago-Aguiar, R. S.; de Sant'Ana, H. B.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 543.
31. Pinto, A. C.; Guariero, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, F. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
32. Grimaldi, R.; Gonçalves, L. A. G.; Ando, M. Y.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 633.
33. de Fré, N. C.; *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.
34. Bassan, A.L.; Nascimento, D. R.; San Gil, R. A. S.; Pais da Silva, M. I.; Moreira, C. R.; Gonzalez, W. A.; Faro Jr., A. C.; Onfroy, T.; Lachter, E. R.; *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 619.
35. Srilatha, K.; Lingaiah, N.; Prassard, P. S. S.; Devi, B. L. A. P.; Prassard, R. B. N.; Venkateswar, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10816.
36. Sarkar, A.; Ghosh, S. K.; Pramanik, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *327*, 73.
37. Hu, X.; Zhou, Z.; Sun, D.; Wang, Y.; Zhang, Z.; *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 90.
38. Saravanan, N.; Puhan, S.; Nagarajan, G.; Vedaraman, N.; *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 999.
39. Zhang, H.; Ding, J.; Qiu, Y.; Zhao, Z.; *Bioresour. Technol.* **2012**, *112*, 28.
40. Leadbeater, N. E.; Bernard, T. M.; Stencel, L.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2005.
41. Barros, S. D. T.; Coelho, A. V.; Lachter, E. R.; San Gil, R. A. S.; Dahmouche, K.; Pais da Silva, M. I.; Souza, A. L. F.; *Renewable Energy* **2013**, *50*, 585.
42. Kim, D.; Choi, J.; Kim, G.; Seol, S.; Jung, S.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 7229.
43. Chemat, F.; Poux, M.; Galema, A. A.; *J. Chem. Soc. Perkin, Trans* **1997**, *2*, 22371.