CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
YASMIN DE CARVALHO BERGAMO

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE FASES NA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS DE
ÁCIDOS GRAXOS**

São Bernardo do Campo

2020

YASMIN DE CARVALHO BERGAMO

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE FASES NA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS DE
ÁCIDOS GRAXOS**

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2020

Aluno: Yasmin de Carvalho Bergamo

Matrícula: 418115-2

Título do Trabalho: Estudo da separação de fases na síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 27/02/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi	Ass.: _____
Profª Drª Maristhela Passoni de Araujo Marin	Ass.: _____
Prof. Dr. Roberto Nasser Júnior	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho a minha amada mãe, Fabiana, aos meus queridos avós, Vera Lucia e Mauro e, ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, que acreditou em mim e tornou o desenvolvimento deste trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e sabedoria para chegar até aqui.

A minha mãe, Fabiana Badelato de Carvalho, e minha avó, Vera Lucia Badelato de Carvalho, por todo apoio, carinho, paciência e por não medirem esforços para que eu atinja meus objetivos.

Ao meu namorado, Vinicius Celegato Mansini, por todo apoio, carinho e compreensão pelos momentos que precisei me dedicar ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, pelo apoio, compreensão e ensinamentos para a realização do presente trabalho, além de acreditar no meu potencial e no projeto apresentado.

Ao meu colega de trabalho, Wellington de Souza Lima, pelo apoio e ajuda no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos meus chefes, Wagner Braga e Fabrício Carvalho, pela disponibilização do laboratório da empresa, SYCO Solutions, para o desenvolvimento experimental do presente trabalho, bem como o uso das matérias-primas necessárias para tal e apoio ao projeto.

Aos demais professores do curso de Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário FEI que contribuíram para a minha formação.

A todos os colegas da turma de Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário FEI, Alan Jones Benigno da Silva, Bethânia Guimarães Bessa, Clara Botarelli Kabbach, Daniela Denleschi, Genaro Ramirez, Robert Lunkez, Vanessa Tiemi Murakami e Wellina Missasi Fantim assim como outros colegas de Mestrado pelo tempo que passamos juntos e pela troca de conhecimentos.

Ao Centro Universitário FEI pela infraestrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

“As ideias geniais são aquelas que nos
espantamos de não as ter antes.”

Noel Clarasó

RESUMO

Os ésteres de ácidos graxos possuem diversas aplicações interessantes, tais como biocombustíveis, aditivos em pavimentos de concreto e agentes de cura de revestimentos. Para sua síntese, pode ser utilizada a reação de transesterificação de um triacilglicerol e um álcool, obtendo-se o glicerol como subproduto. Atualmente, este procedimento é realizado em grande escala utilizando-se óleo de soja, como fonte de triglicerídeo, e metanol. Porém, o etanol é um álcool bastante promissor como substituinte do metanol, pois é proveniente de fontes renováveis, além de ser mais seguro e menos tóxico. Tais pontos são bastante positivos tratando-se do Brasil, que é um dos maiores produtores de etanol do mundo. Por este motivo, o estudo da viabilidade desta reação vem sendo bastante explorado nos últimos tempos. O grande problema desta reação é a separação de fases dos ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) e do glicerol, depois do fim da reação. O presente trabalho visou o estudo da separação de fases após da reação de síntese. Esta foi conduzida com catálise homogênea alcalina (KOH), obtendo-se um grau de conversão médio de 84 %. Foram gerados, por simulação, diagramas ternários de equilíbrio de fases entre glicerol, etanol e FAEE com a finalidade de nortear os ensaios realizados. Na previsão desses equilíbrios foram utilizados os modelos termodinâmicos UNIFAC e NRTL-HOC, dentro do simulador Aspen Plus® V10. Esses diagramas indicaram que a separação de fases é facilitada em temperaturas mais baixas. Foram, então, realizados quatro procedimentos diferentes para se promover essa separação. No primeiro foi feito o resfriamento da mistura a ser separada até 20 °C, mas não se conseguiu a separação entre as fases. No segundo foram retirados 4 % de etanol por destilação, seguido por resfriamento até 20 °C. No terceiro se promoveu a retirada de 4 % de etanol, adição de 10 % de glicerol e resfriamento até 20 °C. No quarto ensaio foram retirados 4 % de etanol e depois se fez lavagem com 30 % de água. Nesses três últimos ensaios houve a separação de fases, com tempos de 180, 35 e 5 minutos, respectivamente, para haver a decantação. Os resultados experimentais também mostraram que as estimativas previstas pelo modelo de coeficiente de atividade UNIFAC foram mais precisas do que as estimadas pelo modelo NRTL-HOC.

Palavras-chave: Ésteres etílicos. Etanol. Separação de fases.

ABSTRACT

Fatty acid esters have several interesting applications, such as biofuels, additives in concrete floors and coatings curing agents. For its synthesis, the transesterification reaction of a triacylglycerol and an alcohol can be used, obtaining glycerol as a by-product. Currently, this procedure is performed on a large scale using soybean oil as a source of triglyceride and methanol. However, ethanol is a very promising alcohol as a substitute for methanol, as it comes from renewable sources, in addition to being safer and less toxic. Such points are very positive when it comes to Brazil, which is one of the largest ethanol producers in the world. For this reason, the study of the viability of this reaction has been extensively explored recently. The biggest problem with this reaction is the phase separation of the fatty acid ethyl esters (FAEE) and glycerol, after the end of the reaction. The present work aimed at studying the phase separation after the synthesis reaction. This was carried out with homogeneous alkaline catalysis (KOH), obtaining an average degree of conversion of 84 %. Ternary phase balance diagrams between glycerol, ethanol and FAEE were generated by simulation in order to guide the tests performed. In predicting these balances, UNIFAC and NRTL-HOC thermodynamic models were used, within the Aspen Plus® V10 simulator. These diagrams indicated that phase separation is facilitated at lower temperatures. Then, four different procedures were carried out to promote this separation. In the first, the mixture was cooled to be separated to 20 °C, but the separation between the phases was not achieved. In the second, 4 % ethanol was removed by distillation, followed by cooling to 20 °C. In the third, 4 % ethanol was removed, 10 % glycerol added and cooling to 20 °C. In the fourth test, 4 % ethanol was removed and then washed with 30 % water. In these last three tests, phases were separated, with times of 180, 35 and 5 minutes, respectively, for decanting. The experimental results also showed that the estimates provided by the UNIFAC activity coefficient model were more accurate than those estimated by the NRTL-HOC model.

Keywords: Ethyl esters. Ethanol. Phase separation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação estrutural de um ácido graxo (ácido monocarboxílico)	13
Figura 2 – Representação estrutural de um triacilglicerol	14
Figura 3 - Semente e óleo de soja.....	23
Figura 4 - Fórmula estrutural do etanol	24
Figura 5 – Síntese de KOH por eletrólise de cloreto de potássio	27
Figura 6 – Reações indesejadas provenientes da presença de água e de ácidos graxos livres .	30
Figura 7 – Tipos de pá para agitação da reação de transesterificação	33
Figura 8 – Sistema reacional	43
Figura 9 – Fluxograma para escolha do modelo termodinâmico de equilíbrio líquido-líquido	49
Figura 10 - Simulação do equilíbrio de fases no Aspen	50
Figura 11 – Diagrama triangular e sistema cartesiano de coordenadas.....	51
Figura 12 – Diagrama ternário de equilíbrio glicerol, etanol e FAEE a 20 °C (experimental) ..	57
Figura 13 – Diagramas ternário de equilíbrio glicerol, etanol e FAEE a 20 °C (simulados) ...	57
Figura 14 – Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 20 °C	58
Figura 15 - Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 40 °C.....	59
Figura 16 – Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 60 °C	59
Figura 17 – Barras de erro no ajuste polinomial	60
Figura 18 – Diagrama de equilíbrio a 50 °C e mistura resultante do ensaio 1	61
Figura 19 – Separação de fases para o ensaio 1 a 50 °C.....	61
Figura 20 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 1	62
Figura 21 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 2	63
Figura 22 – Separação de fases no ensaio 2	63
Figura 23 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 3	65
Figura 24 – Separação de fases no ensaio 3	65
Figura 25 – Separação de fases no ensaio 4	68
Figura 26 – Curva de calibração laurato de etila	72
Figura 27 – Curva de calibração miristato de etila.....	72
Figura 28 – Curva de calibração palmitato de etila	73
Figura 29 – Curva de calibração C18 insaturados (oleato, linoleato e linolenato de etila)	73
Figura 30 – Curva de calibração estearato de etila.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas típicas do biodiesel	16
Tabela 2 – Estruturas moleculares do triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol	19
Tabela 3 – Ácidos graxos típicos encontrados nos óleos vegetais	20
Tabela 4 – Porcentagens de ácidos graxos presentes em óleos vegetais	21
Tabela 5 – Índice de saponificação e de iodo de óleos vegetais.....	21
Tabela 6 – Produção anual mundial, teor de óleo (base seca), preços médios das sementes e dos óleos (dados dos anos de 2006 e 2007) e respectivos rendimentos	22
Tabela 7 – Resumo das vantagens e desvantagens dos principais tipos de catálise	38
Tabela 8 – Condições de ensaio para a separação de fases	44
Tabela 9 – Tempo de retenção dos ésteres etílicos injetados	45
Tabela 10 – Componentes utilizados na simulação	48
Tabela 11 - Índice de acidez do óleo de soja	53
Tabela 12 – Índice de saponificação do óleo de soja	54
Tabela 13 - Massa molar média do óleo de soja.....	54
Tabela 14 – Resultados da cromatografia para o ensaio 1	55
Tabela 15 – Resultados da cromatografia para o ensaio 2	55
Tabela 16 – Resultados da cromatografia para o ensaio 3	55
Tabela 17 – Graus de conversão da transesterificação	56
Tabela 18 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 2.....	64
Tabela 19 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 2	64
Tabela 20 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 3	66
Tabela 21 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 3	66
Tabela 22 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 3	67
Tabela 23 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 4	67
Tabela 24 – Tempos de separação.....	68

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Álcool	-
a_i	Coeficiente angular i do polinômio de sexto grau	-
a_j	Coeficiente angular da curva padrão do j-ésimo éster	-
$A_{pico,j}$	Área de cada pico reconhecido na Cromatografia Gasosa	mV.mL
$c_{E,j}$	Concentração molar do éster j presente na amostra	mol.L ⁻¹
CG	Cromatógrafo gasoso	-
C_{HCl}	Concentração molar da solução de HCL utilizada para titulação	mol.L ⁻¹
C_{KOH}	Concentração molar da solução de KOH utilizada para titulação	mol.L ⁻¹
$c_{T,0}$	Concentração de óleo inicial na mistura reacional	mol.L ⁻¹
D	Diacilglicerol	-
DAG	Diacilglicerol	-
DG	Doglicerídeo	-
E	Ésteres de ácidos graxos	-
f	Fração de fase leve em relação à mistura total	-
$FAEE$	Fatty acid ethyl ester ou éster etílico de ácido graxo	-
$FAME$	Fatty acid methyl ester ou éster etílico de ácido graxo	-
f_{HCl}	Fator de correção da solução de hcl	-
FID	Flame Ionization Detector ou Detector de ionização de chama	-
f_{KOH}	Fator de correção da solução de KOH	-
$f_{m,aspen}$	Fração mássica previsto no Aspen Plus da fase m	-
$f_{m,experimental}$	Fração mássica experimental da fase m	-
G	Glicerol	-
$HPLC$	High performance liquid chromatography ou Cromatografia líquida de alta eficiência	-
IA	Índice de acidez	mg KOH.g ⁻¹ amostra
II	Índice de iodo	g I2.100 g ⁻¹ amostra
IS	Índice de saponificação	mg KOH.g ⁻¹ amostra
k_d	Constante cinética da reação direta	-
k_r	Constante cinética da reação inversa	-
M	Monoacilglicerol	-
MAG	Monoacilglicerol	-
$m_{amostra}$	Massa de amostra utilizada para análise	g
MG	Monoglicerídeo	-
M_i	Massa molar do componente i	g.mol ⁻¹
M_j	Massa molar do éster j	g.mol ⁻¹
M_{KOH}	Massa molar do KOH	g.mol ⁻¹
$\bar{M}$	Massa molar média do óleo vegetal	g.mol ⁻¹
N_E	Número de mols de ésteres obtidos	mol

$N_{T,0}$	Número de mols de óleo inicialmente carregado na batelada	mol
p	Fator de ponderação dos erros quadráticos	-
PCM	Phase change materials ou materiais de mudança de fase	-
T	Triacilglicerol	-
t	Tempo de separação	min
TAG	Triacilglicerol	-
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
TG	Triglicerídeo	-
t_r	Tempo de retenção	min
V_a	Volume de solução de hcl consumido na titulação do ensaio com amostra de Índice de Saponificação	mL
V_b	Volume de solução de hcl consumido na titulação do ensaio em branco de Índice de Saponificação	mL
V_{KOH}	Volume de solução de KOH consumido na titulação	mL
w_{etanol}	Fração mássica de etanol na composição da fase	-
w_{FAEE}	Fração mássica de FAEE na composição da fase	-
$w_{glicerol}$	Fração mássica de glicerol na composição da fase	-
X	Grau de conversão da reação	-
x	Coordenada cartesiana horizontal	-
x_f	Posição referente a mistura rica em glicerol	-
x_i	Posição referente a mistura rica em linoleato de etila (FAEE)	-
y	Coordenada cartesiana vertical	-
$\rho_{amostra}$	Concentração da amostra utilizada na injeção no Cromatógrafo Gasoso	g.L^{-1} ou mg.mL^{-1}
ρ_E	Concentração mássica do éster puro	g.L^{-1} ou mg.mL^{-1}
$\rho_{E,j}$	Concentração mássica de cada éster j presente na amostra	g.L^{-1} ou mg.mL^{-1}

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS.....	13
3.2 APLICAÇÕES DOS ÉSTERES GRAXOS	14
3.2.1 Biodiesel.....	14
3.2.2 Pavimentos de concreto.....	17
3.2.3 Cura de revestimentos.....	17
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS	18
3.3.1 Óleos vegetais	18
<i>3.3.1.1 Óleo de soja.....</i>	<i>22</i>
3.3.2 Alcoóis.....	23
<i>3.3.2.1 Etanol</i>	<i>24</i>
3.3.3 Catalisadores.....	26
<i>3.3.3.1 Hidróxido de potássio</i>	<i>27</i>
3.4 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS	28
3.4.1 Transesterificação.....	28
3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NA TRANSESTERIFICAÇÃO.....	29
3.5.1 Presença de água e ácidos graxos livres.....	29
3.5.2 Tipo de álcool	31
3.5.3 Relação molar álcool:óleo	31
3.5.4 Tempo de reação	32
3.5.5 Temperatura de reação	32
3.5.6 Tipo e velocidade de agitação	33
3.5.7 Separação de fases	34
3.6 CATÁLISE DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	34

3.6.1 Catálise homogênea	35
3.6.2 Catálise heterogênea.....	36
3.6.3 Catálise enzimática	36
3.7 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÊNEA ALCALINA	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 MATERIAIS	40
4.1.1 Reagentes.....	40
4.1.2 Equipamentos.....	40
4.2 METODOLOGIA.....	41
4.2.1 Caracterização da fonte de triacilglicerol	41
4.2.1.1 <i>Índice de acidez (IA)</i>	41
4.2.1.2 <i>Índice de saponificação (IS)</i>	42
4.2.1.3 <i>Massa molar média</i>	42
4.2.2 Síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos e separação de fases.....	42
4.2.3 Análise dos ésteres etílicos de ácidos graxos	44
4.2.3.1 Cromatografia gasosa.....	44
4.2.3.1.1 <i>Preparação das amostras para injeção no cromatógrafo gasoso</i>	44
4.2.3.1.2 <i>Parametrização do cromatógrafo gasoso</i>	45
4.2.3.1.3 <i>Determinação da conversão em ésteres etílicos</i>	46
4.2.4 Simulação do equilíbrio de fases do sistema glicerol, etanol e FAEE	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	53
5.1.1 Índice de acidez do óleo de soja	53
5.1.2 Índice de saponificação do óleo de soja	53
5.1.3 Massa molar média do óleo de soja (M).....	54
5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	55
5.3 SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA GLICEROL, ETANOL E FAEE	56

5.4 SEPARAÇÃO DE FASES	60
6 CONCLUSÃO.....	69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS PADRÕES	71
ANEXO B – FISPQ ÁLCOOL ETÍLICO ABSOLUTO.....	75
ANEXO C – FISPQ ÁLCOOL METÍLICO.....	81
REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de produtos sustentáveis é definido como um processo de produção sustentável, segundo Maxwell e Van der Vorst (2003), que leva em consideração o ciclo de vida completo do produto, desde a concepção até o descarte. Neste processo é considerado o equilíbrio entre a prosperidade econômica, a equidade social e a proteção ambiental, não deixando de lado os requerimentos tradicionais de um produto, como a qualidade, especificação técnica, mercado e preço. Com isso, o resultado esperado é a integração dos benefícios do negócio com a redução de impactos ambientais e sociais.

Neste cenário, é crescente a busca por fontes renováveis para substituição das fontes tradicionais, como petróleo. O etanol, neste contexto, é bastante promissor como substituinte do metanol em reações, como a de transesterificação. Essa reação consiste na formação de ésteres de ácidos graxos a partir de um triacilglicerídeo e um álcool de cadeia curta. Além disso, diferentemente do metanol, o etanol é uma matéria-prima interessante para o Brasil, por ser um dos maiores produtores do mundo. Além de tudo, pode ser sintetizado através da fermentação de leveduras, um procedimento totalmente relacionado com a química verde. (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Os ésteres graxos possuem aplicações em diferentes ramos das indústrias, tais como biocombustíveis, aditivos de cura de revestimentos e aditivos com propriedades anticongelantes para pavimentos de concreto. Porém, atualmente, são produzidos em grande escala os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), devido a facilidade de separação de fases no final da reação citada anteriormente (AFINKO, 2018; JERPEN, 2005; KNOTHE, 2010; LISTON et al., 2016).

As fontes de triacilglicerol normalmente são os óleos vegetais ou as gorduras animais. A reação tem necessidade de ser catalisada e as condições de processo são de extrema importância para evitar a formação de produtos indesejáveis, como o sabão. Na reação sintetizam-se os ésteres e o glicerol. Porém, o álcool utilizado apresenta grande impacto no rendimento da reação. O etanol, por sua vez, apresenta miscibilidade em água, glicerol e óleos, o que dificulta a etapa de separação dos produtos da reação em questão (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; LIKOZAR; LEVEC, 2014; MA; HANNA, 1999).

Desta maneira, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) a partir do óleo de soja refinado e etanol, por catálise homogênea alcalina. Além de terem sido estudadas diferentes maneiras para forçar a separação de fases dos produtos formados, visando a aplicação e viabilidade da rota etílica em escala industrial.

2 OBJETIVOS

Nessa seção são definidos os objetivos geral e específicos da presente dissertação.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente projeto é o de estudar a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos em meio alcalino, com foco na separação de fases após a reação de transesterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Levando-se em consideração o objetivo geral proposto, verifica-se a necessidade de:

- a) Caracterização do óleo de soja;
- b) Condução da reação de transesterificação utilizando óleo de soja, etanol e hidróxido de potássio num sistema batelada;
- c) Simulação, no *software* Aspen Plus[®] V10, da separação de fases e do sistema ternário glicerol, etanol e ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE);
- d) Estudo experimental da separação de fases após o término da reação;
- e) Comparação com dados de literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico são apresentados alguns conceitos gerais para contextualizar o desenvolvimento do presente trabalho. É feita a apresentação do que são os ésteres de ácidos graxos, abordadas suas aplicações, matérias-primas, processos de obtenção, fatores que influenciam e a cinética da reação em questão, bem como se trata da separação de fases envolvendo os ésteres etílicos.

3.1 ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são substâncias orgânicas, um tipo de lipídeo, que pertencem ao grupo dos ácidos carboxílicos, os monocarboxílicos (Figura 1). Eles possuem, normalmente, número par de átomos de carbono dispostos em cadeia linear. Eles são diferenciados entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das insaturações (MORETO, E.; FETT, R., 1998).

De maneira geral, eles apresentam cadeias carbônicas longas, abertas, saturadas (C-C) ou insaturadas (C=C) com número de carbono variando entre quatro e vinte e dois átomos. Em temperatura ambiente, estas substâncias podem ser encontradas nas fases líquida – gordura contendo ácidos graxos insaturados -, sólida – gordura contendo ácidos graxos saturados - ou semissólida (MORETO, E.; FETT, R., 1998).

Normalmente são encontradas em óleos (origem vegetal) e gorduras (origem animal), os quais tem suas propriedades físicas, químicas e nutricionais fundamentalmente dependentes da natureza, número de átomos de carbono e posição dos grupos acila das moléculas de triacilgliceróis (Figura 2). Estes últimos são a combinação de moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. As unidades acila dos ácidos graxos representam aproximadamente 95 % do peso molecular dos triacilgliceróis. (MORETO, E.; FETT, R., 1998).

Figura 1 – Representação estrutural de um ácido graxo (ácido monocarboxílico)

Fonte: BRUICE, P. Y., 2006, p. 490.

Legenda: R₁ é a cadeia carbônica de 4 a 22 átomos.

Figura 2 – Representação estrutural de um triacilglicerol

Fonte: BRUICE, P. Y., 2006, p. 490.

Legenda: R₁, R₂ e R₃ são cadeias carbônicas de 4 a 22 átomos.

Os ésteres de ácidos graxos, por sua vez, são moléculas orgânicas de cadeia carbônica longa com função éster. A cadeia carbônica ligada ao carbono carbonílico é derivado de um ácido graxo. Estes podem ser obtidos por algumas rotas diferentes, levando-se em consideração os triacilgliceróis como matéria-prima principal. Porém, a mais utilizada é a reação de transesterificação.

3.2 APLICAÇÕES DOS ÉSTERES GRAXOS

Os ésteres graxos possuem aplicações em áreas distintas. Os itens 3.2.1 a 3.2.3 exemplificam algumas delas.

3.2.1 Biodiesel

A substituição do combustível fóssil, o diesel de petróleo, por óleos vegetais foi apresentada desde a criação do motor a diesel em 1900. Porém, não foi viável devido a sua alta viscosidade, o que causaria entupimento dos bicos injetores e depósito nos motores de ciclo diesel, dificultando a atomização do combustível. Apesar disso, seu desempenho é bastante similar ao uso do diesel de origem fóssil (ISSARIKUL; DALAI, 2014; YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).

Foi então que, em 1938, constatou-se que óleo vegetal transesterificado, denominado biodiesel em 1988, não apresentava problemas de formação de depósito nos motores. A transesterificação foi realizada com a finalidade de separar o subproduto, glicerol, e, assim, diminuir sua viscosidade (ISSARIKUL; DALAI, 2014).

O biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou de resíduos com ácidos graxos ou lipídeos em sua composição. Ele vem sendo

utilizado como complemento do diesel de petróleo devido a sua propriedade atóxica, por ser sintetizado a partir de fontes renováveis, ser biodegradável, gerar gases menos poluentes e conter baixo teor de enxofre, quando comparado com o diesel de petróleo (JERPEN, 2005; KNOTHE, 2010).

Ele é obtido através de reação química entre uma fonte renovável que contenha trigliceróis em sua composição com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador. Apresenta-se na forma de um líquido límpido e translúcido, de coloração entre amarelo e castanho, tem viscosidade próxima à do diesel de petróleo, não é considerado inflamável, nem explosivo, diferenciando-se do combustível fóssil, ou seja, apresenta ponto de fulgor de 423 K enquanto que o último tem este ponto em 337 K. Algumas características do biodiesel são destacadas nos itens a seguir (ABBASZAADEH et al, 2012; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

- a) Na sua forma pura, o biodiesel apresenta melhores propriedades antiespumantes comparado ao diesel de petróleo;
- b) O número de cetano (índice que mede a qualidade de ignição do combustível) do biodiesel apresenta-se entre 45 e 70, enquanto o do diesel de petróleo varia entre 40 e 52. Esta propriedade está diretamente relacionada com a distribuição de ácidos graxos na matéria-prima, ou seja, quanto maior e mais saturada for a cadeia de ácidos graxos, maior será o número de cetano;
- c) O biodiesel é composto por uma combinação restrita de moléculas de cadeias lineares de ésteres de ácidos graxos variando entre C12 e C25, enquanto o de origem fóssil é composto por uma complexa mistura de moléculas que também variam entre C12 e C25, com presença de parafinas, naftênicos, aromáticos, compostos nitrogenados e enxofre;
- d) Há cerca de 11% de oxigênio no produto obtido por fontes renováveis, enquanto que naquele obtido por fontes não renováveis não há oxigênio. O oxigênio proporciona uma combustão mais limpa e faz com que o combustível apresente certa polaridade devido à presença de grupos hidroxila (OH^-), o que oferece propriedades de solvência, detergência, lubricidade e condutividade;
- e) O biodiesel é composto por poucos componentes com características próximas, o que facilita o processo de solidificação, deixando o controle de fluidez a frio mais difícil. Já o diesel tem diversos componentes com pontos de cristalização distintos, o que torna a solidificação um processo lento e gradual;

- f) O biodiesel apresenta boa condutividade (maior que $500 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) devido a sua característica mais polar, diminuindo o risco de gerar faíscas e explosões por eletricidade estática;
- g) Como o biodiesel apresenta oxigênio em sua composição, ele tende a absorver mais água, o que causa maior taxa de corrosão comparado ao diesel. Porém, devido a sua propriedade de aderir às superfícies metálicas como uma película de lubrificante que reduz a transferência de oxigênio para esta superfície, sua taxa de corrosão é compensada e consegue atender às especificações do diesel de petróleo, pois, este último, apresenta enxofre em suas formas mais corrosivas.

Um resumo das características físicas do biodiesel está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas típicas do biodiesel

Nome Típico	Biodiesel
Nomenclatura química	Ésteres alquilados de ácidos graxos
Número de carbonos	C12-C25
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 313 K)	3,3 a 5,2
Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 288 K)	860 a 894
Ponto de ebulição (K)	> 457
Ponto de fulgor (K)	420 a 450
Faixa de destilação (K)	470 a 600
Pressão de vapor (mmHg, 295 K)	< 5
Solubilidade na água	Insolúvel em água
Aparência física	Amarelo a castanho, límpido
Odor	Leve odor de sabão mofado
Biodegradabilidade	Mais degradável do que o diesel de petróleo
Reatividade	Estável, mas o contato com agentes oxidantes fortes deve ser evitado

Fonte: Autor "adaptado de" Demirbas, 2009, p. 14-34.

O biodiesel tem sido aplicado como um substituto total ou parcial do diesel de petróleo. Portanto, uma nomenclatura foi padronizada visando facilitar a distinção da porcentagem, em volume, de biodiesel presente no produto. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis

que contêm 2 %, 5 %, 20 % e 100 % em volume de biodiesel, respectivamente (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).

3.2.2 Pavimentos de concreto

O acúmulo de neve e gelo tem sido um problema em países frios, devido aos acidentes que podem ser causados. Como sugestão para solucionar este problema, há a incorporação de materiais de mudança de fase (*PCMs*) em pavimentos de concreto. Tal ação pode reduzir o acúmulo de neve e gelo, melhorando as práticas anticongelantes. Misturas binárias de ésteres de ácidos graxos saturados de comprimento médio tem se mostrado interessantes para cumprir com as propriedades dos *PCMs*, ou seja, são promissores para diminuir o acúmulo de neve e gelo neste tipo de pavimento (LISTON et al., 2016).

O uso de *PCMs* em pavimentos de concreto exige propriedades térmicas, físicas e químicas específicas para ser compatível com o sistema de aplicação. A energia liberada por tais materiais pode reduzir a quantidade de neve e gelo na superfície do pavimento, o que exige menor uso de sais no gelo e aumenta a durabilidade do concreto (LISTON et al., 2016).

Os ésteres de ácidos graxos, mais especificamente os metílicos, apresentam transição de fase sólido-líquido com propriedades térmicas desejáveis para atuarem como *PCMs*. Porém, são capazes de atuar em uma faixa mais estreita de temperatura. As propriedades físicas de tais ésteres incluem baixa pressão de vapor e pequenas alterações volumétricas durante a transição de fases. Também são quimicamente estáveis, não tóxicas, não inflamáveis e de origem renovável. As misturas de ésteres podem ser adaptadas para temperatura de transição de fase, que difere do material puro, para a temperatura necessária, ligeiramente acima de 0 °C e alta energia latente de fusão (LISTON et al., 2016).

3.2.3 Cura de revestimentos

A temperatura de transição vítrea ou T_g compreende na realidade uma faixa de temperaturas, sendo uma propriedade característica de polímeros. Abaixo da T_g o material encontra-se no estado vítreo, ou seja, sua energia interna não é suficiente para ocorrer deslizamentos de uma cadeia em relação a outra. Portanto, as cadeias moleculares não apresentam mobilidade e o material torna-se rígido. Por consequência, abaixo da temperatura

vítrea o material tem um comportamento duro e frágil, enquanto que acima é macio e borrachoso (AFINKO, 2018).

Todo tipo de revestimento, seja ele tinta, cola, massa, entre outros, tem um tempo de cura ideal para a formação do filme perfeito no substrato. A maioria deles utilizam uma base polimérica, que possui uma temperatura de transição vítrea entre 23 e 30 °C. Porém, esta faixa de temperatura não é ideal para que as moléculas se organizem da maneira adequada para a formação do filme perfeito no substrato. Tendo isto em mente, é preciso adicionar à fórmula dos revestimentos uma substância capaz de diminuir esta temperatura, o que aumenta a faixa de temperatura de aplicação. Esta substância também precisa ser capaz de manter a propriedade líquida por mais tempo, ou seja, manter o revestimento “molhado” até que as moléculas consigam se organizar da maneira correta para melhor aderência no substrato, bem como formar um melhor filme (JOHANSSON, K., JOHANSSON, M., 2008).

Neste contexto, os ésteres de ácidos graxos conseguem atuar de maneira adequada para oferecer as propriedades necessárias para o revestimento. Eles oferecem uma diminuição da temperatura de transição vítrea e aumentam o tempo de cura do revestimento (JOHANSSON, K., JOHANSSON, M., 2008).

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS

Para produzir ésteres graxos são necessárias duas matérias-primas principais: uma fonte de obtenção de triacilgliceróis e um álcool. É válido ressaltar que as características do produto principal estão relacionadas mais fortemente com o tipo de triacilglicerol do que com o tipo de álcool. As principais fontes de obtenção de triacilgliceróis são as sementes oleaginosas, que dão origem aos óleos vegetais. Porém também podem ser encontrados em gorduras animais, algas, óleos residuais e, até mesmo, em cianobactérias. O presente trabalho abordará apenas os óleos vegetais.

3.3.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são encontrados em sementes oleaginosas, as quais são fontes de lipídeos. Os principais componentes de tais óleos são os triacilgliceróis (*TAG*), conhecidos também como triglicerídeos (*TG*). Estas são moléculas compostas por três ésteres de ácidos graxos – grupo acil – ligados a uma cadeia principal de glicerol (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

A Tabela 2 mostra a estrutura molecular dos triacilgliceróis, bem como dos diacilgliceróis (*DAG*) ou diglicerídeos (*DG*) e dos monoacilgliceróis (*MAG*) ou monoglicerídeos (*MG*) que são iguais a estrutura inicial, porém com um ou dois grupos acil substituídos por grupos hidroxila (-OH) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

As cadeias de tais ácidos graxos se apresentam da seguinte forma: CXX:Y. A quantidade de átomos de carbono é representada no campo XX, podendo variar, normalmente, entre dez e vinte e quatro. O campo Y representa a saturação ou insaturação da cadeia. Elas podem se apresentar nas formas saturada (Y=0) e insaturada (Y=1, Y=2, assim por diante), ou seja, nas cadeias saturadas não há presença de ligações duplas entre os átomos de carbono. Já nas insaturadas há a presença de uma ou mais duplas ligações. A Tabela 3 mostra esta representação para os ácidos graxos típicos encontrados nos óleos vegetais (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Tabela 2 – Estruturas moleculares do triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol

Triacilglicerol	Diacilglicerol	Monoacilglicerol

Fonte: Autor “adaptado de” Tacin, M. V., 2018, p. 19.

Legenda: R1, R2 e R3 são as cadeias dos ácidos graxos.

Tabela 3 – Ácidos graxos típicos encontrados nos óleos vegetais

Nomenclatura IUPAC	Nome comum	Símbolo	Fórmula	Posição da dupla ligação ^a
Saturados				
Decanoico	Cáprico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	--
Dodecanoico	Láurico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	--
Tetradecanoico	Mirístico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	--
Hexadecanoico	Palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	--
Octadecanoico	Estearico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	--
Monoinsaturados				
Hexadecenoico	Palmitoleico	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9c
Octadecenoico	Petrosenilico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6c
Octadecenoico	Oleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9c
Octadecenoico	Elaidico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9t
Octadecenoico	Vacênico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11c
Poliinsaturado				
Octadecadienoico	Linoleico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9c12c
Octadecatrienoico	α-Linolênico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c12c15c
Octadecatrienoico	γ-Linolênico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	6c9c12c
Octadecatrienoico	Eleosteárico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c11t13t
Octadecatrienoico	Calêndico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	8t10t10c

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Os ácidos graxos insaturados podem ser dispostos na forma *cis* ou *trans*. Naturalmente eles se apresentam na forma *cis*, que representa os átomos de hidrogênio ligados em dois carbonos conjugados do mesmo lado, ou seja, causando um formato de “V” da cadeia do ácido graxo. Os transisômeros, por outro lado, ocorrem devido ao processo de hidrogenação parcial deixando a estrutura molecular linear (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

A disposição da molécula tem grande importância nas características dos óleos vegetais. Ela determina a proximidade entre as moléculas e as forças intermoleculares. A Tabela 4 mostra algumas das composições típicas de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Estas composições determinam o grau de insaturação e o peso molecular do respectivo óleo, obtidos através do Índice de Iodo (*II*) e do Índice de Saponificação (*IS*). A Tabela 5 apresenta alguns

valores típicos. Altos valores de *II* e de *IS*, por exemplo, indicam, para o óleo correspondente, alto grau de insaturação e baixo peso molecular (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Tabela 4 – Porcentagens de ácidos graxos presentes em óleos vegetais

Óleo Vegetal		Ácidos graxos (% em massa)										
Nome	Espécie	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1
Canola	<i>Brassica campestris</i>	--	--	3,1	0,2	1,3	56,6	22,4	14,0	0,4	0,2	0,1
Soja	<i>Glycine max</i>	--	--	10,1	--	4,3	22,3	53,7	8,1	--	--	--
Palma	<i>Elaeis guineensis</i>	0,3	1,2	44,3	--	4,3	39,3	10,0	--	--	--	--
Palmiste	<i>Elaeis guineensis</i>	50,1	15,4	7,3	--	1,8	14,5	2,4	--	--	--	--
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	--	--	5,2	0,1	3,7	33,7	56,5	--	--	--	--
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	--	--	23,0	--	2,3	15,6	55,6	0,3	--	--	--
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	50,9	21,1	9,5	--	4,9	8,4	0,6	--	--	--	--
Jatropha	<i>Jatropha curcas</i>	--	--	18,5	--	2,3	49,0	29,7	--	--	--	--

Fonte: Autor “adaptado de” Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Tabela 5 – Índice de saponificação e de iodo de óleos vegetais

Óleo (bruto)	Índice de Saponificação [g KOH.g ⁻¹ amostra]	Índice de Iodo [g I ₂ .100 g ⁻¹ amostra]
Canola	179,0	109,9
Soja	190,7	134,6
Palma	200,0	56,9
Palmiste	246,4	20,7
Girassol (alto teor de linoleico)	190,3	143,6
Girassol (alto teor de oleico)	189,3	93,2
Coco	256,4	9,9

Fonte: Autor “adaptado de” Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Existem vários tipos de óleos vegetais, sendo alguns deles apresentados na Tabela 6, juntamente com suas produtividades e custos. O cultivo da semente oleaginosa depende diretamente das condições climáticas da região em questão (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Tabela 6 – Produção anual mundial, teor de óleo (base seca), preços médios das sementes e dos óleos (dados dos anos de 2006 e 2007) e respectivos rendimentos

Planta	Teor de óleo (%)	Produção de óleo (10 ⁶ ton métrica)	Preço médio da semente (U.S.D.ton métrica)	Preço médio do óleo (U.S.D./ton métrica)	Rendimento (kg/ha.ano)
Canola	35	46,72	375	852	600-1000
Soja	21	235,77	254	684	300-450
Girassol	44-51	30,15	n/d	n/d	280-700
Palma	40	10,27	n/d	655	2500-4000
Algodão	18	46,02	n/d	787	n/d
Amendoim	36-56	32,68	395	1253	340-440
Copra	65-68	5,28	537	n/d	n/d
Coco	63	n/d	n/d	812	600-1500

Fonte: Autor “adaptado de” Issarikul; Dalai, 2014, p. 446-471.

De acordo com estes dados, é possível observar que a principal fonte de obtenção de óleos vegetais é a soja com produção de óleo de $235,77 \cdot 10^6$ ton métrica. Ela também apresenta o menor custo com a semente e o segundo menor preço do óleo, apesar do seu teor de óleo ser um dos mais baixos.

3.3.1.1 Óleo de soja

Glycine max é conhecida como Soja, foi encontrada em apenas um cultivo, um membro das *Papilionaceae*. Este gênero possui dois grandes centros genéticos: a África Oriental e a Austrália (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Evidências históricas e geográficas informam que o cultivo da soja de forma organizada teve início na região nordeste da China, mas não se sabe ao certo esta sua origem. Ela pode ter chegado à China por aves migratórias através da dispersão pela Austrália na região do Pacífico.

Há registros nessa região de líquidos preparados de soja e coalhada de soja, conhecida como “tofu” (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

A partir de então, o cultivo se espalhou pelo Japão, Coreia, outros países do sudeste asiático até atingir território global. Em 1804 houve o primeiro registro de utilização de soja nos Estados Unidos, mas sua importância econômica aumentou exponencialmente após a Segunda Guerra Mundial. Atualmente é o maior cultivo semente oleaginosa do mundo em termos de produção e negócios, ou seja, é o óleo mais produzido e comercializado mundialmente (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Os principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja (Figura 3) são o oleico (C18:1) e o linoleico (C18:2). A semente possui teor de óleo, variando entre 15 e 22 %, como indicado na Tabela 6, o que depende das condições ambientais no cultivo da semente (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Figura 3 - Semente e óleo de soja

Fonte: Globo Rural, 2019.

3.3.2 Alcoóis

Na reação de transesterificação utiliza-se como um dos reagentes um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol usualmente. Porém, podem ser utilizados outros álcoois como isopropanol, butanol, propanol e terc-butanol (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). Os álcoois de cadeias apolares maiores que a do etanol apresentam menor reatividade, comparados aos apresentados anteriormente, e tem custo mais elevado (LIKOZAR; LEVEC, 2014).

Comparando-se os dois álcoois mais comuns, é possível destacar algumas diferenças: o metanol é mais reativo, é obtido principalmente por fontes não renováveis como o gás natural, produz ésteres mais voláteis e o processo de separação dos produtos da reação é facilitado; Já o etanol apresenta menor toxicidade, é obtido partindo-se de fontes renováveis como a cana-de-açúcar e milho, apresenta maior dificuldade na separação dos produtos da reação, por existir uma alta tendência de formar emulsão, devido a sua cadeia apolar ser maior que a do metanol (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011).

Além da menor toxicidade, outra vantagem que o etanol tem em relação ao metanol envolve segurança de processos. O metanol é mais volátil que o etanol, proporcionando maior risco de incêndios. Assim, tanto a área de tancagem como a de processos propriamente seriam mais complicadas para o caso do uso do metanol. Apesar de não ser o foco principal do trabalho, caberia se fazer uma análise HAZOP, do inglês *Hazard and Operability Analysis* que significa Estudos de Perigos e Operabilidade, em tais cenários. A fim de reforçar a diferença entre essas duas matérias-primas sob o prisma de segurança, apresentam-se nos Anexos B e C as Fichas de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQs) para os dois componentes.

3.3.2.1 Etanol

Antoine Lavoisier descreveu o etanol como um composto constituído por carbono, oxigênio e hidrogênio. Em 1807, Nicolas-Théodore de Saussure determinou a fórmula química. Então, cinquenta anos mais tarde, Archibald Scott Couper publicou sua fórmula estrutural (Figura 4), tendo sido uma das primeiras fórmulas determinadas (MENEZES, T. J. B., 1980).

Figura 4 - Fórmula estrutural do etanol

Fonte: Autor, 2019.

O etanol, também conhecido como álcool etílico, se apresenta, em temperatura ambiente, no estado líquido, é incolor, volátil e combustível. Sua fórmula molecular é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e sua fórmula empírica é $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Sua massa molar é $46,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sua densidade é $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e, muito frequentemente, é abreviado para EtOH (MENEZES, T. J. B., 1980).

Ele é um solvente bastante versátil, é miscível em água e em muitos compostos orgânicos, como: glicerol, tolueno, acetona, ácido acético, benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e hexano (MENEZES, T. J. B., 1980).

Quando em solução aquosa, apresenta volume menor que a soma dos volumes de cada um dos componentes, quando separados. Isto ocorre devido às interações com as moléculas de água, como consequência da presença dos grupos hidroxila (-OH) nos dois componentes. Tal dissolução é um processo exotérmico – libera energia na forma de calor. Apresenta mistura azeotrópica com a água, em porcentagens volumétricas água-etanol de 4 % e 96 %, respectivamente (MENEZES, T. J. B., 1980).

É um composto higroscópico, ou seja, tende a absorver água que se encontra presente na atmosfera. Também apresenta característica de molécula polar, o que o faz um bom solvente de compostos iônicos. Tais características se dão devido a presença do grupo hidroxila (-OH). Porém, por apresentar a outra extremidade polar, também consegue dissolver substâncias apolares, como óleos (MENEZES, T. J. B., 1980).

O principal uso do etanol é como combustível ou como aditivo. Além destes, é utilizado em bebidas alcoólicas, podendo variar seu teor; em vinagres comerciais, sintetizados através da reação do oxigênio atmosférico que oxida o ácido acético; em anti-sépticos; e, como forma de tratamento do envenenamento por outros alcoóis mais tóxicos (MENEZES, T. J. B., 1980).

O álcool etílico pode ser produzido por duas rotas diferentes. A primeira delas é por processo petroquímico, através da hidratação do etileno com catálise ácida. Por norma, o ácido utilizado é o fosfórico, adsorvido num gel de sílica. O ácido sulfúrico concentrado também já foi utilizado para tal síntese, através da hidratação indireta do etileno (MENEZES, T. J. B., 1980).

A segunda rota é por processos biológicos, através da fermentação de açúcares por leveduras. Este procedimento é utilizado para a maioria dos etanóis utilizados em bebidas alcoólicas e biocombustíveis. A fermentação é um processo de cultura de leveduras em meios ricos em açúcares, no qual o metabolismo é responsável pela produção de etanol e de dióxido de carbono (Equações 1 e 2). Porém, a sua toxicidade para as leveduras limita sua concentração no meio de cultura, sendo no máximo 15 %. É um processo que atende à sustentabilidade da química verde (MENEZES, T. J. B., 1980).

A fermentação para obtenção de álcool é um dos processos mais antigos realizados pelo homem. Resíduos secos em peças de olaria foram encontrados com 9000 anos de idade, na China. Isto mostrou que o consumo de bebidas alcoólicas já era praticado na Era Neolítica. Outros registros indicam a produção e consumo destas bebidas nas grandes civilizações da Era Clássica Egípcia, Suméria e Grega, principalmente nas que se encontravam próximas ao mar mediterrâneo (MENEZES, T. J. B., 1980).

3.3.3 Catalisadores

Na reação de transesterificação há a necessidade de se utilizar catalisador, com a finalidade de diminuir a energia de ativação e aumentar a velocidade de reação. Esta catálise pode ser ácida ou alcalina, porém a mais utilizada é a alcalina.

Estudando a reação de transesterificação do óleo de girassol, por exemplo, com o uso de etanol e catálise alcalina homogênea, os pesquisadores Mendow, Veizaga e Queríni (2011) trouxeram resultados significativos quanto a influência que o catalisador exerce. Eles estudaram os hidróxidos de sódio e de potássio (NaOH e KOH) e os metóxidos de sódio e potássio (CH₃ONa e CH₃OK) como catalisadores.

A reação de saponificação merece atenção como reação secundária indesejável. Ela consome uma fração importante de catalisador. Quando se utiliza NaOH ou KOH, é possível que 100 % deste catalisador seja consumido por esta reação indesejável. Porém, quando se utiliza o CH₃ONa e o CH₃OK nota-se que somente uma fração destes é consumida – 25 % a 28 %-, respectivamente, o que traz vantagem comparando-se com os dois primeiros (MENDOW, VEIZAGA, QUERÍN, 2011).

Este fato pode ser explicado uma vez que os metóxidos produzem menores quantidades de água, evitando a hidrólise dos triacilgliceróis em meio alcalino para se transformar em sabão. Esta é uma vantagem significativa para a reação estudada. Há bastante dificuldade de separação das fases no final da reação quando se utiliza o etanol, pois o sabão atrapalha esta ação (MENDOW, VEIZAGA, QUERÍN, 2011).

Normalmente, a quantidade de catalisador é calculada de acordo com a quantidade de óleo alimentada, por isso quanto mais etanol for adicionado, menor é a concentração de catalisador no meio reacional. Tal diluição prejudica a interação entre catalisador e

triacilglicerol, pois a maior concentração de catalisador produz um menor teor de glicerol total (MENDOW, VEIZAGA, QUERÍN, 2011).

Apesar de todos os pontos apresentados acima, é preciso dosar assertivamente a quantidade de catalisador a ser adicionado. Em doses baixas de qualquer um dos quatro catalisadores citados, tem-se taxa de reação baixa. Porém, quando este se apresenta em alta concentração, a taxa de saponificação causa inibição da taxa de reação por tais compostos, consequentemente menor conversão (MENDOW, VEIZAGA, QUERÍN, 2011).

3.3.3.1 Hidróxido de potássio

O hidróxido de potássio ou potassa cáustica tem fórmula molecular KOH e pertence a classe das bases fortes. Em temperatura ambiente, se apresenta na forma sólida, de cor branca e cristalina, é higroscópico, pode ser comercializado na forma de pérola, micropérolas, pó, escamas, lentilhas ou em solução a 50 % (m/v). Sua densidade é de $2,044 \text{ g.cm}^{-3}$, ponto de fusão de $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ anidro e ponto de ebulição de $1320 \text{ }^{\circ}\text{C}$. É solúvel em água, alcoóis e glicerol (FERREIRA, 2019).

É uma substância química perigosa, classificada como tóxica e corrosiva. Libera calor quando em contato com água, ácido e solventes polares, liberando vapor sufocante e corrosivo e, formando soluções fortemente alcalinas (FERREIRA, 2019).

Ele pode ser sintetizado por diversas rotas diferentes. Uma delas é pela eletrólise de cloreto de potássio (KCl), sendo este primeiramente fundido a $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida pela quebra das ligações entre os átomos pela passagem de corrente elétrica, formando-se potássio (K) e liberando gás cloro (Cl_2). O potássio formado reage com a água para formar o hidróxido de potássio (KOH) e o gás hidrogênio (H_2), como demonstrado na Figura 5 (FERREIRA, 2019).

Figura 5 – Síntese de KOH por eletrólise de cloreto de potássio

Fonte: Ferreira, 2019.

Ele possui uma grande e diversificada gama de atuação, tais como: fabricação de medicamentos, fertilizantes, produtos de limpeza, ensaios de titulação e sínteses orgânicas e inorgânicas (FERREIRA, 2019).

3.4 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS

Existem alguns métodos estudados para a diminuição da viscosidade de óleos vegetais, como a mistura de óleos, microemulsão, pirólise e transesterificação. Porém, a transesterificação é o processo mais utilizado devido a sua importância na produção de biodiesel, sendo o único processo que realmente é aplicado na prática (MA; HANNA, 1999; US EPA, 2016). Portanto ele é método que será abordado neste trabalho.

3.4.1 Transesterificação

A transesterificação é a reação que transforma triacilglicerol, que é um triéster, em ésteres graxos. Para isso é preciso que uma molécula de triacilglicerol reaja com três moléculas de álcool para formar três moléculas de ésteres graxos e uma molécula de glicerol. A Equação 3 apresenta a reação global (MA; HANNA, 1999), na qual T se refere à matéria-prima graxa, A é o álcool, E simboliza os ésteres e G indica o glicerol. As constantes cinéticas k_d e k_r representam as constantes cinéticas das reações direta e inversa, respectivamente.

A reação indicada anteriormente ocorre em três etapas, conforme as Equações 4, 5 e 6. O triglicerídeo T reage com uma molécula de álcool, gerando uma molécula de diacilglicerol (D) e uma molécula de éster (E). O diacilglicerol reage com o álcool, formando o monoacilglicerol (M). Na última reação o monoacilglicerol reage novamente, levando à formação de glicerol (G) e de mais éster (MA; HANNA, 1999). As constantes cinéticas diretas e reversas também são indicadas nessas equações.

Esta reação é conduzida na presença de catalisador. Normalmente utiliza-se a catálise alcalina, uma base forte como hidróxido de sódio ou de potássio, porém também é possível realizar catálise ácida ou enzimática (ABBASZAADEH et al, 2012).

Os ésteres são nomeados de acordo com o álcool utilizado como reagente. Por exemplo, os ésteres provenientes da utilização de metanol são nomeados como ésteres metílicos de ácidos graxos (*fatty acid methyl ester* ou FAME). Analogamente, os ésteres obtidos da reação com etanol recebem o nome de ésteres etílicos de ácidos graxos (*fatty acid ethyl ester* ou FAEE) (ABBASZAADEH et al, 2012). Nesse trabalho os ésteres etílicos serão referenciados como FAEE.

3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM NA TRANSESTERIFICAÇÃO

Nesta seção serão abordados alguns fatores que influenciam na reação de transesterificação. São eles: presença de água e ácidos graxos livres, tipo de álcool, relação molar álcool:óleo, tempo de reação, temperatura de reação, tipo e velocidade de agitação e separação de fases.

3.5.1 Presença de água e ácidos graxos livres

Tratando-se da catálise alcalina, a mais comum, a presença de água e de ácidos graxos livres podem afetar diretamente no rendimento da reação. Ainda sobre o catalisador alcalino, o contato prolongado do mesmo com o ar atmosférico deve ser evitado, pois a presença de umidade e gás carbônico diminuem sua eficiência (MA; HANNA, 1999).

Os ácidos graxos livres são detectados pelo índice de acidez do óleo vegetal. Recomenda-se que este índice não ultrapasse 0,5 %, pois quanto maior for tal acidez, menor será a taxa de conversão da reação. Neste processo, o ácido reage com o catalisador alcalino formando água e sabão, como mostra a reação (a) da Figura 6. Portanto seriam necessárias

quantidades extras de catalisador para neutralização (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MA; HANNA, 1999).

A presença de água no meio reacional pode facilitar a ocorrência de duas reações indesejadas. A primeira delas é a saponificação, em que o catalisador alcalino reage com o triacilglicerol formando glicerol e sabão, como mostra a reação (b) da Figura 6. A outra é a hidrólise do éster de ácido graxo, formando álcool e ácido graxo livre, como apresentado na reação (c) da Figura 6. Recomenda-se que a quantidade de água presente na reação não ultrapasse 0,06 % e que todas as matérias-primas sejam anidras (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MA; HANNA, 1999).

Todas as reações indesejadas apresentadas diminuem o rendimento da reação e formam subprodutos difíceis de separar, ou seja, dificultam a purificação do produto desejado, os ésteres de ácidos graxos. Esse processo é particularmente acentuado no caso de ésteres etílicos (MA; HANNA, 1999).

Figura 6 – Reações indesejadas provenientes da presença de água e de ácidos graxos livres

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Legenda: (a) saponificação do ácido graxo livre, (b) saponificação do triacilglicerol e (c) hidrólise do metil éster (biodiesel).

3.5.2 Tipo de álcool

O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, pois apresenta bom custo benefício. Suas desvantagens são: obtido a partir de fontes não renováveis e baixa solubilidade nos triacilgliceróis. Uma limitação na transferência de massa entre as fases álcool e óleo é gerada devido a tal baixa solubilidade. Esta característica pode ser melhorada com agitação mecânica rigorosa, condições supercríticas de reação, adição de um cossolvente ou uso de micro-ondas e ultrassom. A segurança dos trabalhadores também é um ponto negativo do trabalho com metanol, podendo causar danos oftalmológicos, neurológicos e até a morte (ASSIS et al., 2016; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MA; HANNA, 1999).

O etanol é um álcool obtido através de fontes renováveis e possui baixa toxicidade, sendo estas suas grandes vantagens. Outro ponto positivo é que a sua menor polaridade diminui a limitação de transferência de massa existente no início da reação, aumentando a taxa inicial de reação. Porém, comparando-se com o uso do metanol, ele apresenta algumas desvantagens, tais como: reação mais lenta; os alcóxidos, verdadeiros catalisadores da reação por catálise alcalina homogênea, apresentam cadeia carbônica maior, o que diminui a sua capacidade como um nucleófilo e, conseqüentemente, a reatividade do etóxido em relação ao metóxido; a maior miscibilidade entre o glicerol e os ésteres dificulta a separação de fases no final do processo; e a velocidade da reação de saponificação é maior (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

3.5.3 Relação molar álcool:óleo

A relação molar álcool:óleo é de grande importância para se obter um bom rendimento da reação. A estequiometria da reação de transesterificação é de três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol, o que origina três mols de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Entretanto, esta é uma reação de equilíbrio, necessitando que o sentido preferencial da reação seja deslocado para o lado dos produtos, ou seja, para a formação dos ésteres. Para tal efeito, é usual adicionar excesso de álcool (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

A relação molar ótima depende do óleo, do álcool e do tipo de catálise utilizada, bem como as qualidades deles. Tratando-se da reação com óleo de soja, metanol e catálise alcalina utiliza-se, normalmente, uma relação molar de 6:1 que proporciona rendimento de 98 %. A relação 10:1 trocando apenas o óleo de soja pelo de karanja atinge 92 % de rendimento. Já utilizando-se óleo de fritura é possível atingir 98 % e 94 % de rendimento com as relações

molares de 6:1 e 7:1, respectivamente (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; KARMEE; CHADHA, 2005; LEUNG; GUO, 2006; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Quando o excesso de álcool ultrapassa o limite necessário para o deslocamento desejado da reação, o rendimento da reação pode diminuir significativamente. Isso se deve ao fato de que a polaridade da mistura reacional aumenta, e, conseqüentemente, subindo a solubilidade do glicerol na fase éster, o que favorece a reação reversa, diminuindo o rendimento da reação direta (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A catálise ácida se comporta de outra maneira. Neste tipo de reação são necessárias relações molares álcool:óleo muito maiores comparadas as utilizadas na catálise alcalina. Experimentalmente já foi utilizada uma relação de 245:1 para se atingir um rendimento de 99 % (ZHENG et al., 2006).

3.5.4 Tempo de reação

O tempo de reação é uma variável determinante para se atingir o rendimento e a conversão desejada. Normalmente há um tempo ótimo de reação menor do que 90 minutos, pois após o equilíbrio ser atingido o rendimento se mantém relativamente constante (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

A reação apresenta, em seu início, duas fases distintas, a do álcool e a do óleo. Com o passar do tempo há formação dos produtos intermediários, os diacilgliceróis e os monoacilgliceróis, que agem como surfactantes facilitando a transferência de massa entre as fases em questão. Porém, se o tempo ótimo de reação for excedido sem a separação das fases finais, glicerol e ésteres, a conversão pode ser diminuída por facilitar o deslocamento da reação a favor da reação inversa, formando ácidos graxos livres e, conseqüentemente, sabão (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

3.5.5 Temperatura de reação

A temperatura de reação tem seu papel importante nos estudos de aplicação por apresentar algumas vantagens e desvantagens, necessitando de um equilíbrio. O aumento da temperatura aumenta o rendimento por favorecer a reação direta de formação dos ésteres e do glicerol. A temperatura elevada no início da reação, fase controlada pela transferência de massa, aumenta a energia das moléculas o que causa um aumento das vibrações moleculares, dos movimentos de translação, a colisão intermolecular e, conseqüentemente o aumento da

velocidade de reação. Além disso, diminui a viscosidade do triacilglicerol que também diminui o tempo de reação (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Por outro lado, quando a temperatura é aumentada além do ideal a reação de saponificação é favorecida, isto ocorre por volta dos 70 °C. Outra desvantagem do aumento da temperatura é que se ela ultrapassar o ponto de ebulição do álcool utilizado, sendo 65 °C para o metanol e 78 °C para o etanol, vaporiza e não exerce seu devido papel na transesterificação. Ou seja, estes pontos também diminuem a conversão desejada (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; LEUNG; GUO, 2006).

3.5.6 Tipo e velocidade de agitação

O tipo e a velocidade de agitação, durante a reação de transesterificação, exercem grande influência, como mostrado pelo Peiter et al (2018). Foi realizado um estudo sobre a influência do tipo de pá – turbina ou lâmina, imagem da esquerda e da direita da Figura 7, respectivamente –, a presença ou não de chicana e a velocidade de agitação – 150 rpm e 350 rpm. Os maiores rendimentos foram observados utilizando-se pás de turbina, ausência de chicana e 350 rpm de rotação, numa reação de transesterificação envolvendo a produção de ésteres etílicos.

Figura 7 – Tipos de pá para agitação da reação de transesterificação

Fonte: Peiter et al., 2018.

A presença de chicana não se mostrou efetiva, apesar de ser utilizada para aumentar o regime turbulento do sistema. Apresentou declínio no rendimento da reação nos primeiros minutos e depois não apresentou influência positiva ou negativa. Portanto, conclui-se que ela não é necessária para este tipo de reação (PEITER et al, 2018).

Em relação ao tipo de pá, houve diminuição do rendimento com o uso de lâmina, em média 6 %. Portanto a pá tipo turbina se mostra mais eficaz, de acordo com dados experimentais (PEITER et al, 2018).

A maior velocidade de agitação, 350 rpm, influencia na melhora das colisões entre as moléculas de óleo e álcool e, conseqüentemente, melhora a transferência de massa na fase inicial da reação (PEITER et al, 2018).

3.5.7 Separação de fases

Ao final da reação de transesterificação o subproduto, glicerol, deve ser separado do produto desejado, os ésteres de ácidos graxos. Esta etapa tem uma importância muito grande no processo, por definir o rendimento da reação, etapa decisiva para a aplicação de tal processo em grande escala. Porém, as diferentes matérias-primas utilizadas interferem diretamente nesta etapa, bem como as condições de operação e quantidades adicionadas (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Pode-se destacar o uso dos diferentes álcoois como principais influenciadores nesta etapa. O uso do etanol, por exemplo, forma uma emulsão mais estável, causada pela sua cadeia maior, quando comparado ao do metanol, dificultando a separação das fases. Este último origina uma emulsão mais instável que, fácil e rapidamente, se desfaz, dividindo-se em duas fases. A fase inferior, aquosa/mais pesada, é rica em glicerol e a fase superior, orgânica/mais leve, é rica em ésteres metílicos (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A emulsão mencionada acima é formada principalmente devido aos produtos intermediários, os diacilgliceróis e monoacilgliceróis, por possuírem características polares, presença do grupo hidroxila, e apolares, devido a cadeia carbônica. Tais características proporcionam uma ação surfactante. Destaca-se então, a importância da velocidade de reação para que a concentração dos produtos intermediários seja minimizada e a emulsão não se estabilize (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

3.6 CATÁLISE DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação dos triacilgliceróis precisa ser catalisada para que a velocidade de reação seja viável e favorável para os resultados esperados. Existem três tipos de catálise para este tipo de reação: a alcalina, a ácida – subdivididas em homogêneas e heterogêneas – e a enzimática. (HELWANI et al., 2009).

3.6.1 Catálise homogênea

Denomina-se catálise homogênea quando o catalisador entra na reação no mesmo estado físico que os reagentes e pode ser dividida em alcalina, ácida e ácida-alcalina.

A catálise ácida pode ser utilizada quando a fonte de triacilglicerol possui alto teor de ácidos graxos livres, devido ao fato de estes poderem ser diretamente esterificados, o que evita a reação de saponificação. As grandes desvantagens são: necessidade de reator fabricado de material resistente a corrosão; alta temperatura de reação; maior relação molar álcool:óleo; e, devido a taxa menor de reação, necessidade de maior tempo reacional. Os catalisadores ácidos mais comuns são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido sulfônico. As concentrações de ácido sulfúrico, por exemplo, costumam variar entre 0,5 e 2,0 % em relação a massa de óleo (HELWANI et al., 2009; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Se a matéria-prima for de menor qualidade, com alto teor de ácidos graxos livres, é possível utilizar uma catálise em duas etapas. Neste tipo utiliza-se inicialmente a catálise ácida para esterificação dos ácidos graxos livres, seguida da alcalina para a transesterificação dos triacilgliceróis (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A catálise alcalina, por sua vez, é a mais utilizada em larga escala. Ela apresenta alto rendimento, porém a fonte de triacilglicerol deve ser de alta qualidade devido à grande possibilidade de saponificação na presença de ácidos graxos livres. A reação pode ser conduzida em condições amenas, pressão atmosférica, temperatura entre 60 e 70 °C, excesso de álcool (normalmente 6:1 em relação ao número de mols de óleo) e pouco mais de uma hora de reação, oferecendo rendimentos maiores que 95 % (HELWANI, Z. et al., 2009).

Os catalisadores deste seguimento normalmente são os hidróxidos metálicos – hidróxido de sódio ou de potássio – ou alcóxidos metálicos – óxido de sódio ou de potássio. Os alcóxidos, comparados aos hidróxidos, proporcionam rendimentos ainda maiores, próximos de 98 %, com menor tempo de reação (menores que 30 minutos) e menor concentração de catalisador em relação à massa de óleo (menores que 0,5 %), utilizando-se metanol como álcool, o que se deve ao fato de serem mais ativos que os hidróxidos metálicos (HELWANI Z. et al., 2009).

Apesar disso, os hidróxidos metálicos continuam sendo os mais utilizados devido ao seu menor custo e, quando aplicados em concentrações de 1,0 a 2,0 % em relação à massa de óleo, por conseguirem atingir rendimentos similares aos atingidos pelos alcóxidos (HELWANI Z. et al., 2009).

3.6.2 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea é aplicada quando o catalisador é introduzido no sistema em estado físico diferente do meio reacional. Ela pode ser dividida em dois tipos, a alcalina e a ácida.

A reação de transesterificação utilizando catálise heterogênea alcalina é de simples e fácil remoção do catalisador, podendo ser regenerado e reutilizado, o que possibilita a aplicação em processo contínuo ao invés do mais usual, a batelada. A sua desvantagem é a mesma dos catalisadores alcalinos homogêneos, a necessidade de utilização de matérias-primas de alta qualidade para evitar a reação de saponificação. O mais utilizado é o óxido de cálcio. Além deste, outros metais alcalinos terrosos já foram estudados, como o óxido de magnésio, bário e estrôncio, porém podem trazer algumas desvantagens. O óxido de bário se dissolve em metanol e causa lixiviação; o óxido de estrôncio reage violentamente com gás carbônico e água que estão presentes no ambiente; e o óxido de magnésio tem baixa atividade catalítica (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Os catalisadores heterogêneos ácidos, quando comparados aos homogêneos ácidos, são extremamente promissores. Eles possuem sítios ativos com diferentes níveis de força de ácidos de Bronsted Lowry ou Lewis. Podem ser utilizados com matérias-primas de menor qualidade, ou seja, com alto teor de ácidos graxos livres, fazendo simultaneamente a esterificação e transesterificação. Não há necessidade de purificação dos ésteres formados, é de fácil separação e reduz os problemas de corrosão. Nafion-NR50, zircônia sulfatada e zircônia tungstada são utilizados para este tipo de catálise devido a sua alta acidez. Dentre estes, o Nafion apresenta maior seletividade. Comparados aos homogêneos possuem maior custo e menor atividade catalítica (ABBASZADEH, et al, 2012; JITPUTTI et al., 2006; LOPÉZ; GOODWIN JR.; BRUCE, 2007).

3.6.3 Catálise enzimática

Para a síntese de ésteres de ácidos graxos podem ser utilizadas enzimas como catalisadores. As lipases são divididas em dois tipos: as extracelulares, produzidas pelos microorganismos fora de sua estrutura celular, e as intracelulares, produzidas dentro da estrutura celular do microorganismo. A enzima escolhida deve ser imobilizada para facilitar a recuperação na mistura reacional (MEDINA et al., 2009).

A lipase *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica (Novozyme 435) se mostrou a mais efetiva dentre as lipases extracelulares para a transesterificação de óleos vegetais quando se utiliza o metanol (MEDINA et al., 2009).

Comparando-se a catálise enzimática com a catálise química, é possível apontar algumas vantagens, como a não formação de subprodutos; fácil separação dos produtos; condições reacionais amenas, entre 35 e 45 °C; fácil recuperação do catalisador; a presença de ácidos graxos livres e água na matéria-prima não afetam o rendimento da reação. Apesar disso, apresenta algumas desvantagens, como maior custo e probabilidade de desnaturação da enzima (MEDINA et al., 2009). A Tabela 7 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens dos principais tipos de catálise.

Tabela 7 – Resumo das vantagens e desvantagens dos principais tipos de catálise

Tipo de catálise	Vantagens	Desvantagens
Homogênea alcalina	Alta atividade catalítica; baixo custo; cinética favorável; e, condições de operação amenas	Necessidade de matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres; reagentes anidros; formação de emulsão; formação e disposição de efluentes
Homogênea ácida	Esterificação e transesterificação simultâneas e sem formação de emulsão	Equipamentos resistentes à corrosão; baixa atividade catalítica; dificuldade de reciclagem do catalisador; altas temperaturas; e, longos tempos de reação
Heterogênea alcalina	Não corrosiva; ambientalmente viável; reciclagem do catalisador; menores problemas de disposição de resíduos; facilidade de separação; e, longa vida útil do catalisador	Necessidade de matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres; reagentes anidros; formação e disposição de efluentes; alta relação molar álcool:óleo; limitações de difusão; altas condições de temperatura e pressão; e, alto custo
Heterogênea ácida	Esterificação e transesterificação simultâneas; possibilidade de reciclagem do catalisador; e, ambientalmente viável	Baixa concentração de sítios ácidos; baixa microporosidade; limitações de difusão; e, alto custo
Enzimática	Não há reação de saponificação; não poluente; e, fácil separação	Alto custo; e, desnaturação das enzimas

Fonte: Autor "adaptado de" Leung, Guo, 2006, p. 883–890.

3.7 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÊNEA ALCALINA

A cinética da reação de transesterificação para a obtenção de ésteres de ácidos graxos varia em função do tipo de catálise, do álcool e da fonte de triacilglicerol. O processo mais utilizado é da catálise homogênea alcalina, rota estudada no presente trabalho. Porém, tal procedimento exige o uso de matéria-prima com menor teor de ácidos graxos livres, para que se atinjam melhores resultados. A modelagem com tal exemplo envolve conceitos transferência de massa, equilíbrio químico e cinética de reação (LIKOZAR; LEVEC, 2014).

No início da reação a transferência de massa assume papel importantíssimo devido às diferentes naturezas dos reagentes, formando-se normalmente um sistema heterogêneo. A fonte de triacilglicerol é apolar, diferentemente da fase álcool com o catalisador dissolvido que é predominantemente polar. O metanol é um álcool que causa limitação de transferência de massa por ter uma característica polar muito marcante. Já alguns outros álcoois como etanol, isobutanol, butanol e terc-butanol possuem polaridade menor, o que facilita a solubilização entre as fases formando um sistema inicial homogêneo (LIKOZAR; LEVEC, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens 4.1 e 4.2 estão descritos os principais reagentes, equipamentos e metodologias utilizadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento da reação de transesterificação homogênea alcalina, bem como suas caracterizações e avaliação da separação de fases, foram utilizados os reagentes e equipamentos descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente projeto estão descritos a seguir.

- a) Ácido clorídrico (LABSYNTH);
- b) Etanol absoluto (D. A. Brasil);
- c) Etanol absoluto P.A. (LABSYNTH);
- d) Hidróxido de potássio (LABSYNTH);
- e) Hidróxido de sódio (LABSYNTH);
- f) Hélio (White Martins padrão HPLC);
- g) Hexano;
- h) Óleo de soja refinado(GAT);
- i) Periodato de sódio (DINÂMICA).

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização deste projeto foram:

- a) Agitador mecânico digital (Gehaka);
- b) Balança analítica eletrônica;
- c) Balança semi-analítica;
- d) Bomba de vácuo;
- e) Chapa elétrica de aquecimento;

- f) Cromatógrafo a gás (CG), modelo MDGC/GC MS2010 Plus; injetor de amostras, modelo AOC 5000; fabricante Shimadzu;
- g) Manta aquecedora.

4.2 METODOLOGIA

A caracterização da matéria-prima, fonte de triacilglicerol, foi realizada em primeiro lugar. Após isso a reação de transesterificação por catálise homogênea alcalina foi estudada, bem como a separação das fases dos produtos obtidos – fase rica em glicerol, pesada, e fase rica em ésteres etílicos de ácidos graxos, leve. Paralelamente à parte experimental, fez-se uma avaliação computacional do equilíbrio de fases envolvendo o sistema glicerol, etanol e ésteres etílicos (FAEE).

4.2.1 Caracterização da fonte de triacilglicerol

O Índice de acidez (*IA*) e o Índice de saponificação (*IS*) foram realizados para caracterizar a fonte de triacilglicerol, o óleo de soja. A partir destes resultados foi possível determinar a massa molar média de tal matéria-prima. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

4.2.1.1 Índice de acidez (*IA*)

Para a determinação do índice de acidez foram pesados aproximadamente 2,0 g de amostra a ser analisada em um béquer de 50 mL. A essa massa foram adicionados 25 mL de etanol absoluto neutralizado e 2 a 4 gotas de solução alcoólica de fenoftaleína 1 %. A mistura foi titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M até que sua coloração se tornasse rósea, o que indica que todos os ácidos graxos livres foram neutralizados. O cálculo do índice de acidez é feito por meio da Equação 7, na qual V_{KOH} é o volume de solução de KOH, C_{KOH} é sua concentração molar, f_{KOH} é o fator de correção da solução, M_{KOH} é a massa molar de KOH e $m_{amostra}$ é a massa de amostra.

$$IA = \frac{V_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot f_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (7)$$

4.2.1.2 Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação é o número que representa a massa de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura. Para tal análise foi pesado de 1,5 a 2,0 g de amostra em um *erlenmeyer* com boca esmerilhada. A essa massa foram adicionados 25 mL de solução alcoólica de KOH 0,5 M e, então, a mistura foi refluxada por 30 minutos, com pérolas de vidro e chapa aquecedora.

Passado este período de tempo, foi necessário deixar resfriar até temperatura ambiente, em torno de 23 °C. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora alcoólica de fenolftaleína 1 % e titulou-se com solução aquosa de HCl 0,5 M até que a mistura se tornasse incolor, persistindo por no mínimo 30 segundos.

Em paralelo, foi realizado o mesmo ensaio em branco, ou seja, sem a adição de qualquer amostra no início do procedimento. O cálculo do índice de saponificação IS , em mg KOH.g^{-1} , foi realizado utilizando-se a Equação 8, na qual V_a e V_b são os volumes de solução de HCl consumidos para titular o teste com amostra e o teste em branco, respectivamente, M_{KOH} é a massa molar do KOH, C_{HCl} é a concentração molar da solução de HCl, f_{HCl} é seu fator de correção e m_{amostra} é a massa da amostra.

$$IS = \frac{(V_b - V_a) \cdot M_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

4.2.1.3 Massa molar média

O cálculo dos índices de acidez, IA e de saponificação, IS possibilitam a determinação da massa molar média $\bar{M}$, em g.mol^{-1} , através da Equação 9.

$$\bar{M} = \frac{3 \cdot M_{\text{KOH}}}{\left(\frac{IS - IA}{1000} \right)} \quad (9)$$

4.2.2 Síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos e separação de fases

A síntese dos ésteres etílicos foi feita em um balão de fundo redondo de 3000 mL com quatro bocas. Inicialmente foram adicionados 1675,3 g de óleo de soja ao balão e o sistema

aquecido até 50 °C. A mistura de álcool e catalisador utilizada foi preparada em um béquer de 2 L, adicionando-se 794,7 g de etanol anidro e 30 g de hidróxido de potássio, que foi diluído completamente no meio com o auxílio de um agitador mecânico. Essas quantidades correspondem a uma proporção molar etanol/óleo de 9 para 1.

A mistura de álcool e catalisador básico foi colocada no balão de 3000 mL e a temperatura foi controlada em 50 °C, por 60 minutos, mantendo-se agitação de 350 rpm. Uma foto do conjunto reacional é ilustrada na Figura 8.

Figura 8 – Sistema reacional

Fonte: Autor, 2019.

Decorridos os 60 minutos de reação, a separação dos ésteres etílicos formados foi estudada em quatro cenários diferentes, conforme se detalha na Tabela 8. No primeiro ensaio a mistura foi resfriada até 20 °C num funil de separação por meio de água e gelo. No segundo ensaio destilou-se a vácuo 100 g de etanol, o que equivale a 4,1% em massa da amostra inicial, e também se resfriou a mistura resultante até 20 °C. Na terceira análise retiraram-se 100 g de etanol por destilação, acrescentou-se 239,3 g de glicerol (10% da massa inicial a ser separada) na mistura e novamente ela foi resfriada até a temperatura de 20 °C. Na última análise fez-se a

retirada de 100 g de etanol por destilação, resfriamento até 20 °C e lavagem com 716,7 g de água (30% da massa inicial a ser separada).

Tabela 8 – Condições de ensaio para a separação de fases

Ensaio	Procedimento
1	Resfriamento
2	Destilação de etanol e posterior resfriamento
3	Destilação de etanol, adição de glicerol e posterior resfriamento
4	Destilação de etanol, resfriamento e lavagem com água

Fonte: Autor, 2019.

4.2.3 Análise dos ésteres etílicos de ácidos graxos

Os ésteres etílicos de ácidos graxos formados pela reação de transesterificação foram analisados através de cromatografia gasosa e de simulação de equilíbrio de fases do sistema glicerol, etanol e FAEE, como descritos nos itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2.

4.2.3.1 Cromatografia gasosa

O método utilizado para qualificar e quantificar os ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos pela reação de transesterificação do óleo de soja foi a cromatografia gasosa, apresentado por Salomão (2019). Para realizar tal análise foi necessária, primeiramente, a preparação dos padrões dos ésteres para serem injetados no cromatógrafo. Então, a análise dos resultados obtidos será feita através da comparação das curvas obtidas dos ésteres presentes na mistura com curvas de calibração conhecidas, as quais foram preparadas previamente com amostras de ésteres etílicos.

4.2.3.1.1 Preparação das amostras para injeção no cromatógrafo gasoso

A preparação das amostras de ésteres etílicos de ácidos graxos constituiu-se em diluí-las em hexano de grau HPLC até concentração de 2,0 mg·mL⁻¹. Foi transferido aproximadamente 1,0 mL de cada amostra para os frascos adequados, os quais foram posicionados convenientemente no sistema de injeção do cromatógrafo gasoso (CG).

4.2.3.1.2 Parametrização do cromatógrafo gasoso

Na coluna do cromatógrafo foi injetado 1,0 μL de cada amostra, utilizando-se o gás hélio como gás de arraste inerte. Os ésteres presentes nas amostras foram separados em função de seu tempo de retenção na coluna. A detecção foi realizada pelo *FID* (*Flame Ionization Detector*), o qual tem a capacidade de detectar apenas compostos orgânicos, como os ésteres, pois a pirólise desses componentes gera corrente no eletrodo.

A amostra injetada possui diferentes ésteres etílicos de ácidos graxos em sua composição, portanto foram injetados alguns padrões de ésteres de concentração conhecida, com a finalidade de determinar seu tempo de retenção e a área obtida em função de sua concentração. Tais dados possibilitaram a determinação de cada composto na amostra desejada e a curva.

Os padrões de ésteres etílicos utilizados foram: laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, oleato de etila, linoleato de etila, linolenato de etila e estearato de etila, os quais foram diluídos em hexano de grau *HPLC* até concentração de 2,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e injetados no cromatógrafo. Na Tabela 9 são indicados os tempos de retenção de cada éster utilizado como padrão. Após a injeção, a área formada foi relacionada com a concentração previamente conhecida do éster injetado com o seu respectivo tempo de retenção.

Tabela 9 – Tempo de retenção dos ésteres etílicos injetados

Ésteres etílicos	Ácido graxo	$M_j / (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	Tempo de retenção (min)
Laurato de Etila	C 12:0	228,37	5,266
Miristato de Etila	C 14:0	256,42	6,266
Palmitato de Etila	C 16:0	284,48	7,785
Oleato de Etila	C 18:1	310,51	9,591
Linoleato de Etila	C 18:2	308,5	9,5
Linolenato de Etila	C 18:3	306,48	9,57
Estearato de Etila	C 18:0	312,53	9,98

Fonte: Autor “adaptado de” Salomão, P. U., 2019.

As curvas de calibração dos ésteres etílicos padrões utilizados estão apresentadas no Apêndice A. Seguem abaixo as equações obtidas. Nas quais A representam as áreas obtidas em $\text{mV}\cdot\text{mL}$ e C as concentrações dos ésteres em $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- a) Laurato de etila: $C = 6,691.10^{-7}A$;
- b) Miristato de etila: $C = 6,602.10^{-7}A$;
- c) Palmitato de etila: $C = 6,758.10^{-7}A$;
- d) C18 insaturados (oleato, linoleato e linolenato de etila): $C = 6,800.10^{-7}A$;
- e) Estearato de etila: $C = 7,069.10^{-7}A$.

O cromatógrafo gasoso utilizado, ShimadzuMDGC/GC - MS 2010 com detector *FID*, como coluna HT-5 de 0,32 mm de diâmetro e 25 m de comprimento e, uma espessura de filme de 0,1 μm . A temperatura inicial para a coluna foi de 60 °C, tal temperatura foi mantida por 1,0 minuto para, em seguida, serem aplicadas as seguintes taxas de aquecimento descritas abaixo. A temperatura do detector foi de 360 °C e a do injetor de 280 °C e, para as injeções de produto foi usado um *split* igual a 10.

- a) 25 °C·min⁻¹ até 180 °C, mantido por 1 minuto;
- b) 5 °C·min⁻¹ até 250 °C, mantido por 2 minutos;
- c) 20 °C·min⁻¹ até 300 °C, mantido por 2 minutos;
- d) 30 °C·min⁻¹ até 360 °C, mantido por 7 minutos.

4.2.3.1.3 Determinação da conversão em ésteres etílicos

As cromatografias gasosas das amostras dos ésteres etílicos sintetizados geraram gráficos de área em função do tempo de retenção. Cada éster emitiu um sinal característico em um intervalo de tempo bem definido. Cada sinal, em formato de área, foi maior ou menor de acordo com a concentração do éster presente na amostra.

Dessa forma, conhecidos os valores das áreas para cada éster etílico identificado e utilizando as equações das curvas de calibração referentes a cada éster padrão, determinou-se a concentração mássica $\rho_{E,j}$ de cada éster j presente nas amostras, pela Equação 10, em unidades de mg/mL ou g/L. Nessa expressão, ρ_E é a concentração mássica do éster puro (800 mg/ml), $\rho_{amostra}$ é a concentração da amostra usada na injeção (2 mg/mL), a_j é o coeficiente angular de cada curva padrão do j -ésimo éster e $A_{pico,j}$ é a área de cada pico reconhecido na cromatografia.

$$\rho_{E,j} = \frac{\rho_E}{\rho_{amostra}} a_j A_{pico,j} \quad (10)$$

Através da Equação 10 e da massa molar M_j de cada éster presente na Tabela 9, foi calculada a concentração molar $c_{E,j}$ de cada éster presente nas amostras pela Equação 11, em mol/L.

$$c_{E,j} = \frac{\rho_{E,j}}{M_j} \quad (11)$$

Levando-se em conta que a proporção estequiométrica entre o óleo de soja e o etanol é de 1 para 3 e que é o óleo o reagente limitante, determina-se o grau de conversão X da reação através da Equação 12, na qual $c_{T,o}$ é a concentração de óleo inicial na mistura reacional, no tempo igual a zero. Ainda nessa expressão, a variável f representa a fração de fase leve, rica em ésteres (FAEE), em relação à mistura total, N_E é o número de mols de ésteres obtidos e $N_{T,o}$ é o número de mols de óleo inicialmente carregado na batelada.

$$X = \frac{N_E}{3N_{T,o}} = \frac{f \sum c_{E,j}}{3c_{T,o}} \quad (12)$$

4.2.4 Simulação do equilíbrio de fases do sistema glicerol, etanol e FAEE

A simulação do equilíbrio de fases do sistema líquido-líquido contendo glicerol, etanol e FAEE foi feita através do *software* Aspen Plus® V10, utilizando-se os bancos de dados APV100 Pure36 e o APV100 Biodiesel. Como apresentado anteriormente (Tabela 4), o óleo de soja é composto principalmente pelo ácido linoleico, com 53,7% em massa, e pelo ácido oleico, com 22,3%. Para simplificar a simulação, assumiu-se nesse trabalho que as propriedades do óleo de soja seriam representadas em função somente do ácido linoleico. Como consequência, o éster proveniente da transesterificação do óleo de soja com o etanol, ou FAEE, seria o linoleato de etila. Na Tabela 10 são indicados os componentes utilizados na simulação, juntamente com o símbolo de identificação no *software*, sua fórmula e a respectiva massa molar M_i .

Tabela 10 – Componentes utilizados na simulação

Componente	Símbolo	Fórmula	$M_i / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
Glicerol	GLYCE-01	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,1
Etanol	ETHAN-01	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,1
Linoleato de Etila	ETHYL-01	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	308,4

Fonte: Autor, 2019.

Para embasar a escolha do modelo termodinâmico, foi utilizado um estudo publicado por Carlson (1996), que é esquematizado na Figura 9. Essa metodologia está relacionada a uma árvore de decisões, levando-se em conta o nível de pressão e o fato de se conhecer ou não os parâmetros de interação dos componentes da mistura. O sistema descrito na Tabela 10 é polar e opera sob pressões próximas da atmosférica. Além disso, os parâmetros de interação ij entre os componentes não são conhecidos e se trata de um equilíbrio líquido-líquido. Assim, utilizou-se o pacote termodinâmico UNIFAC LLE na previsão dos coeficientes de atividade γ_i . Além disso, com o intuito de tentar se melhorar os resultados previstos por simulação computacional, também se testou o modelo *Non-random two-liquids* Hayden-O'Connell ou NRTL HOC, indicado na Figura 9. Nesse caso, os parâmetros de interação ij faltantes foram estimados pelo método UNIFAC.

Figura 9 – Fluxograma para escolha do modelo termodinâmico de equilíbrio líquido-líquido

Fonte: Autor “adaptado de” Carlson, 1996.

Deve-se ressaltar que nem todos os parâmetros de interação para o sistema contendo o linoleato de etila puderam ser avaliados através da técnica da contribuição de grupos utilizada no UNIFAC. Nesse cenário, supôs-se que as propriedades físicas desse éster etílico pudessem ser bem representadas pelas propriedades do linoleato de metila, já que ambos possuem estruturas muito semelhantes.

A previsão da formação de uma ou de duas fases no equilíbrio líquido-líquido desse tipo de sistema é bastante complexa (Machado *et al.*, 2019). Por esse motivo, foram tomados dados da literatura para a mistura de glicerol, etanol e FAEE oriundo de óleo de soja, na temperatura de 20 °C. Esses dados foram então confrontados com aqueles previstos no Aspen, tanto para o modelo UNIFAC como para o NRTL-HOC. Uma cópia da tela do simulador é ilustrada na Figura 10, na qual se alimenta uma corrente S1 no decantador B1, obtendo-se a fase leve S3 e a pesada S2, com suas respectivas propriedades.

Figura 10 - Simulação do equilíbrio de fases no Aspen

Fonte: Autor, 2019.

Com o intuito de se gerar o envelope de fases do sistema em questão, fez-se uma aproximação polinomial dos dados previstos no Aspen até que a diferença de densidade entre a fase pesada e a leve fosse inferior a 8%. O polinômio utilizado foi de sexto grau e é indicado na Equação 13, sendo a_i os coeficientes desse polinômio.

$$y = a_1x^6 + a_2x^5 + a_3x^4 + a_4x^3 + a_5x^2 + a_6x + a_7 \quad (13)$$

O ajuste dos coeficientes a_i foi feito por meio de otimização matemática, minimizando-se a diferença quadrática entre os valores previstos pelo polinômio e os calculados pelo Aspen. Esses erros quadráticos foram ponderados por um fator p , considerado igual a 50 nesse trabalho, com o intuito de reforçar a importância do ajuste polinomial. Outro fator levado em conta no ajuste dos coeficientes foi a minimização da área formada pela curva envelope. O propósito da minimização dessa área é se ter a melhor previsão possível em relação a dados experimentais. Esse problema de otimização é escrito na Equação 14. As posições x_i e x_f se referem a misturas ricas em linoleato de etila (FAEE) e glicerol, respectivamente, estando próximas aos vértices inferiores do diagrama de equilíbrio triangular.

$$\min_{a_i} p \left[\sum (y - y_{\text{aspen}})^2 \right] + \int_{x_i}^{x_f} y \, dx \quad (14)$$

É importante notar que todo o tratamento matemático foi feito utilizando-se coordenadas cartesianas, mas os dados de equilíbrio são apresentados em diagramas ternários, dentro de um triângulo equilátero. Nas arestas desse triângulo são representadas as frações em massa de cada um dos componentes, variando de 0 a 1. Isso é representado na Figura 11, na qual no vértice

esquerdo tem-se o FAEE puro, no superior etanol puro e no vértice do lado direito há glicerol puro.

Figura 11 – Diagrama triangular e sistema cartesiano de coordenadas

Fonte: Autor, 2019.

Utilizando-se Geometria Analítica, pode-se escrever a relação entre as frações mássicas $w_{glicerol}$, w_{etanol} e w_{FAEE} com as coordenadas cartesianas x e y de acordo com as Equações 15 e 16.

$$y = w_{etanol} \sin 60^\circ \quad (15)$$

$$x = w_{glicerol} + y / \tan 60^\circ \quad (16)$$

Na minimização da função objetivo definida na Equação 14, é importante impor como restrição que o polinômio não ultrapasse nem o vértice que corresponde à fração mássica de FAEE e nem ao vértice atrelado à fração mássica de etanol. Essas duas restrições são indicadas nas Equações 17 e 18. A otimização foi feita em Excel, utilizando-se o Método do Gradiente Generalizado. Os gráficos dos diagramas ternários foram gerados no *software* Origin 2018.

$$\text{se } 0 \leq x \leq 0,5 \text{ tem-se } y \leq x\sqrt{3} \quad (17)$$

$$\text{se } 0,5 < x \leq 1,0 \text{ tem-se } y \leq 0,5\sqrt{3} - (x - 0,5)\sqrt{3} \quad (18)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais e computacionais são apresentados neste item.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O óleo de soja, utilizado como matéria-prima para o desenvolvimento do presente trabalho, foi caracterizado através do índice de acidez (*IA*), índice de saponificação (*IS*) e massa molar média.

5.1.1 Índice de acidez do óleo de soja

Os ensaios do índice de acidez do óleo de soja foram realizados em triplicata, conforme indicado na Tabela 11. De acordo com a literatura, o índice de acidez ideal, para não influenciar negativamente na catálise homogênea alcalina, deve ser menor que $0,600 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ (ANVISA, 2005). A média do índice de acidez das três amostras foi de $0,550 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, mostrando que não há necessidade de tratamento prévio do óleo de soja para se fazer a transesterificação.

Tabela 11 - Índice de acidez do óleo de soja

Amostra	Massa de óleo de soja /g	Volume de solução de KOH /mL	Índice de acidez /mg KOH.g ⁻¹
1	2,032	0,04	0,552
2	2,032	0,04	0,552
3	2,050	0,04	0,547

Fonte: Autor, 2019.

5.1.2 Índice de saponificação do óleo de soja

O índice de saponificação do óleo de soja também foi realizado em triplicata, conforme ilustram os dados da Tabela 12. No ensaio em branco, utilizou-se na titulação um volume solução de HCl de 24,5 mL. De acordo com a literatura, a faixa de índice de saponificação ideal para o óleo de soja está entre 189 e 195 mg KOH.g⁻¹ de amostra (ANVISA, 2005). O fabricante forneceu um *IS* de 191 mg KOH.g⁻¹ de amostra em seu Certificado de Análise. Portanto, os *IS*

obtidos estão de acordo com tais referências, com um valor médio encontrado de 191 mg KOH.g⁻¹, exatamente igual ao do Certificado de Análise.

Tabela 12 – Índice de saponificação do óleo de soja

Amostra	Massa de óleo de soja /g	Volume de solução de HCl /mL	Índice de saponificação /mg KOH.g ⁻¹
1	1,568	13,9	190
2	1,585	13,9	188
3	1,572	13,9	196

Fonte: Autor, 2019.

5.1.3 Massa molar média do óleo de soja ($\bar{M}$)

Tendo-se como base os diferentes valores de índice de saponificação e de acidez para as três amostras, determinou-se a massa molar média do óleo de soja. Obteve-se um valor médio de 891 g.mol⁻¹ e com baixo desvio padrão, como se nota na Tabela 13.

A massa molar média do óleo de soja depende bastante dos ácidos graxos ligados a estrutura do glicerol, ou seja, dos triacilgliceróis e dos ácidos graxos livres. A literatura apresenta uma faixa de variação de 873 a 892 g.mol⁻¹ para a massa molar do óleo de soja (FRAGA; PENHA; JACOBINA, 2014).

Tabela 13 - Massa molar média do óleo de soja

Amostra	Massa molar do óleo de soja /g.mol ⁻¹	Massa molar média do óleo de soja /g.mol ⁻¹	Variância	Desvio padrão
1	890,14	891,03	2,41	1,55
2	892,82			
3	890,12			

Fonte: Autor, 2019.

5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os graus de conversão X foram avaliados em triplicata por cromatografia gasosa, para a reação sendo conduzida a 50 °C. Os resultados da cromatografia são exibidos nas Tabelas 14, 15 e 16, podendo-se observar que os principais componentes dos ésteres etílicos formados são constituídos pelas chamadas frações de C18, que compreendem o oleato, linoleato e linolenato de etila. Essas frações são relativamente difíceis de se diferenciar na cromatografia, porque os picos cromatográficos $A_{pico,j}$ têm tempos de retenção muito próximos, provocando sobreposição.

Tabela 14 – Resultados da cromatografia para o ensaio 1

Éster	M_j /g.mol ⁻¹	t_r /min	a_j /10 ⁻⁷	$A_{pico,j}$	$\rho_{E,j}$ /g.L ⁻¹	$c_{E,j}$ /mol.L ⁻¹
Solvente	-	0,556	-	-	-	-
Palmitato de Etila	284,48	7,779	6,758	197469	53,38	0,188
Oleato de Etila	310,51	9,498	6,800	1058046	287,79	0,927
Linoleato de Etila	308,5	9,581	6,800	561791	152,81	0,495
Linolenato de Etila	306,48	9,968	6,800	63909	17,38	0,057

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 15 – Resultados da cromatografia para o ensaio 2

Éster	M_j /g.mol ⁻¹	t_r /min	a_j /10 ⁻⁷	$A_{pico,j}$	$\rho_{E,j}$ /g.L ⁻¹	$c_{E,j}$ /mol.L ⁻¹
Solvente	-	0,556	-	-	-	-
Palmitato de Etila	284,48	7,780	6,758	181464	49,05	0,172
Oleato de Etila	310,51	9,497	6,800	967240	263,09	0,847
Linoleato de Etila	308,5	9,581	6,800	515206	140,14	0,454
Linolenato de Etila	306,48	9,969	6,800	59207	16,10	0,053

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 16 – Resultados da cromatografia para o ensaio 3

Éster	M_j /g.mol ⁻¹	t_r /min	a_j /10 ⁻⁷	$A_{pico,j}$	$\rho_{E,j}$ /g.L ⁻¹	$c_{E,j}$ /mol.L ⁻¹
Solvente	-	0,556	-	-	-	-
Palmitato de Etila	284,48	7,781	6,758	199485	53,92	0,190
Oleato de Etila	310,51	9,499	6,800	1091381	296,86	0,956
Linoleato de Etila	308,5	9,583	6,800	563683	153,32	0,497
Linolenato de Etila	306,48	9,970	6,800	66250	18,02	0,059

Fonte: Autor, 2019.

Esses resultados permitiram a determinação da concentração total de ésteres, $\sum c_{E,j}$ que foram utilizados na determinação do grau de conversão da reação, considerando-se uma concentração de óleo de inicial no meio reacional igual a $0,647 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesse cálculo, o fator f foi igual a 1, porque não se promoveu a separação de fases. A conversão média alcançada foi de 84 % e os resultados de cada ensaio são escritos na Tabela 17.

Tabela 17 – Graus de conversão da transesterificação

Ensaio	$\sum c_{E,j} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	X
1	1,667	0,857
2	1,527	0,785
3	1,701	0,876

Fonte: Autor, 2019.

5.3 SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA GLICEROL, ETANOL E FAEE

Uma das grandes dificuldades na produção de ésteres etílicos (FAEE) envolve a separação de fases, depois da reação de transesterificação. Em razão disso, cabe se fazer uma análise do equilíbrio do sistema ternário glicerol, etanol e FAEE. No caso de ésteres etílicos provenientes do óleo de soja, o diagrama de equilíbrio está disponível em literatura (MACHADO et al., 2019), como indicado na Figura 12. As linhas de amarração ou *tie lines* nesse diagrama são exibidas em vermelho e as frações dos componentes aparecem em base mássica. Esses dados mostram que os ésteres etílicos são muito pouco solúveis na fase pesada, composta por glicerol e etanol. O mesmo raciocínio vale para o glicerol, pois ele apresenta baixa solubilidade na fase leve, composta majoritariamente por ésteres etílicos.

Figura 12 – Diagrama ternário de equilíbrio glicerol, etanol e FAEE a 20 °C (experimental)

Fonte: Autor “adaptado de” Machado *et al.*, 2019

As composições que geraram cada uma das linhas de amarração experimentais foram simuladas em Aspen, também na temperatura de 20 °C. Esses resultados são mostrados na Figura 13 tanto para a simulação baseada no pacote UNIFAC (Figura 13 a) como aquela realizada através do método NRTL-HOC (Figura 13 b). Os resultados previstos pelo modelo UNIFAC são relativamente próximos aos experimentais, principalmente para a fase pesada, na qual não se vê praticamente nenhuma solubilidade dos ésteres etílicos. Já para a fase leve, a quantidade de etanol dissolvida foi subestimada pelo UNIFAC. Os resultados estimados pelo modelo de atividade NRTL-HOC são ligeiramente diferentes do UNIFAC. No NRTL-HOC, a solubilidade dos FAEE na fase pesada é maior do que aquela notada experimentalmente, enquanto que a composição prevista para a fase leve é quase a mesma do modelo UNIFAC.

Figura 13 – Diagramas ternário de equilíbrio glicerol, etanol e FAEE a 20 °C (simulados)

Fonte: Autor, 2019.

O envelope de fases a 20 °C foi gerado para o sistema ternário glicerol, etanol e FAEE, conforme ilustrado na Figura 14, tanto para o modelo UNIFAC como para o NRTL-HOC. De acordo com a previsão do simulador, a região que compreende a formação de duas fases distintas é significativa nos dois diagramas. Ainda assim, há uma região com grande quantidade de etanol em que se forma uma única fase. Isso poderia ser explicado pelas características da molécula de etanol, pois ela apresenta uma parte polar (o grupo hidroxila), que tem boa afinidade com o glicerol, e também uma pequena cadeia carbônica, que tem afinidade com os ésteres etílicos. É essa região em que se forma uma fase única e que deve ser evitada durante a decantação. As estimativas calculadas usando-se os modelos UNIFAC e NRTL-HOC são semelhantes entre si, mas o NRTL-HOC leva a uma previsão de uma região de uma única fase maior do que o UNIFAC.

Figura 14 – Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 20 °C

Fonte: Autor, 2019.

Uma das variáveis que certamente tem influência sobre o equilíbrio nesses sistemas envolvendo ésteres etílicos é a temperatura. Nas Figuras 15 e 16 esse efeito foi avaliado para as temperaturas de 40 e 60 °C, tanto para o modelo termodinâmico UNIFAC como para o NRTL-HOC. Quanto maior a temperatura, maior a tendência à formação de uma fase única. Esse efeito é bem característico quando a temperatura aumenta de 20 °C para 40 °C para os dois modelos termodinâmicos, notadamente para as previsões do NRTL-HOC. Contudo, a previsão de uma única fase não se altera muito quando a temperatura passa de 40 °C para 60 °C, ou seja, os envelopes são praticamente os mesmos.

Figura 15 - Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 40 °C

Fonte: Autor, 2019.

Deve-se ressaltar que nas temperaturas de 40 °C e 60 °C as regiões de formação de uma única fase previstas pelos modelos UNIFAC e NRTL-HOC são bem distintas entre si. Nesse último se calcula uma solubilidade entre os componentes maior do que no modelo UNIFAC.

Figura 16 – Envelope de fases no diagrama ternário glicerol, etanol e FAEE a 60 °C

Fonte: Autor, 2019.

Com o objetivo de se ilustrar o bom ajuste proporcionado pelos polinômios para os envelopes a 20, 40 e 60 °C, tanto para as aproximações feitas pelo modelo UNIFAC como pelo NRTL-HOC, são apresentadas na Figura 17 os valores dos erros quadráticos ponderados pelo peso p . Levando-se em conta que esse peso vale 50 e que os valores no eixo vertical do gráfico são inferiores a 0,04, vê-se que os ajustes foram bons para os dois modelos.

Figura 17 – Barras de erro no ajuste polinomial

Fonte: Autor, 2019.

5.4 SEPARAÇÃO DE FASES

Conforme indicado na Metodologia do presente trabalho, a separação de fases foi estudada em quatro cenários (Tabela 8). No primeiro deles (ensaio 1), fez-se somente um resfriamento do sistema de 50 °C, temperatura em que a reação foi conduzida, até 20 °C. A composição da mistura a ser separada foi avaliada indiretamente, levando-se em conta a estequiometria da reação e um grau de conversão de 84%. Como resultado, obteve-se uma mistura com 6,7% de glicerol, 26,2% de etanol e 67,1% de FAEE, em base mássica. Essa composição foi representada num diagrama ternário, para um envelope a 50 °C, conforme se observa na Figura 18. Os envelopes estão indicados por pontos pretos e azuis para os resultados previstos utilizando-se o modelo UNIFAC e NRTL-HOC, respectivamente, enquanto que o ponto experimental aparece em vermelho. Vê-se que o ponto experimental está praticamente sobre o envelope azul (NRTL-HOC) e pouco abaixo da curva de equilíbrio estimada pelo modelo UNIFAC. Os dados desse diagrama indicam então que a formação de duas fases nessas condições não seria tão fácil.

Figura 18 – Diagrama de equilíbrio a 50 °C e mistura resultante do ensaio 1

Fonte: Autor, 2019.

A não separação entre as fases foi observada experimentalmente, conforme se percebe na foto da Figura 19. Nota-se uma mistura bastante uniforme, de cor levemente alaranjada e sem nenhuma turvação.

Figura 19 – Separação de fases para o ensaio 1 a 50 °C

Fonte: Autor, 2019.

Com o intuito de se induzir a separação de fases, a mistura foi então resfriada até uma temperatura de 20 °C. Representa-se na Figura 20 novamente o diagrama ternário, mas agora para essa nova temperatura, juntamente com o ponto vermelho para o dado experimental. O envelope construído com pontos pretos se refere às previsões do modelo UNIFAC enquanto

que aquele obtido com pontos azuis está ligado ao modelo NRTL-HOC. Nesse caso, os resultados da simulação, tanto para o UNIFAC como para o NRTL-HOC, sugerem que haveria a formação de duas fases. Entretanto, isso não foi observado na prática, já que não houve a separação, mesmo depois de um longo tempo de decantação. A mistura resultante teve aparência semelhante à da foto da figura anterior. Esse desvio entre os resultados simulados e aquele observado na prática poderia ser explicado pelas imprecisões que se têm na simulação para misturas mais ricas em ésteres etílicos e pelo fato de se estar no limiar da curva de equilíbrio do sistema. Outra hipótese que também poderia justificar a discrepância é a presença dos intermediários monoacilglicerol e diacilglicerol: esses componentes tendem a promover uma compatibilização de substâncias polares com apolares e não foram levados em conta ao se estudar o equilíbrio de fases.

Figura 20 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 1

Fonte: Autor, 2019.

Uma das maneiras de se tentar forçar a separação entre fase leve e pesada é através da retirada de etanol da mistura, conforme se fez no ensaio 2, no qual 100 g de etanol (cerca de 4% da massa de amostra inicial) foram destiladas e o meio posteriormente resfriado até 20 °C. Como consequência, a mistura a ser separada fica mais pobre em etanol e o ponto experimental representado na figura anterior se desloca ligeiramente para baixo, como indicado na Figura 21. A composição em base mássica da mistura resultante é de 7,0% de glicerol, 22,7% de etanol e 70,3% de ésteres etílicos.

Figura 21 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 2

Fonte: Autor, 2019.

Apesar de lenta, houve nesse caso a separação de fases, como prova a foto da Figura 22. A fase leve, rica nos ésteres etílicos, é mais clara do que a pesada, rica em glicerol.

Figura 22 – Separação de fases no ensaio 2

Fonte: Autor, 2019.

A massa de fase leve, medida experimentalmente, correspondeu a 1644,3 g, e a massa da fase pesada foi de 745,7 g. Na Tabela 18 se comparam as frações em massa f_m de cada uma das fases em relação à massa total, confrontando os resultados experimentais com aqueles previstos no Aspen Plus[®] utilizando-se o modelo UNIFAC e o NRTL-HOC. Nota-se que a previsão computacional é bastante razoável, principalmente do modelo UNIFAC.

Tabela 18 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 2

Fase	$f_{m,experimental}$	$f_{m,aspen}$ (UNIFAC)	$f_{m,aspen}$ (NRTL)
Leve	0,688	0,720	0,755
Pesada	0,312	0,280	0,245

Fonte: Autor, 2019.

As composições de cada uma das fases, em base mássica e estimadas no Aspen Plus®, são indicadas na Tabela 19, para o modelo UNIFAC. Esses dados indicam que o glicerol é praticamente insolúvel na fase leve, mas um pouco dos ésteres etílicos acaba se perdendo na fase pesada. A maior parte do etanol, por sua polaridade, acaba ficando na fase pesada, e, em menor, proporção na fase leve.

Tabela 19 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 2

Fase	$w_{glicerol}$	w_{etanol}	w_{FAEE}
Leve	0,000	0,079	0,921
Pesada	0,239	0,732	0,029

Fonte: Autor, 2019.

Com o intuito de aumentar a velocidade de separação de fases depois da reação de transesterificação, no ensaio 3 se fez a retirada de 100 g de etanol por destilação, e em seguida foram acrescentados 239,3 g de glicerol (ou 10 % da massa inicial) na mistura. Esse sistema passou a ter então uma composição global com 16,5 % de glicerol, 20,4 % de etanol e 63,1 % de ésteres etílicos (FAEE) e é representado no diagrama ternário da Figura 23, a 20 °C, por um ponto vermelho.

Figura 23 – Diagrama de equilíbrio a 20 °C e mistura resultante do ensaio 3

Fonte: Autor, 2019.

Com a adição de glicerol, o ponto experimental foi bem deslocado para o interior da região de duas fases no diagrama de equilíbrio. Esse raciocínio vale para os resultados estimados pelo modelo UNIFAC e também para o NRTL-HOC. Assim, espera-se que a separação de fases seja tão boa como aquela do ensaio 2, na qual não houve o acréscimo de glicerol. Isso acabou acontecendo experimentalmente e é indicado na Figura 24. Vale lembrar que os ésteres etílicos, produto de interesse, se concentram na fase leve, enquanto que o glicerol se encontra na fase pesada.

Figura 24 – Separação de fases no ensaio 3

Fonte: Autor, 2019.

Como se fez para o ensaio 2, as frações em massa de cada fase observadas experimentalmente foram comparadas na Tabela 20 com os resultados previstos no Aspen

Plus® e se vê que a estimativa computacional foi novamente razoável, com previsão levemente mais correta do modelo termodinâmico UNIFAC. A massa de fase leve medida experimentalmente foi de 1654,9 g e a de pesada igual a 977,4 g.

Tabela 20 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 3

Fase	$f_{m,experimental}$	$f_{m,aspen}$ (UNIFAC)	$f_{m,aspen}$ (NRTL)
Leve	0,629	0,661	0,676
Pesada	0,371	0,339	0,324

Fonte: Autor, 2019.

Na Tabela 21 são indicadas as composições simuladas para o ensaio 3, a partir do modelo UNIFAC. Mais uma vez, percebe-se a baixa solubilidade do glicerol na fase leve, constituída pelos ésteres etílicos. Além disso, nota-se outro fenômeno de interesse: em virtude do aumento da proporção de glicerol na fase pesada, com 48,6 % em massa, houve uma diminuição da quantidade de FAEE dissolvidos. Isso é relevante porque haveria menos perda de produto na fase pesada.

Tabela 21 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 3

Fase	$w_{glicerol}$	w_{etanol}	w_{FAEE}
Leve	0,000	0,048	0,952
Pesada	0,486	0,508	0,006

Fonte: Autor, 2019.

No ensaio 4 foram retirados 100 g de etanol por destilação, como nos testes 2 e 3, seguido por resfriamento até uma temperatura de 20 °C. Com o objetivo de se facilitar a separação entre as fases, nesse ensaio fez-se lavagem com 716,7 g de água destilada, o que equivale a 30 % da massa inicial de mistura a ser purificada. Essas quantidades resultaram então numa composição mássica global com 5,38 % de glicerol, 17,46 % de etanol, 54,08 % de FAEE e 23,08 % de água. A separação de fases dessa mistura foi avaliada utilizando-se os modelos termodinâmicos UNIFAC e NRTL-HOC, comparando-se na Tabela 22 as frações em massa de cada fase previstas pelos modelos com os resultados experimentais. Nota-se que a estimativa feita através do modelo UNIFAC teve concordância muito boa com os dados experimentais, mas isso não ocorreu com a previsão obtida pelo NRTL-HOC.

Tabela 22 – Comparação das frações em massa de cada fase para o ensaio 3

Fase	$f_{m,experimental}$	$f_{m,aspen}$ (UNIFAC)	$f_{m,aspen}$ (NRTL)
Leve	0,546	0,560	0,746
Pesada	0,454	0,440	0,254

Fonte: Autor, 2019.

Na Tabela 23 são indicadas as composições, em base mássica, calculadas através do modelo UNIFAC para as fases leve e pesada, resultantes do ensaio 4. Observa-se que os ésteres etílicos obtidos têm boa pureza, com menor quantidade de etanol quando se compara a composição das fases estimada para o ensaio 3. Outro ponto positivo é que não há perda dos FAEE na fase pesada, coisa que ocorreu no ensaio 3. Além disso, praticamente todo o glicerol e a maior parte do etanol são separados e ficam na fase pesada, juntamente com a água.

Tabela 23 – Composição das fases previstas por simulação para o ensaio 4

Fase	$w_{glicerol}$	w_{etanol}	w_{FAEE}	w_{agua}
Leve	0,000	0,028	0,966	0,006
Pesada	0,122	0,361	0,000	0,517

Fonte: Autor, 2019.

Entretanto, o ponto negativo é que uma pequena parte da água acaba ficando na fase leve. O fato de se ter ainda 0,6 % de água em base mássica nessa fase fez com que os ésteres separados tivessem aparência levemente mais turva no ensaio 4 do que no ensaio 3. Para ilustrar isso, na Figura 25 se exibe uma foto da fase leve e da pesada separadas com o auxílio de água de lavagem (ensaio 4). Além disso, passadas 48 horas da separação, foi notada uma separação na fase pesada – a qual já estava separada da fase leve –, originando assim uma terceira fase, chamada de fase água de lavagem (vide Figura 25).

Figura 25 – Separação de fases no ensaio 4

(A) fase leve

(B) fase pesada

(C) fase água de lavagem

Fonte: Autor, 2019.

Na Tabela 24 são especificados os tempos de separação para cada um dos ensaios realizados. Sem se fazer a retirada de etanol (ensaio 1), não houve a separação de fases. Quando se retiram 100 g de etanol por destilação (ensaio 2), o tempo de separação foi de 3 horas, o que é relativamente lento. Contudo, a retirada de 100 g de etanol e a adição de glicerol na mistura a ser separada reduziu o tempo de decantação para apenas 35 minutos, o que representa um ganho considerável. Para melhorar ainda mais esse tempo, no ensaio 4 se promoveu lavagem com água destilada, reduzindo-o para apenas 5 minutos. Essa redução drástica no tempo de separação provavelmente se deve à polaridade da água, forçando os ésteres etílicos a ficarem na fase leve.

Tabela 24 – Tempos de separação

Ensaio	t /min
1	∞
2	180
3	35
4	5

Fonte: Autor, 2019.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como principais objetivos a síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) através da reação de transesterificação do etanol com óleo de soja, por catálise homogênea alcalina e o posterior estudo da separação de fases, sendo uma rica em glicerol (pesada) e a outra rica em FAEE (leve). Na síntese desses ésteres o grau de conversão médio atingido foi de 84 %.

Foram gerados por simulação computacional diagramas ternários com o equilíbrio de fases do glicerol, etanol e FAEE, em três temperaturas diferentes, 20, 40 e 60 °C, com o intuito de confrontar os resultados obtidos experimentalmente. Para isso, foram feitos ajustes polinomiais a fim de gerar as curvas envelopes, as quais trouxeram resultados muito próximos a realidade. Com estes diagramas foi possível explicar o que houve na prática, ou seja, maior facilidade de separação de fases em menores temperaturas. Os diagramas ternários também indicaram que a separação seria facilitada ao se diminuir a quantidade de etanol e aumentando-se o glicerol nas misturas a serem purificadas. Nessas simulações foram testados os modelos termodinâmicos UNIFAC e o NRTL-HOC, concluindo-se que o primeiro levou a previsões mais acuradas do equilíbrio de fases.

Foram realizados quatro ensaios diferentes, com a finalidade de separar as fases ricas em glicerol e em FAEE, depois da reação de síntese. No primeiro foi realizado apenas o resfriamento até 20 °C do meio reacional após a reação de transesterificação estar completa. Não foi notado nenhum indício de tal separação. No segundo ensaio foram destilados 4 % de etanol em relação à massa total alimentada no reator. Seguindo-se tal procedimento, foi observada a separação das fases e as frações mássicas de cada uma delas ficaram bem próximas daquelas obtidas com o auxílio do Aspen Plus® V10, com aproximadamente 70 % de fase leve e 30 % de fase pesada. Porém, o tempo para se ter a separação foi de 3 horas.

O terceiro ensaio foi conduzido de maneira semelhante ao segundo, além da destilação de 4 % de etanol foram adicionados 10 % em massa de glicerol. A separação das fases foi observada, porém em um tempo bem menor, totalizando 35 minutos. As frações mássicas também ficaram próximas às obtidas com o auxílio do *software*, aproximadamente 65 % de fase leve e 35 % de fase pesada. No quarto ensaio, no qual houve a lavagem com água, conseguiu-se rapidamente a separação de fases, com somente 5 minutos de decantação. Contudo, parte da água de lavagem ficou na fase leve, tornando-a levemente turva.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São listados a seguir alguns temas que poderiam ser abordados em trabalhos futuros:

- Análise detalhada da segurança de processo, confrontando o uso de metanol e etanol;
- Levantamento da cinética da reação de transesterificação de etanol com óleo de soja;
- Estudo das proporções etanol/óleo de soja sobre a síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos e o impacto dessas proporções sobre a posterior separação de fases.

**ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS PADRÕES**

As curvas de calibração dos ésteres etílicos padrões utilizados estão representadas nas Figuras 26 a 30. Os eixos horizontais representam as áreas (A) obtidas em mV.mL e os eixos verticais representam as concentrações (C) dos ésteres em mg.mL⁻¹.

Figura 26 – Curva de calibração laurato de etila

Fonte: Salomão, P. U., 2019.

Figura 27 – Curva de calibração miristato de etila

Fonte: Salomão, P. U., 2019.

Figura 28 – Curva de calibração palmitato de etila

Fonte: Salomão, P. U., 2019.

Figura 29 – Curva de calibração C18 insaturados (oleato, linoleato e linolenato de etila)

Fonte: Salomão, P. U., 2019.

Figura 30 – Curva de calibração estearato de etila

Fonte: Salomão, P. U., 2019.

ANEXO B – FISPQ ÁLCOOL ETÍLICO ABSOLUTO

NEON Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 1 de 5

Produto: Álcool Etílico Absoluto
FISPQ nº: 03467

Atualizada em: 15/02/2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto: Álcool Etílico Absoluto
Nome da empresa: Neon Comercial Ltda.
Endereço: Rua Brigadeiro Jordão, 956
Telefone da empresa: (11) 2219-9999
Telefone para emergências: (11) 2219-9999 / (11) 99220-2068
Fax: (11) 2219-9950 / (11) 2219-9951
E-mail: neon@neoncomercial.com.br

Usos identificados da substância ou mistura

Produto classificado como reagente analítico, uso para laboratório de controle de qualidade e fins industriais

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

CLASSIFICAÇÃO DE PERIGO DO PRODUTO (ABNT NBR 14725-2)

Líquidos inflamáveis (Categoria 2)
Irritação cutânea (Categoria 2)
Irritação ocular (Categoria 2B)
Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3)

ELEMENTOS APROPRIADOS DA ROTULAGEM (ABNT NBR 14725-3)

Pictogramas:

Palavra de Advertência: Perigo

Frases de Perigo:

H225 Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
H315 Provoca irritação cutânea.
H320 Causa uma irritação nos olhos.
H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Frases de Precaução:

P210 Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.
P233 Manter o recipiente bem fechado.
P240 Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento receptor.
P241 Utilizar equipamento elétrico/ de ventilação/ de iluminação/ à prova de explosão.
P242 Utilizar apenas ferramentas antifaísca.
P243 Evitar acumulação de cargas eletrostáticas.
P261 Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P264 Lavar a pele cuidadosamente após manuseamento.
P271 Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.
P280 Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/proteção facial.
P303 + P361 + P353 SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): despir/ retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/ tomar uma ducha.
P304 + P340 EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração.

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 2 de 5

Produto: Álcool Etílico Absoluto
FISPQ nº: 03467

Atualizada em: 15/02/2018

P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contato, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
P312 Caso sinta indisposição, contate um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
P321 Tratamento específico (ver as instruções suplementares de primeiros socorros no presente rótulo).
P332 + P313 Em caso de irritação cutânea: consulte um médico.
P337 + P313 Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.
P362 Retirar a roupa contaminada e lavá-la antes de a voltar a usar.
P370 + P378 Em caso de incêndio: Utilizar areia seca, um produto químico seco ou espuma resistente ao álcool para a extinção.
P403 + P233 Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.
P403 + P235 Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.
P405 Armazenar em local fechado à chave.
P501 Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

Substância:

Nome comum: Álcool Etílico

Nº CAS: 64-17-5

Peso molecular: 46,07

Fórmula química: C₂H₅O

Concentração: ~ 100%

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

Após a inalação: Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

Após contato com a pele: Lavar abundantemente com água. Tirar a roupa contaminada. Consultar um médico.

Após contato com os olhos: Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Após a ingestão: NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção: Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

Riscos especiais: Combustível. Vapores mais pesados do que o ar. A formação de misturas explosivas com o ar é possível já a temperaturas normais. Em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos. Há que ter precaução com a ignição de retrocesso.

Equipamento especial de proteção para o combate ao incêndio: Permanência na área de perigo só com roupa de proteção apropriada e com uma máscara de oxigênio independente do ar ambiente.

Outras informações: Manter afastadas eventuais fontes de ignição. Evitar a infiltração da água de extinção nas águas superficiais ou nas águas subterrâneas.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Medidas de proteção para as pessoas: Usar equipamento de proteção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gás. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição.

Medidas de proteção do meio ambiente: Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

Procedimentos de limpeza / absorção: Absorver com absorvente de líquidos. Proceder a eliminação de resíduos, limpar a área afetada.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 3 de 5

Produto: Álcool Etilico Absoluto
FISPQ nº: 03467

Atualizada em: 15/02/2018

- **MANUSEIO**

Evitar o contato com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição.

- **ARMAZENAMENTO**

Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar fresco, seco e bem ventilado. Temperatura recomendada para armazenagem de 0°C - 40°C.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

- **CONTROLE DE EXPOSIÇÃO**

Medidas de controle de engenharia: Ducha de segurança e lava-olhos. Usar exclusivamente em capela de exaustão para vapores químicos.

Limites de exposição ocupacional (NR-15)

Limite de Tolerância (LT) (48 h/semana): 780 ppm

Valor Teto (VT): Não há

Grau de Insalubridade (GI): mínimo

- **PROTEÇÃO INDIVIDUAL**

As características dos meios de proteção para o corpo devem ser selecionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de proteção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Proteção respiratória: Necessária em caso de formação de vapores e ou aerossóis. Filtro A.

Proteção dos olhos: Necessária, como óculos de segurança química.

Proteção das mãos: Em caso de contato total, luva de butilo com espessura da camada de 0,7 mm e tempo de ruptura maior do que 480 minutos.

Em caso de contato com o líquido derramado, luva de nitrilo com espessura da camada de 0,40 mm e tempo de ruptura maior do que 120 minutos.

Proteção da pele e do corpo: Roupas protetoras contra - chamas. Roupas anti - estática

Higiene Industrial: Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e o rosto.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Forma: Líquido

Cor: Incolor

Odor: Alcóolico

pH (10 g/L H₂O): 7,0

Ponto de fusão: - 114,5°C

Ponto de ebulição: 78,3 °C

Temperatura de decomposição: não disponível

Ponto de fulgor: 12°C

Temperatura de auto-ignição: 425°C

Limite de explosividade superior: 15%

Limite de explosividade inferior: 3,5%

Pressão de vapor: 59 hPa

Densidade de vapor: 1,6 g/cm³

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 4 de 5

Produto: Álcool Etilico Absoluto
FISPQ nº: 03467

Atualizada em: 15/02/2018

Densidade: 0,790 – 0,793 g/cm³

Taxa de evaporação: 7,0 (éter = 1)

Solubilidade (água): Solúvel

Viscosidade: 1,2 mPa*s

Coefficiente de partição octanol/água: -0,31

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Condições a serem evitadas: Aquecimento.

Substâncias a serem evitadas: Perigo de explosão em presença de / Risco de inflamação ou formação de gases ou vapores inflamáveis com: metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, óxidos alcalinos, oxidantes fortes, compostos de halogênio. CrO₃, cloreto de cromilo, óxido de etileno, flúor, percloratos, permanganato de potássio/ ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido permangânico, ácido nítrico, óxidos de fósforo, dióxido de azoto, hexafluoreto de urânio, peróxido de hidrogênio, diversos materiais plásticos e borracha.

Produtos de decomposição perigosa: Não existem indicações

Outras informações: Em estado de vapor/gás possibilidade de formação de misturas explosivas com o ar.

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

- **TOXICIDADE AGUDA**

LC₅₀(inalação, rato): 95,6 mg/l /4 h (RTECS)

LD₅₀(oral, rato): 6200 mg/kg (IUCLID)

Sintomas específicos em estudos com animais:

Teste de irritação da pele (coelho): Sem irritação. (OECD 404)

Teste de irritação dos olhos (coelho): Sem irritação. (OECD 405)

- **TOXICIDADE SUBAGUDA OU CRÔNICA**

Sensibilização:

Teste de sensibilização (Magnusson e Kligman): Negativo. (IUCLID)

Mutagenicidade:

Mutagenicidade bacteriana: *Salmonella typhimurium*: Negativo (in vitro). (National Toxicology Program)

- **OUTRAS INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS**

Após a inalação de vapores: Ligeira irritação das mucosas. Perigo de absorção.

Após contato com a pele Depois de longa exposição ao produto pode causar dermatite.

Após contato com os olhos: Irritação.

Após ingestão: Náuseas e vômitos.

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

- **TOXICIDADE:**

Toxicidade nos peixes: *L. idus* LC₅₀: 8140mg/L/48h (IUCLID)

Toxicidade em Daphnia: *Daphnia magna* CE₅₀: 9268-14221mg/L/48h (IUCLID)

Toxicidade em algas: *Sc. quadricauda* CK₅: 5000mg/L/7d (IUCLID)

Toxicidade em bactérias: *Ps. putida* CE₅: 6500mg/L/16 h (IUCLID)

Toxicidade em protozoários: *E. sulcatum* CE₅: 65mg/L/72horas (Literatura)

- **DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA:**

Degradação abiótica:

Degradação rápida (ar)

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 5 de 5

Produto: Álcool Etilico Absoluto
FISPQ nº: 03467

Atualizada em: 15/02/2018

Degradação biológica:

94% teste de seleção modificado do OECD 301 E

Facilmente biodegradável

- **POTENCIAL BIOACUMULATIVO:**

Não se prevê qualquer bioacumulação. (log Pow < 1)

- **OUTROS EFEITOS ADVERSOS:**

Não permita a entrada em águas residuais ou solos!

Efeito prejudicial nos organismos aquáticos.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE O TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-queimador e lavador de gases. Tomar os devidos cuidados na ignição, pois o produto é altamente inflamável. Recomenda-se o acompanhamento por um especialista do órgão ambiental.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

- **TERRESTRE**

Nome apropriado para embarque: ETANOL

Nº. ONU: 1170

Classe de Risco: 3

Número de Risco: 60

Grupo de Embalagem: II

- **HIDROVIÁRIO (IMDG-IMO)**

Classe: 3

Nº. ONU: 1170

Grupo de Embalagem: II

NºEMS: F-E S-D

Nome apropriado para embarque: ETHANOL

- **AÉREO (CAO- PAX)**

Nº. ONU: 1170

Classe de Risco: 3

Grupo de Embalagem: II

Nome apropriado para embarque: ETHANOL

15. REGULAMENTAÇÕES

NORMA ABNT NBR 14725-4:2014.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

O transporte terrestre está sujeito a RESOLUÇÃO No 5232/2016 ANTT (Agência Nacional de Transportes Terrestres) e seus anexos

As informações acima foram obtidas de fontes confiáveis. Embora estas não sejam totalmente abrangentes, apresentam um vasto conhecimento referente às características do produto, devendo ser usadas como um guia. A Neon não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima.

ANEXO C – FISPQ ÁLCOOL METÍLICO

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 2 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

Após a inalação: Levar o paciente para o ar fresco. Em caso de parado respiratória, proceder à ventilação mecânica, eventualmente, com máscara de oxigênio. Chamar um médico imediatamente.

Após contato com a pele: Lavar com água em abundância. Tirar as roupas e calçados contaminados.

Após contato com os olhos: Lavar com água em abundância. Separar as pálpebras com os dedos para garantir uma lavagem adequada. Chamar um médico.

Após a ingestão: Beber muita água. Provocar vômito. Beber etanol (ex, um copo de bebida alcoólica a 40%). Chamar um médico.

Socorrista, cuidar da própria segurança!

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção: Co₂, espuma e pó.

Riscos especiais: Combustível. Vapores mais pesados do que o ar. Formação de misturas explosivas com o ar é possível já à temperatura normal. Precaução com a ignição de retrocesso. Em caso de incêndio, formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos.

Equipamento especial de proteção para o combate ao incêndio: Permanência na área de perigo só com roupa de proteção apropriada e com uma máscara de oxigênio independente do ar ambiente. Tomar distância apropriada.

Outras informações: Esfriar o recipiente com água de pulverização a uma distância segura. Evitar a infiltração da água de extinção nas águas superficiais ou nas águas subterrâneas.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Medidas de proteção para as pessoas: Não inalar os vapores/aerossóis. Evitar o contato com a substância. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.

Medidas de proteção do meio ambiente: Não permita que entre no sistema de esgotos. Perigo de explosão.

Procedimentos de limpeza / absorção: Absorver com absorvente de líquidos. Proceder à eliminação de resíduos. Limpar a área afetada.

Recomendações para atendentes de emergências: Equipamento protetor, vide seção 8.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

• MANUSEIO

Indicações para manuseio seguro: Não respirar os vapores/aerossóis. Não deixar que toque nos olhos, na pele ou no vestuário. Evitar a exposição prolongada ou repetida. Manter afastado de fontes de ignição. Tomar medidas contra cargas eletrostáticas.

• ARMAZENAMENTO

Hermeticamente fechado em um local ventilado e afastado de fontes de ignição e temperatura. Só acessível a pessoas autorizadas.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

• CONTROLE DE EXPOSIÇÃO

Medidas de controle de engenharia: Chuveiros de emergência e lava-olhos devem estar próximos ao local de trabalho.

Limites de exposição ocupacional (NR 15 – Anexo 11)

NEON **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ**

Página 1 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto: Álcool Metílico
Referência do Produto: 00495
Nome da empresa: Neon Comercial Ltda.
Endereço: Rua Brigadeiro Jordão, 956 - São Paulo – SP CEP 04210-000
Telefone da empresa: (11) 2219-9999
Telefone para emergências: (11) 2219-9999 / (11) 99220-2068
Fax: (11) 2219-9950 / (11) 2219-9951
E-mail: neon@neoncomercial.com.br

Usos identificados da substância ou mistura

Produto classificado como reagente analítico, uso para laboratório de controle de qualidade e fins industriais.

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

CLASSIFICAÇÃO DE PERIGO DO PRODUTO (ABNT NBR 14725-2)

Líquido inflamável: Categoria 2
Toxicidade aguda – Inalação: Categoria 3
Toxicidade aguda – Oral: Categoria 3
Toxicidade aguda – Pele: Categoria 3
Toxicidade sistêmica ao órgão-alvo após única exposição: Categoria 1

ELEMENTOS APROPRIADOS DA ROTULAGEM (ABNT NBR 14725-3)

Pictogramas:

Palavra de Advertência: Perigo

Frases de Perigo:

Líquido e vapores altamente inflamáveis. Tóxico se inalado. Tóxico se ingerido. Tóxico em contato com a pele. Causa danos aos órgãos.

Frases de Precaução:

Após contato com a pele, remova imediatamente todas as roupas contaminadas e lave a pele com sabão e água em abundância. Usar equipamentos de proteção individual apropriado. Mantenha o recipiente fechado. Mantenha afastado do calor, faísca, chamas abertas e não fume.

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

Substância:

Nome comum: Álcool Metílico (Metanol)
Nº CAS: 67-56-1
Peso molecular: 32,04 g/mol
Fórmula Hill: CH₄O
Concentração: ~ 100%

NEON Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 3 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

Limite de Tolerância (LT) (48 h/semana) = 200 mg/m³ (156 ppm).

Grau de Insalubridade (GI): Máximo

Absorção também p/pele

• PROTEÇÃO INDIVIDUAL

As características dos meios de proteção para o corpo devem ser selecionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de proteção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.

Proteção respiratória: Necessária em caso de formação vapores/aerossóis. Filtro AX (EM 371).

Proteção dos olhos: Necessária, como óculos de segurança química.

Proteção das mãos: Luvas compatíveis resistentes a produtos químicos. Recomenda-se a utilização do material butilo para o contato total e viton para o contato com o líquido derramado do produto.

Proteção da pele e do corpo: Roupas protetoras contra chamar e anti-estática.

Higiene Industrial: Mudar a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e o rosto. Nunca comer ou beber um local de trabalho. Trabalhar com chaminé. Não inalar o produto.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Forma: Líquido

Cor: Incolor

Odor: Característico

pH (50g/L - 25°C): Não disponível

Ponto de fusão: -98°C

Ponto de ebulição: 64,5°C

Ponto de fulgor: 11°C

Pressão de vapor: 130.3 hPa a 20.0 °C
546.6 hPa a 50.0 °C
169.27 hPa a 25.0 °C

Viscosidade: não disponível

Temperatura de decomposição: não disponível

Temperatura de auto-ignição: 455.0°C a 1,013 hPa

Coefficiente de partição n-octanol/água log Pow: -0.77

Limite de explosividade superior: 36,5%

Limite de explosividade inferior: 5,5%

Densidade relativa de vapor: 1,11

Densidade (20°C): 0,79 g/cm³

Log Pow: ~ -0,77

Solubilidade (água - 20°C): Solúvel

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Condições a serem evitadas:

Aquecimento.

Substâncias a serem evitadas:

Perigo de explosão em presença de oxidantes, hidretos, dietilo de zinco, halogênios, magnésio em forma de pó, peróxido de hidrogênio.

Reação exotérmica ocorre com halogenetos ácidos, anidridos de ácidos, ácidos, redutor.

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 4 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

Desenvolvimento de gases e vapores perigosos ocorre em presença de metais alcalino-terrosos e metais alcalinos.

Produtos de decomposição perigosa:
Sem indicações.

Estabilidade química: Dados não disponíveis

Outras informações:
Higroscópico.
Materiais inapropriados: diversos plásticos, magnésio e ligas de zinco.

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

• TOXICIDADE AGUDA

DL₅₀(oral, rato): 5628 mg/kg (IUCLID).
DL_{Lo}(oral, humano): 143 mg/kg (RTECS).

• TOXICIDADE SUBAGUDA OU CRÔNICA

Sensibilização
Teste de sensibilização (cobaia): negativo (IUCLID).

Carcinogênese
Não carcinogênico em experiências com animais (IUCLID).

Mutagenicidade:
Mutagenicidade (teste em células de mamífero): micronúcleos negativo (in vivo) (IUCLID).
Mutagenicidade bacteriana: Ames test: negativo (in vitro) (IUCLID).

Toxicidade à reprodução e lactação: Prejuízos para o feto não classificáveis A classificação de fertilidade impossível com os dados atuais.

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única: Afeta os órgãos.

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida: A substância ou mistura não está classificada como tóxico específico de órgãos-alvo, exposição repetida.

Perigo de aspiração: Nenhuma classificação de toxicidade de aspiração

• OUTRAS INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Após inalação: Irritação das vias respiratórias, sonolência, vertigens, cefaléias.
Após contato com a pele: Absorção. Efeito desengordurante com formação de pele áspera e gretada.
Após contato com os olhos: Ligeira irritação. Irritação das mucosas.
Após ingestão: Absorção.
Após absorção: Náuseas, vômitos, cefaléias, vertigens, embriagado, diminuição da visão, cegueira.
Efeitos sistêmicos: acidose, queda da pressão arterial, agitação, espasmos, narcose, coma.
Sintomas podem se manifestar após período de latência.
Danos em fígado, rins e coração.

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 5 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

- **TOXICIDADE:**

Efeitos biológicos: Não são esperadas alteração em estações de tratamento de águas residuais quando usado adequadamente.

Toxidade nos peixes: *L. macrochirus* CL_{50} : 15400 mg/L/96h (água doce) (ECOTOX).

Toxidade em Daphnia: *Daphnia magna* CE_{50} : >1000 mg/L/48h (IUCLID).

Toxidade em algas: *Sc. quadricauda* CI_5 : 8000 mg/L/8d (IUCLID).

Toxidade em bactérias: *Ps. putida* CE_5 : 6600 mg/L/16d (Literatura).

- **PERSISTÊNCIA E DEGRADABILIDADE:**

Degradação abiótica:

Degradação lenta (ar).

Degradação biológica:

Facilmente biodegradável.

- **POTENCIAL BIOACUMULATIVO**

Distribuição: log. Pow: - 0,77

Não se prevê qualquer efeito bioacumulativo (log Pow < 1).

- **MOBILIDADE NO SOLO**

Dados não disponíveis.

- **OUTROS EFEITOS ADVERSOS:**

Não permita entrada em águas, águas residuais e solos!

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE O TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

No tratamento e disposição do produto, de seus restos e de embalagens usadas, deve-se atentar para a legislação nos âmbitos municipal, estadual e federal.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

- **TERRESTRE**

Nome apropriado para embarque: METANOL

Nº. ONU: 1230

Classe de Risco: 3(6.1)

Número de Risco: 336

Grupo de Embalagem: II

- **HIDROVIÁRIO (IMDG-Code)**

Classe: 3(6.1)

Nº. ONU: 1230

Grupo de Embalagem: II

Nome apropriado para embarque: METHANOL

NEON

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ

Página 6 de 6

Produto: Álcool Metílico
FISPQ nº 00495

Atualizada em: 15/02/2017

- *AÉREO (CAO-PAX)*

Nº. ONU: 1230

Classe de Risco: 3(6.1)

Grupo de Embalagem: II

Nome apropriado para embarque: METHANOL

15. REGULAMENTAÇÕES

NORMA ABNT NBR 14725-4:2014

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

O transporte terrestre está sujeito a RESOLUÇÃO No 5232/2016 ANTT (Agência Nacional de Transportes Terrestres) e seus anexos

As informações acima foram obtidas de fontes confiáveis. Embora estas não sejam totalmente abrangentes, apresentam um vasto conhecimento referente às características do produto, devendo ser usadas como um guia. A Neon não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima.

REFERÊNCIAS

ASSIS, C. S., JESUS, L. D. F., MIRANDA, A. C., MOREIRA, M, F. R. Uso do metanol e risco de exposição dos trabalhadores de uma usina de biodiesel. **Revista Brasileira de Medicina do Trabalho**. 2017;15(1). p. 29-41. 2017. Disponível em: <<https://bit.ly/2RKQqCw>>. Acesso em: 19 set. 2020.

ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, Iran, v.63, p.138-148, 2012.

Afinko: Soluções em polímeros. Transições térmicas: temperature de transição vítrea. Julho de 2018. Disponível em: <<https://bit.ly/3iPwM4e>> Acesso em: 08 nov. 2019.

ANVISA. RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. (Publicada no DOU nº 184, de 23 de setembro de 2005). Disponível em: <<https://bit.ly/360n0sa>>. Acesso em: 14 jan. 2020.

ANVISA. RESOLUÇÃO Nº 482, DE 23 DE SETEMBRO DE 1999 (*) (Publicada em DOU nº 196-E, de 13 de outubro de 1999) (Republicada em DOU nº 118-E, de 20 de junho de 2000) (Revogada pela Resolução – RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005). Disponível em: <<https://bit.ly/3iJvXtD>>. Acesso em: 14 jan. 2020.

AVHAD, M. R., MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.50, p.696-718, 2015.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**, 4ª. Ed., v. 2, São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006.

CARLSON, E. C., Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. **Chemical Engineering Progress**, p. 35 – 46, 1996

CLARASÓ, N. Frases de Noel Clarasó. Disponível em: <<https://bit.ly/35T4Okn>>. Acesso em: 03 dez. 2019.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion Management**, v.50, n.1, p.14-34, 2009.

Ferreira, V. R. Hidróxido de potássio. Disponível em: <<https://bit.ly/32KKcJc>>. Acesso em: 09 out. 2019.

Fraga, I.M.; Penha, B.F.; Jacobina, M.C.M. **Estudo comparativo de três diferentes equações empregadas no cálculo da massa molecular de óleos e gorduras**. 2014. Disponível em: <<https://bit.ly/2ZUGz1i>>. Acesso em: 14 jan. 2020.

Globo Rural. Maio 2019. **Abiove eleva estimativa de produção de soja do Brasil**. Disponível em: <<https://glo.bo/3hHSllS>>. Acesso em: 03 mai. 2019.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.12, p.1502-1514, 2009.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p. 446-471, 2014.

JERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n.10, p.1097-1107, 2005.

JITPUTTI J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.116, n.1, p.61–66, 2006.

JOHANSSON, K., JOHANSSON, M. Fatty acid methyl ester as reactive diluents in thermally cured solvent-borne coil-coatings – The effect of fatty acid pattern on the curing performance and final proprieties. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 155-159, 2008.

KARMEE, S. K., CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. **Bioresource Technology**, v.96, n.13, p.1425–1429, 2005.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable energy: a comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.36, n.3, p.364-373, 2010.

LEUNG, D. Y. C., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.87, n.10, p.883–890, 2006.

LEUNG, D. Y. C., WU, X., LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, n.4, p.1083-1095, 2010.

LIKOZAR, B., LEVEC, J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **Applied Energy**, v.123, p.108-120, 2014.

LISTON, L. C., FARNAM, Y., KRAFCIK, M., WEISS, J., ERK, K., TAO, B. Y. Binary mixtures of fatty acid methyl esters as phase change materials for low temperature applications. **Applied Thermal Engineering**, v.96, p.501-507, 2016.

LOPÉZ, D.E., GOODWIN JR. J. G., BRUCE, D.A. Transesterification of triacetin with methanol on nafion-acid resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, n.2, p.381–391, 2007.

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

MACHADO, G. D., CASTIER, M., VOLL, A. P., CABRAL, V. F., CARDOZO-FILHO, L., ARANDA, D. A. G. Ethanol and methanol Unifac subgroup parameter estimation in the prediction of the liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems, **Fluid Phase Equilibria**, v.488, p.79-86, 2019.

MAXWELL, D.; VAN DER VORST, R. Developing sustainable products and services. **Journal of Cleaner Production**, v.11, n.8, p.883-895, 2003.

MEDINA et al. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v.27, n.4, p.398–408, 2009.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, n.3, p.248–268, 2006.

MENDOW, G., VEIZAGA, N. S., QUEIRÍN, C. A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. **Bioresource Technology**, v.102, p. 6385-6391, 2011.

MENEZES, T. J. B. **Etnanol, o combustível do Brasil**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1980.

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

NEON COMERCIAL. **Álcool Etílico Absoluto 99,8% P.A.** Ficha Segurança. 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/32O4PEs>>. Acesso em: 22 jan. 2020.

NEON COMERCIAL. **Álcool Metílico P.A.** Ficha Segurança. 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/3kwbqt5>>. Acesso em: 22 jan. 2020.

PEITER, A. S., LINS, P. V. S., MEILI, L., SOLETTI, J. I., CARVALHO, S. H. V., PIMENTEL, W. R. O., MENEGHETTI, S. M. P. Stirring and mixing in ethylic biodiesel production. **Journal of King Saud University – Science**, In Press, 2018.

Portal da Química. Éster. Disponível em: <<https://bit.ly/2FL06xs>>. Acesso em: 08 dez 2019.

SALOMÃO, P. U. **Estudo da transesterificação etílica do óleo de soja por catálise enzimática para produção de biodiesel**. 2019. Iniciação Científica – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2019.

TACIN, M. V. **Cultivo submerso de *Aspergillus* empregando óleos vegetais visando a síntese de lipases para aplicação industrial**. 2018. 140 f. Tese (Pós-graduação em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2018.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Learn about biodiesel**. Disponível em: <<https://bit.ly/2FK2AJi>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

YUSUF, N. N. A. N., KAMARUDIN, S. K., YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v.52, n.7, p.2741-2751, 2011.

ZHENG, S. et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v.30, n.3, p.267–272, 2006.