

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dian Celante

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM CARBONATO  
DE DIMETILA CATALISADA POR METÓXIDO DE POTÁSSIO**

Santa Maria, RS, Brasil  
2017

**Dian Celante**

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM CARBONATO  
DE DIMETILA CATALISADA POR METÓXIDO DE POTÁSSIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Fernanda de Castilhos

Santa Maria, RS  
2017

Celante, Dian

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM CARBONATO DE  
DIMETILA CATALISADA POR METÓXIDO DE POTÁSSIO / Dian

Celante.- 2017.

64 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Coorientador: Cezar Augusto Bizzi

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2017

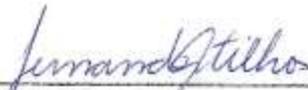
1. Biodiesel 2. Carbonato de dimetila 3. metóxido de  
potássio 4. transesterificação I. de Castilhos, Fernanda  
II. Augusto Bizzi, Cezar III. Título.

Dian Celante

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM CARBONATO  
DE DIMETILA CATALISADA POR METÓXIDO DE POTÁSSIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Aprovado em 04 de Agosto de 2017:



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)  
(Presidente/Orientadora)



Cezar Augusto Bizz, Dr. (UFSM)  
(Coorientador)



Carlos Itsuo Yamamoto, Dr. (UFPR) - Videoconferência



Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS  
2017

## RESUMO

# TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM CARBONATO DE DIMETILA CATALISADA POR METÓXIDO DE POTÁSSIO

AUTOR: Dian Celante  
ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos  
COORIENTADOR: Cezar Augusto Bizzi

A produção mundial de biodiesel vem crescendo a cada ano devido principalmente a políticas governamentais que obrigam o seu consumo. Porém, o alto custo do biodiesel ainda faz dele pouco competitivo frente ao petrodiesel, e uma das causas é a rota química atualmente empregada para sua produção, que gera glicerol como coproduto. Em decorrência disso, rotas químicas alternativas vêm surgindo, como a transesterificação com carbonato de dimetila usando catalisadores básicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a reação de transesterificação do óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio para obtenção de biodiesel. Um processo de recristalização do catalisador foi desenvolvido na presença de metanol. Variáveis de reação como tempo, temperatura, razão molar de reagentes e concentração de catalisador foram avaliadas. A melhor condição encontrada foi 80 °C, razão molar de carbonato de dimetila para óleo de 6:1, 2% em massa de catalisador em relação ao óleo e 15 minutos de reação, com mais de 99% de conversão de triglicerídeos. Também foi investigada a influência do metanol no meio reacional. Foi conduzida uma comparação de reações catalisadas com o catalisador recristalizado e não recristalizado, o que resultou em maiores conversões com catalisador recristalizado. A quantificação de potássio na fase biodiesel também foi realizada, indicando ser necessária uma etapa de lavagem no biodiesel para retirada de catalisador. O processo de recristalização se mostrou eficiente e elevou a taxa de reação, consumindo completamente o óleo de soja em pouco tempo.

**Palavras-chave:** Biodiesel; carbonato de dimetila; metóxido de potássio, transesterificação.

**ABSTRACT****TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL AND DIMETHYL CARBONATE  
CATALYZED BY POTASSIUM METHOXIDE**

AUTHOR: Dian Celante

ADVISOR: Fernanda de Castilhos

CO-ADVIDOR: Cezar Augusto Bizzi

World biodiesel production is growing up every year mainly due to government policies that require its consumption. However, biodiesel self-cost still makes it uncompetitive compared to petrodiesel, and one of the reasons is the chemical route currently used for its production, which generates glycerol as a co-product. As a result, alternative chemical routes have emerged, such as transesterification with dimethyl carbonate using alkaline catalysts. Therefore, the aim of this work was to evaluate the transesterification reaction of soybean oil with dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide to produce biodiesel. A recrystallization process of the catalyst was developed in the presence of methanol. Reaction variables were evaluated as time, temperature, reagent molar ratio and catalyst concentration. The best condition was 80 °C, 6: 1 dimethyl carbonate to oil molar ratio and 2wt% of catalyst relative to oil for 15 minutes of reaction with a triglycerides conversion higher than 99%. Methanol influence on the reaction medium was also investigated. Besides, the comparison between catalyzed reactions with the recrystallized and non-recrystallized catalyst was performed, resulting in higher conversions for recrystallized catalyst. Potassium quantification in the biodiesel phase was also carried out, indicating that a washing step in the biodiesel was necessary to remove the catalyst. Recrystallization process showed to be efficient and increased the reaction rate, consuming all soybean oil in a short time.

**Keywords:** Biodiesel; dimethyl carbonate; potassium metoxide; transesterification.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Produção anual de biodiesel no Brasil .....	16
Figura 2 - Produção, demanda compulsória e capacidade nominal acumulada de biodiesel no Brasil.....	17
Figura 3 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil anualmente.....	23
Figura 4 – A) Etapas reversíveis presentes na transesterificação de um triglicerídeo. B) Reação global de transesterificação. ....	25
Figura 5 - Mecanismos de reação de transesterificação com catalisador homogênea. (a) Básico, (b) Ácido. ....	27
Figura 6 - Reação de esterificação de um FFA na presença de metanol e catalisador ácido. ....	27
Figura 7 - Reação de hidrólise de FAME em presença de água. ....	28
Figura 8 - Reação de saponificação entre um FFA e catalisador básico. ....	28
Figura 9 - Produção mundial anual de glicerina e seu preço de mercado. ....	30
Figura 10 - Diferentes comportamentos reativos do carbonato de dimetila.....	32
Figura 11 - Rota química de produção de DMC via carbonilação oxidativa do metanol. ..	32
Figura 12 - Rota química de produção direta de DMC utilizando CO <sub>2</sub> e metanol. ....	33
Figura 13 - (A) Produção do FAGC através da reação de TG com DMC. (B) Produção de GDC através da reação de FAGC com DMC. ....	34
Figura 14 - Método de quantificação indireta de FAGC e GDC. ....	36
Figura 15 - Decomposição do GDC em presença de água produzindo GC. ....	37
Figura 16 - Mecanismo reacional da transesterificação de um TG com DMC produzindo FAGC e FAME. ....	38

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Especificações do biodiesel (B100) no Brasil e seus métodos normalizados. ...	18
Tabela 2 - Diferenças físico-químicas do biodiesel puro do diesel de petróleo. ....	19
Tabela 3 - Comparação de reações de transesterificação usando diferentes tipos de catalisadores.....	26
Tabela 4 - Propriedades físicas do carbonato de dimetila. ....	31

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> .
BFR	Balão de fundo redondo de vidro.
CaO	Óxido de Cálcio.
CEN	Comitê Europeu para Padronizações, do inglês <i>European Committee for Standardization</i> .
DG	Diglicerídeo.
DMC	Carbonato de dimetila, do inglês <i>Dimethyl Carbonate</i> .
EUA	Estados Unidos da América.
FAGC	Monoéster graxo de glicerol carbonato, do inglês <i>Fatty Acid Glycerol Carbonate</i> .
FAME	Éster metílico de ácido graxo, do inglês <i>Fatty Acid Methyl Ester</i> .
FFA	Ácido graxo livre, do inglês <i>Free Fatty Acid</i> .
GC	Glicerol Carbonato.
GDC	Glicerol Dicarbonato.
GL	Glicerol.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido Fosfórico.
HCl	Ácido Clorídrico.
ISO	Organização Internacional para Padronização, do inglês <i>International Organization for Standardization</i> .
KOCH <sub>3</sub>	Metóxido de Potássio
KOH	Hidróxido de potássio.
MG	Monoglicerídeo.
NaOCH <sub>3</sub>	Metóxido de Sódio.
NaOH	Hidróxido de Sódio.
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.4]dec-5-ene.
TG	Triglicerídeo.
ZnO	Óxido de Zinco.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1 – OBJETIVO.....	13
1.1.1 - Objetivos específicos.....	13
1.1 - ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	14
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1 – BIODIESEL.....	15
2.1.1 - Especificações.....	17
2.3 – O BIODIESEL E O DIESEL DE PETRÓLEO.....	19
2.4 – O PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	21
2.4.1 - Matérias-primas utilizadas.....	22
2.5 – A TRANSESTERIFICAÇÃO.....	24
2.5.1 - Coprodução de glicerina e seu impacto na indústria de biodiesel.....	29
2.6 – A TRANSESTERIFICAÇÃO COM CARBONATO DE DIMETILA.....	30
2.6.1 - O carbonato de dimetila.....	31
2.6.2 - Produção de biodiesel usando carbonato de dimetila.....	33
<b>3 - ARTIGO.....</b>	<b>41</b>
<b>4 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
4.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
<b>5 - REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>
<b>6 – MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>	<b>66</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

As emissões antropogênicas de gases do efeito estufa estão trazendo consequências para o clima mundial. No mundo, estima-se que 14% das emissões de gases do efeito estufa são provenientes do transporte (WEC, 2016), que utiliza combustíveis fósseis como principal meio de obtenção energética.

Devido aos problemas ambientais pela utilização de combustíveis fósseis em motores de combustão interna, a busca por uma fonte de energia renovável é necessária. O biodiesel se destaca por ser a opção mais tangível no momento. Isso porque se pode utilizar o biodiesel nos mesmos motores que funcionam com petrodiesel sem a necessidade (ou de poucas) de alterações nos aspectos técnicos do motor.

A transesterificação de gorduras com metanol é a rota química mais empregada atualmente para obtenção de biodiesel. Como fonte de gordura, os óleos vegetais se destacam como sendo os de maior abundância e menor custo, e por isso são atualmente os mais empregados. No Brasil, o óleo de soja é o mais utilizado pela sua disponibilidade, já que o país é um dos maiores produtores de soja do mundo (ANP, 2016).

A matéria-prima oleosa é responsável por aproximadamente 75% do custo do biodiesel (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). Porém, a coprodução de glicerina no processo de transesterificação com álcoois é um fator que ajuda o biodiesel a perder competitividade frente ao petrodiesel, já que a glicerina é normalmente comercializada, e o aumento da oferta tem derrubado o seu valor de mercado impactando nos lucros da indústria de biodiesel.

Rotas químicas alternativas vêm sendo pesquisadas com finalidade de se produzir biodiesel sem a coprodução de glicerina. Neste cenário, a transesterificação de óleos com carbonato de dimetila vem ganhando destaque. O carbonato de dimetila é um reagente verde, atóxico, tem odor parecido ao do metanol mas não possui efeitos irritantes ou mutagênicos tanto em contato como por inalação, o que o torna seguro para manusear em ambientes industriais sem precauções especiais (ARICÒ; TUNDO, 2010).

Na transesterificação de triglicerídeos com carbonato de dimetila, são produzidos os ésteres metílicos de ácido graxo, que são propriamente o biodiesel, além de coprodutos diferentes do glicerol. Estes coprodutos podem ser os monoésteres graxos de glicerol carbonato, que são solúveis na fase biodiesel, ou o glicerol dicarbonato, que se separa da fase biodiesel. A proporção de produção de cada coproduto depende do grau de avanço da reação.

Devido aos monoésteres graxos de glicerol carbonato serem solúveis na fase biodiesel, são compostos constituintes do biodiesel. Sua presença no biodiesel não altera substancialmente as propriedades físico-químicas do combustível, o que faz o rendimento global da produção de biodiesel aumentar por produzir maior quantidade de combustível por óleo alimentado (FABBRI et al., 2007). Já o glicerol dicarbonato pode ser produzido mas naturalmente se separa da fase biodiesel, portanto pode ser recuperado e comercializado. Porém, por se tratar de um composto ainda pouco explorado, seu mercado é muito limitado. No entanto, futuramente a sua venda poderá fornecer grandes recursos para a indústria do biodiesel.

Assim como na transesterificação com metanol, a transesterificação com carbonato de dimetila é catalisada preferencialmente por catalisadores básicos. Uma grande diferença entre estas duas rotas químicas é que os catalisadores básicos mais empregados na transesterificação com metanol não são solúveis no carbonato de dimetila. Hidróxido e metóxido de potássio e sódio, por exemplo, promovem uma catalise homogênea no metanol e heterogênea no carbonato de dimetila.

Por reagir via catálise heterogênea, a reação torna-se mais lenta. Para contornar isso, processos de redução do tamanho da partícula são uma alternativa para aumentar a taxa de reação. Outra alternativa é a adição de um co-solvente que solubilize o catalisador ao mesmo tempo que é solúvel no carbonato de dimetila, tornando a reação homogênea.

Neste contexto, este trabalho propõe um processo de recristalização somado a uma adição de co-solvente para aumentar a velocidade de reação para uma transesterificação de óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio.

## 1.1 – OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é investigar a reação de transesterificação do óleo de soja e carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio preparado por um processo de recristalização.

### 1.1.1 - Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo de soja comercial determinando seu perfil de ácidos graxos, acidez, quantidade de água e matéria esterificável;

- Avaliar a eficiência do processo de recristalização do metóxido de potássio com metanol para a reação de transesterificação;
- Avaliar condições reacionais mais favoráveis para conversão de triglicerídeos variando tempo, temperatura, razão molar de carbonato de dimetila para óleo e concentração de catalisador;
- Investigar a influência do metanol no meio reacional;
- Quantificar a concentração de potássio na fase biodiesel da melhor condição reacional encontrada.

### 1.1 - ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos.

No Capítulo 1 é realizada uma introdução sobre o tema da dissertação bem como os objetivos gerais e específicos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos do assunto da dissertação. É feita uma abordagem resumida sobre o biodiesel seguida pela comparação entre o biodiesel e o petrodiesel. A seguir, uma explanação sobre o principal método de produção de biodiesel atualmente empregado. Então, considerações sobre o processo de transesterificação com carbonato de dimetila são apresentadas e revisadas com os principais trabalhos na literatura sobre o assunto.

O Capítulo 3 refere-se ao artigo intitulado “Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide”, submetido à revista *Fuel*. Este artigo trata da avaliação da reação de transesterificação do óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio preparado por processo de recristalização.

O Capítulo 4 é destinado às considerações finais do trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros.

O Capítulo 5 lista todas as referências utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Para o Capítulo 3, as referências utilizadas estão apresentadas dentro do capítulo no formato padrão da revista do artigo.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

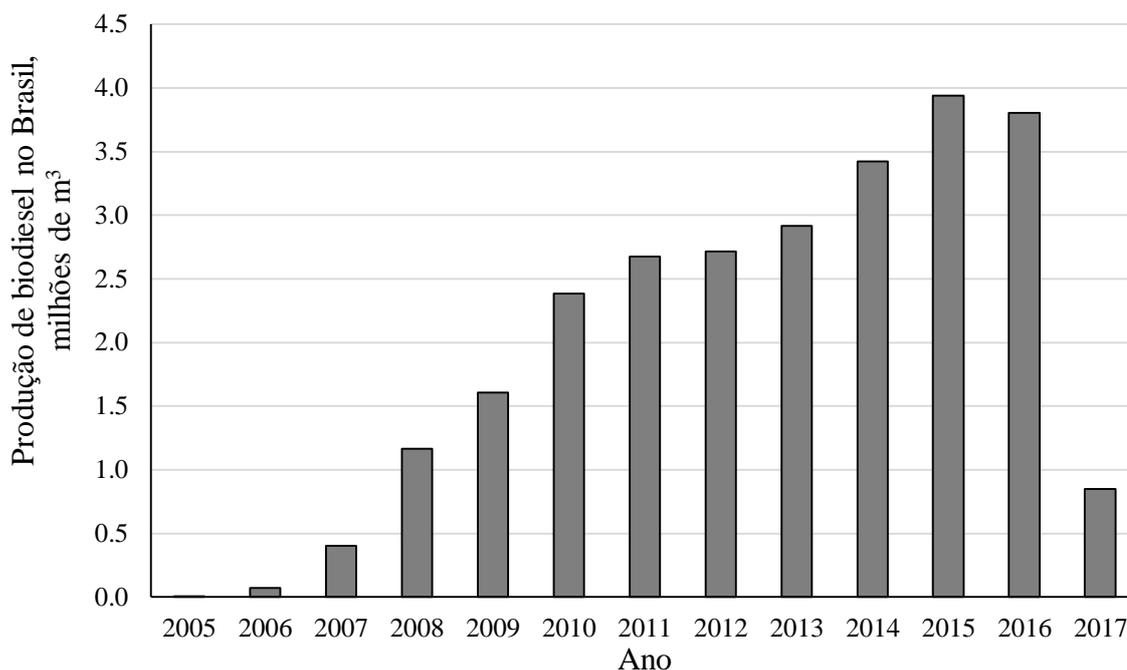
### 2.1 – BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível líquido biodegradável e não tóxico, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Tecnicamente, é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de glicerídeos e tem sido utilizado em substituição ao diesel derivado de petróleo, ou petrodiesel, nos motores de ignição por compressão (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

Desde a criação do motor de ignição por compressão por Rudolf Diesel em 1893, se imaginou que óleo vegetal puro poderia alimentar o motor quando em regiões remotas não haveria outro combustível disponível (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). O desenvolvimento de motores alimentados por óleos vegetais foi prejudicado quando o petrodiesel se espalhou pelo mundo como um combustível líquido de baixo custo. Mesmo não abandonando a ideia de utilizar óleos em motores, a concepção foi perdendo força devido ao reconhecimento de que a alta viscosidade de óleos vegetais era um problema que impedia o avanço da tecnologia. Foi em 1937 que George Chavanne patenteou um procedimento que reduzia a viscosidade de óleos pela quebra das moléculas de glicerídeos através de uma alcoólise ou transesterificação, o combustível líquido produzido por este processo ganhou o nome de biodiesel. O brasileiro Expedito Parente foi pioneiro quando criou o primeiro processo industrial que produzia biodiesel em 1977. No mundo, escalas industriais de produção começaram a aparecer a partir de 1989 na Áustria e 1996 nos EUA (GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

No Brasil, os primeiros programas governamentais na área de biocombustíveis foram o PROÁLCOOL em 1975, que abrangia a utilização do etanol e o PROÓLEO, que abrangia a utilização de biodiesel. O PROÓLEO foi criado em 1980 como uma resposta ao embargo do petróleo feito pela OPEC em meados de 1973, mas teve seu programa cessado pela queda dos preços do petróleo. Na sequência, como um mecanismo de incentivo, criou-se o PROBIODIESEL em 2002 e o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2005. Este último estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, introduzindo oficialmente o biodiesel na matriz energética brasileira (DE OLIVEIRA; COELHO, 2016). A Figura 1 mostra o crescimento da produção brasileira deste combustível nos últimos anos, e se vê claramente o impacto que o PNPB teve na indústria de biodiesel a partir de 2005.

Figura 1 - Produção anual de biodiesel no Brasil

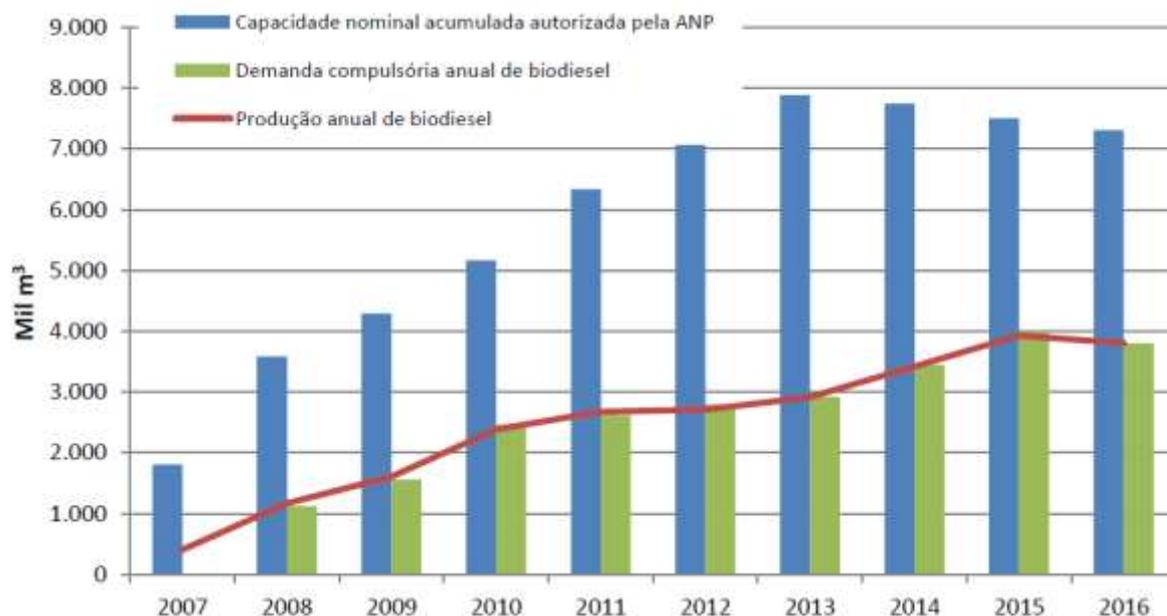


Fonte: Retirado em 28/04/2017 e adaptado de <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>

Segundo informações contidas no sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a partir de 2008, a mistura de biodiesel puro ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de biodiesel puro ao óleo diesel foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%, entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% e entre janeiro de 2010 e junho de 2014 foi de 5%. Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e a partir de novembro de 2014 passou a ser de 7%, em volume. Em março de 2017, passou obrigatoriamente para 8%. A previsão segundo a Lei nº 13.263, de 23/03/2016, é que em março de 2018 o percentual passe para 9% e em março de 2019 para 10%.

Fica evidente a partir destes dados que a produção de biodiesel está intimamente ligada às políticas governamentais, o que pode ser confirmado pela Figura 2, a qual apresenta a produção, demanda compulsória e capacidade nominal acumulada de biodiesel no Brasil. A demanda compulsória, aquela que é devida à obrigatoriedade, é quem dita as regras da oferta. A capacidade nominal de produção é muito maior que a quantidade produzida, e não se produz além da demanda compulsória essencialmente devido à falta de competitividade nos preços do biodiesel comparado ao petrodiesel.

Figura 2 - Produção, demanda compulsória e capacidade nominal acumulada de biodiesel no Brasil.



Fonte: Boletim mensal do Biodiesel (Fevereiro) – ANP, 2017.

### 2.1.1 - Especificações

No Brasil, a ANP é o órgão regulador do mercado de biodiesel e do biodiesel. Ela é responsável por estabelecer os padrões necessários garantindo a qualidade e o abastecimento do produto. As especificações são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015, mediante o emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *European Committee for Standardization* (CEN), conforme a Tabela 1.

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções. No primeiro caso é denominado B100, já a mistura em proporções volumétricas de óleo diesel e biodiesel é denominada BXX, sendo XX a porcentagem volumétrica de biodiesel adicionada ao diesel.

Tabela 1 - Especificações do biodiesel (B100) no Brasil e seus métodos normalizados.

CARACTERÍSTICA	UNID-ADE	LIMITE	ABNT NBR	MÉTODO ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662*
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103*
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO20846 EN ISO20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108* EN 14109* EN 14538*
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538*
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN14107* EN 16294*
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (Exceto SP, MG, MS, GO, DF, MT, ES, RJ, PR, SC, RS)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908*	6584*	EN 14105* EN 14106*
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908*	6584*	EN 14105*
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110*
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111*
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112* EN 15751*

Nota: \*Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

Fonte: Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015.

### 2.3 – O BIODIESEL E O DIESEL DE PETRÓLEO

O petrodiesel é um combustível líquido derivado do petróleo. Obtém-se através da destilação fracionada na faixa de 150 a 400 °C e é composto por hidrocarbonetos com cadeia de 10 a 40 carbonos, sendo que destes cerca de 75% são saturados (n-parafinas e iso-parafinas) e 25% insaturados (naftalenos, olefinas e aromáticos) (DXIB, 2007).

O biodiesel não possui uma gama de componentes tão grande como o petrodiesel, na maioria dos casos é composto por cinco componentes majoritários. Como exemplo, o combustível feito a partir do óleo de soja possui ésteres metílicos dos ácidos palmítico (10%), esteárico (3%), oleico (26%), linoleico (53%) e linolênico (5%). Essa distribuição de ésteres tem cadeias carbônicas de 17 a 19 carbonos, sendo na maioria (85%) insaturados.

A diferença entre a composição química do petrodiesel e do biodiesel é só uma das várias que existem entre esses dois combustíveis líquidos. Outras diferenças nas propriedades físico-químicas então listadas comparativamente na Tabela 2.

Tabela 2 - Diferenças físico-químicas do biodiesel puro do diesel de petróleo.

<b>Propriedade</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Diesel</b>
Cinzas (m%)	0,002 - 0,036	0,006 - 0,010
Enxofre (m%)	0,006 - 0,020	0,020 - 0,050
Nitrogênio (m%)	0,002 - 0,007	0,0001 - 0,003
Aromáticos (v%)	0	8 - 38
Índice de Iodo	60 - 129	0 - 38
Calor de combustão (MJ/kg)	34,4 - 45,2	42,0 - 45,9
Ponto de Fulgor (°C)	140 - 240	40 - 98
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	2,5 - 15,0	2,5 - 5,7
Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	852 - 922	838 - 872
Ponto de Névoa (°C)	-5 a 26	-17 a -8
Ponto de Entupimento (°C)	-28 a 18	-36 a -30
Número de Cetano	37,6 - 76,7	45 - 55

Fonte: Adaptado de Sajjadi, Raman e Arandiyan (2016), e Yusuf, Kamarudin e Yaakub (2011).

Em análise às diferenças entre eles, pode-se citar como principais vantagens do biodiesel frente ao petrodiesel:

- Pode ser produzido por culturas locais renováveis o que exclui a dependência de produtores a poucas fontes de matéria-prima;

- Possui maior Ponto de Fulgor frente ao petrodiesel o que o torna menos perigoso no transporte e manuseio;
- É biodegradável. Mais do que 98% de biodiesel é biodegradado em 21 dias frente a 60% do petrodiesel (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011);
- Em sua composição, o biodiesel contém muito pouco enxofre. Além disso, cerca de 11% do biodiesel é composto por oxigênio. Devido a isso, as emissões da queima do biodiesel puro produzem níveis muito mais baixos de óxidos de enxofre, reduzem em mais de 90% os hidrocarbonetos não-oxidados e reduzem de 75 a 90% a emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011);
- O Biodiesel possui boas propriedades lubrificantes comparado ao petrodiesel, o que reduz o desgaste do motor e injetores;
- O Número de Cetano é muito utilizado como indicativo do desempenho de um combustível em motores de combustão por compressão. Dentro dos limites da legislação, quanto maior o valor, melhor o desempenho. Para o biodiesel, este valor é geralmente maior do que o petrodiesel, porém ele é muito dependente da fonte de gordura utilizada como matéria-prima, já que quanto maior a cadeia carbônica e o grau de saturação dos ésteres, maior o Número de Cetano.

Por outro lado, podemos também citar as principais desvantagens do biodiesel frente ao petrodiesel:

- Geralmente as propriedades a baixa temperatura do biodiesel são piores do que o petrodiesel. Esta característica do biodiesel gera grandes problemas em regiões de clima frio, já que causa entupimentos, cria depósitos e prejudica o funcionamento dos injetores e de partida a frio;
- A energia de combustão do biodiesel é em torno de 10% menor em base mássica. Mas como os motores funcionam com injeções volumétricas e a densidade do biodiesel é maior do que a do petrodiesel, esta diferença cai para aproximadamente 5% na prática (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016);
- O biodiesel possui viscosidade superior ao do petrodiesel o que prejudica a eficiência de injetores. Eventuais ajustes nesse componente dos motores necessitam ser feitos.
- Em geral, o biodiesel possui corrosividade ao cobre maior do que o petrodiesel aumentando o desgaste de motores. Além disso, tem capacidade de incorporar água em maior quantidade do que o petrodiesel, aumentando a possibilidade de

crescimento biológico e consequente degradação com o tempo quando mal armazenado (LEUNG; WU; LEUNG, 2010);

- A estabilidade do biodiesel frente a oxidação é menor. Isso é devido ao elevado grau de insaturação dos ésteres que em contato com oxigênio se degradam. O armazenamento de biodiesel puro é sempre feito com a adição de um antioxidante.
- O custo de produção do biodiesel é muito superior ao do petrodiesel, em torno de 1,5 a 2 vezes. Muito isso se deve à matéria-prima utilizada na produção, já que hoje os óleos vegetais comestíveis correspondem a 95% da escolha. Calcula-se que aproximadamente 75% do custo total da produção do biodiesel é devido à matéria-prima oleosa (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). Mas em um futuro, com o esgotamento das reservas de petróleo, este cenário pode se inverter.
- Apesar da redução drástica da emissão de óxidos de enxofre na combustão, o biodiesel emite quantidades maiores de óxidos de nitrogênio comparado ao petrodiesel.

#### 2.4 – O PROCESSO DE PRODUÇÃO

O processo de produção de biocombustíveis semelhantes ao diesel de petróleo baseados em óleos vegetais tem a finalidade de reduzir a viscosidade desses óleos para níveis em que se assemelha ao do petrodiesel. Dessa forma, a utilização deles em motores de combustão por compressão se torna possível fazendo poucos ou nenhum ajuste.

Existem diversos meios de reduzir a viscosidade de óleos para a utilização como combustível em motores diesel, os mais conhecidos serão resumidamente explicados:

- Mistura direta de óleos com petrodiesel: O uso direto de óleos ou em misturas com o diesel de petróleo sempre foi considerado insatisfatório e impraticável. A alta viscosidade, presença de ácidos graxos livres, formação de gomas devido à oxidação, polimerização durante estocagem e combustão, depósitos de carbono e espessamento do óleo lubrificante são problemas presentes neste método (MA; HANNA, 1999);
- Micro-emulsões: Uma micro-emulsão pode ser formada com um éster dispersado em óleo vegetal na presença de um dispersante, ou de um álcool dispersado em óleo vegetal na presença de um surfactante. Estas micro-emulsões, também chamadas de combustíveis híbridos, podem ser utilizadas diretamente em motores ou na mistura

com petrodiesel. Porém, problemas na formação de depósitos de carbono na injeção e depósitos pesados na exaustão limitam a utilização deste método (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011);

- Pirólise de óleos vegetais: O craqueamento térmico de óleos acontece por aquecimento com ou sem a presença de um catalisador e na ausência de oxigênio. Nada mais é que quebrar as longas cadeias carbônicas dos triglicerídeos em compostos de menor peso molecular. Este método produz um combustível líquido composto por milhares de diferentes tipos de moléculas, porém devido às características intrínsecas do método, o combustível formado é ausente de conteúdo oxigenado e, conseqüentemente, sem os benefícios ambientais de se ter tal componente incorporado. Ao final, alguns processos produzem um combustível mais parecido com gasolina do que com diesel (ABBASZAADEH et al., 2012);
- Transesterificação: É o método mais empregado atualmente e o único que de fato produz o biodiesel como hoje é conhecido. Reduz a viscosidade de óleos através da quebra das longas cadeias de triglicerídeos pela reação com um álcool de cadeia curta. A reação resulta em moléculas menores de ésteres, que são propriamente o biodiesel, e glicerol como coproduto. Este método será melhor explicado na seqüência do trabalho.

#### **2.4.1 - Matérias-primas utilizadas**

O biodiesel é produzido através de materiais graxos, podendo ser proveniente de óleos vegetais, gorduras animais, lipídeos de algas ou qualquer graxa residuária de origem orgânica. Mais de 400 tipos de matérias-primas já foram identificadas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel (SHAHID; JAMAL, 2011). Essas matérias-primas podem ser divididas conforme demonstrado a seguir:

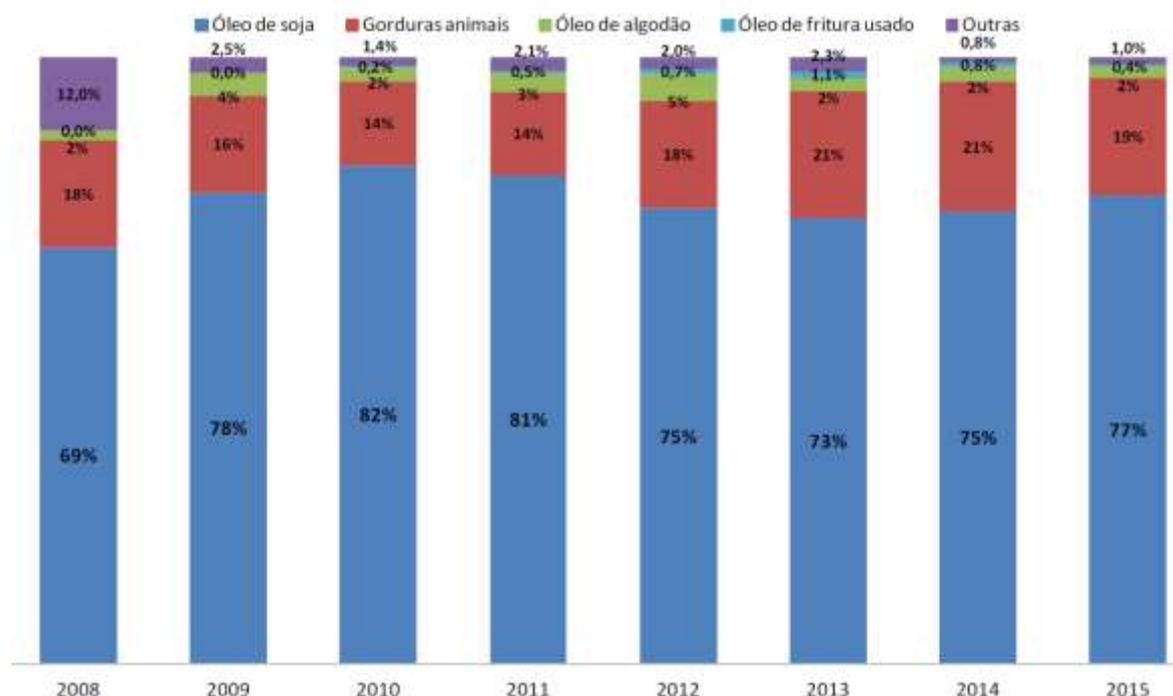
- Óleos vegetais
  - Comestíveis: girassol, canola, farelo de arroz, soja, coco, milho, palma, oliva, semente de gergelim, amendoim, papoula, cártamo, etc.
  - Não-comestíveis: jatropa, colza, karanja, nim, jojoba, semente de algodão, linhaça, macaúba, semente de seringueira, etc.
- Gorduras animais: sebo, graxa, gordura de galinha, óleo de peixes, etc.
- Óleos reciclados, usados ou de fritura.

- Algas.

Normalmente, os óleos vegetais são os mais utilizados por questões de abundância. Além disso, óleos estão naturalmente mais próximos das características físicas do biodiesel, já que são líquidos à temperatura ambiente. As gorduras de origem animal são provenientes, normalmente, das sobras em abatedouros e são naturalmente sólidas, devido também à falta de oferta em abundância, são rotineiramente misturadas com óleos virgens nos processos industriais. Os óleos residuários e de frituras têm grande apelo ambiental na sua utilização e são obtidos de centros urbanos nas cozinhas residenciais e de restaurantes, também são na sua maioria misturados com óleos virgens nos processos industriais. Em geral, nos processos produtivos na obtenção do biodiesel, sempre se tem como matéria-prima base um óleo vegetal virgem com a adição de gorduras animais e óleos residuários para complemento.

No Brasil o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel, seguido por gorduras de animais. Isto se deve ao fato de que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja (Embrapa, 2017), o que facilita o acesso dos produtores de biodiesel a essa fonte de gordura. Essa tendência pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil anualmente



Fonte: Panorama do abastecimento de combustíveis 2016, ANP.

Já são reconhecidos mais de 350 cultivos de plantas no mundo como fonte potencial de produção de biodiesel. Como cerca de 75% do custo total de produção do biodiesel é

devido à matéria-prima graxa, é de fundamental importância a escolha da fonte fornecedora. Atualmente, mais de 95% do biodiesel mundial é oriundo de fontes vegetais de óleos comestíveis (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016). Toda esta quantidade de óleo comestível sendo usado como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel traz consigo uma grande questão que é a concorrência de preços e terras cultiváveis entre óleos para produção de biodiesel e óleos para alimentação humana.

Com a crise do petróleo em 1970, que culminou no surgimento no Brasil do PROÁLCOOL em 1975, cultivar cana-de-açúcar se tornou mais rentável que o restante das culturas, as quais naturalmente eram voltadas para a produção de alimentos. Assim, muitos agricultores deixaram de produzir alimentos para produzir a matéria-prima do etanol, que no Brasil era a cana-de-açúcar, e o milho nos Estados Unidos (EUA). Essa mudança elevou os preços das culturas que deixaram de serem produzidas, como a soja no Brasil e o trigo nos EUA (RATHMANN; SZKLO; SCHAEFFER, 2010). Já por volta de 1980, os preços do petróleo voltaram a patamares que faziam os combustíveis fósseis mais baratos frente aos biocombustíveis, isso levou a uma retomada de culturas destinadas a produção de alimentos, pois produzir matéria-prima para o setor energético já não era tão mais rentável. Foi então que nos anos 1990, principalmente com a ECO-92, surgiu um movimento global, presente até hoje, com o objetivo de reduzir a emissão de gases do efeito estufa, reacendendo a pesquisa acadêmica na área de energias renováveis.

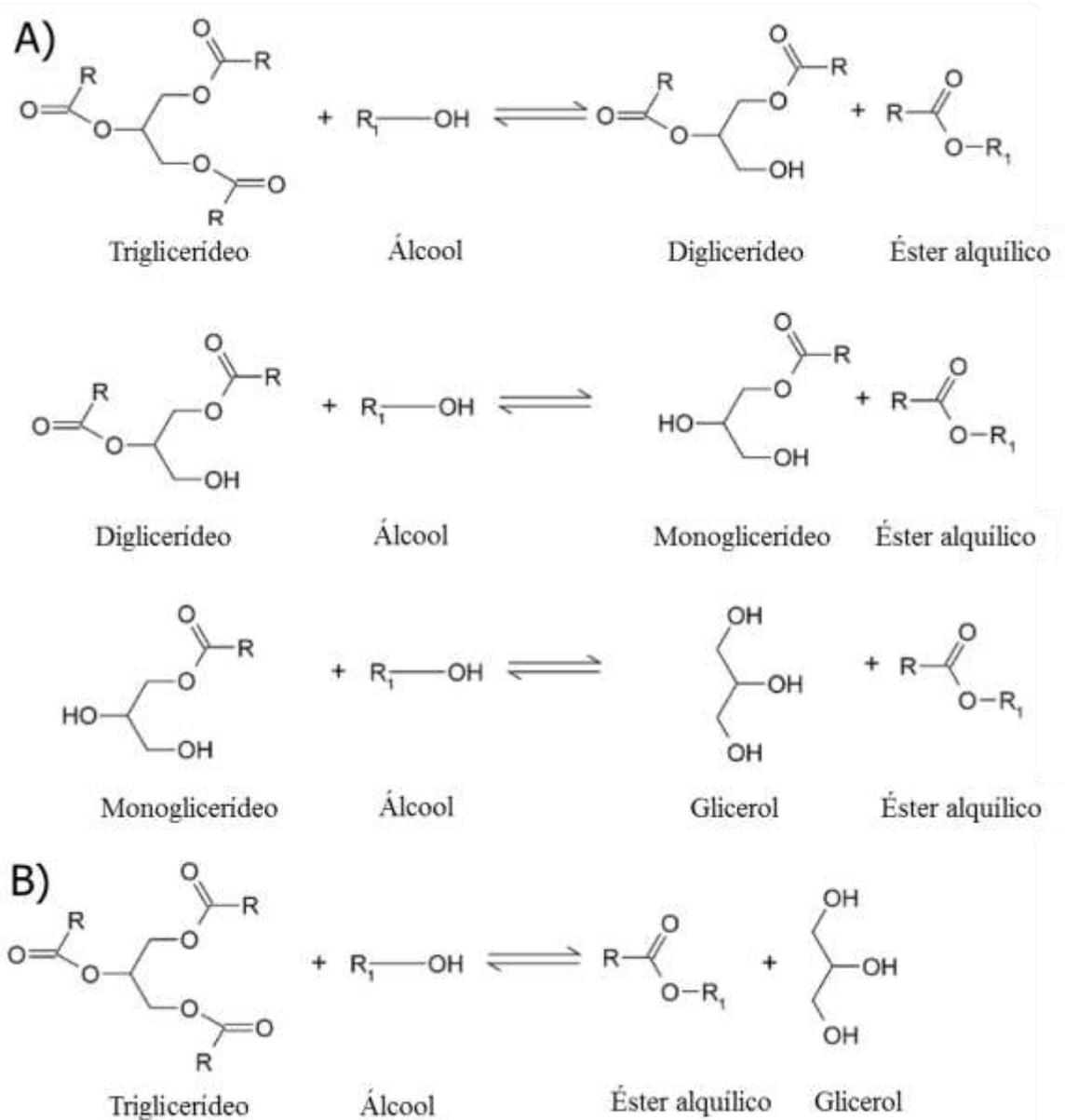
Com um crescimento vertiginoso dos incentivos estatais para a produção de biocombustíveis, cultivar a matéria-prima para biodiesel voltou a ser rentável, criando novamente essa dinâmica de culturas. Porém, agora não se restringindo mais ao Brasil e os EUA, e sim a uma escala global. Dentro da literatura científica, essa dinâmica de culturas é muito discutida tendo divergências entre autores sobre o verdadeiro impacto que isso trará para os preços dos alimentos.

## 2.5 – A TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação ou alcoólise é uma reação química em etapas reversíveis através um glicerídeo de ácido graxo ou triglicerídeos (TGs) e um álcool, usualmente, metanol em presença de um catalisador básico. Conforme a reação vai progredindo, vai sendo produzido uma molécula de éster metílico de ácido graxo (FAME) e um intermediário, que dependendo do grau de avanço da reação pode ser um diglicerídeo (DG) ou um monoglicerídeo (MG). As etapas reacionais podem ser visualizadas na Figura 4 B. Ao se completar a reação, cada

molécula de TG gera três moléculas de FAME e uma molécula de glicerol (GL). A reação global é apresentada na Figura 4 A.

Figura 4 – A) Etapas reversíveis presentes na transesterificação de um triglicerídeo. B) Reação global de transesterificação.



Fonte: Retirado e adaptado de Lourinho e Brito (2014).

Diversos tipos de catalisadores podem ser empregados na transesterificação: ácidos e básicos homogêneos, ácidos e básicos heterogêneos e enzimas. Os ácidos homogêneos mais empregados são  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Os básicos homogêneos mais utilizados são o

NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> e KOCH<sub>3</sub>. Como destaque nos heterogêneos ácidos tem-se as resinas catiônicas, zeólitas, aluminas e seus derivados. Catalisadores básicos heterogêneos são, por exemplo, o CaO, ZnO, hidrotalcitas e derivados. As lipases são as mais empregadas em transesterificações guiadas por catálise enzimática (ABBASZAADEH et al., 2012).

De uma forma geral, pode-se descrever as diferenças entre reações homogêneas, heterogêneas e enzimáticas conforme destacado na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação de reações de transesterificação usando diferentes tipos de catalisadores

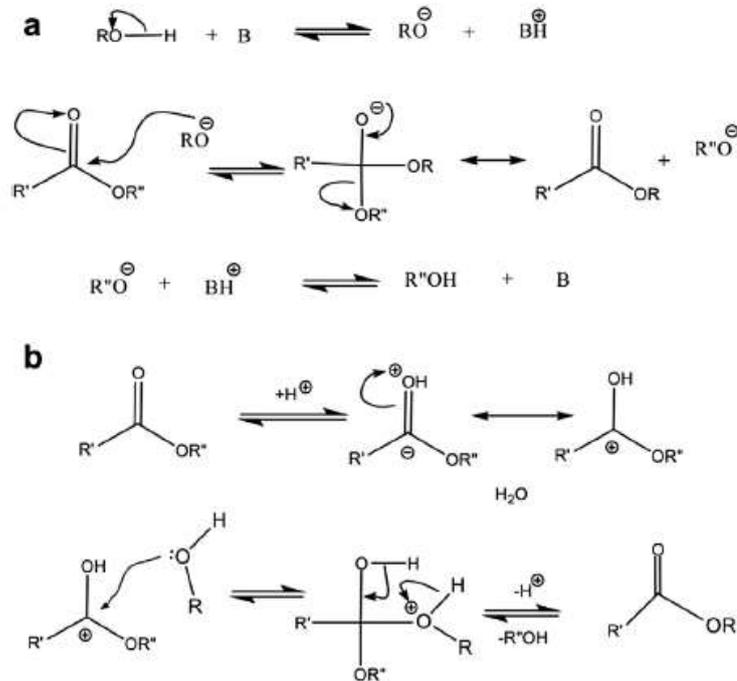
Variável	Catálise homogênea	Catálise heterogênea	Catálise enzimática
Taxa de reação e rendimento em FAME	Rápida e altas conversões	Lenta e Moderadas conversões	Lenta e altas conversões
Processo de purificação	Difícil	Fácil	Fácil
Metodologia	Uso limitado em operações contínuas	Operações contínuas possíveis	Operações contínuas possíveis
Presença de ácidos graxos livres e água	Muito sensível	Pouco sensível	Sem influência
Reusabilidade do catalisador	Impossível	Possível	Possível
Custo	Baixo	Potencialmente baixo	Relativamente alto

Fonte: Retirado e adaptado de Lourinho e Brito (2014).

Transesterificação na ausência de catalisadores também são possíveis quando em condições reacionais de metanol supercrítico. Em geral, estes processos possuem altas taxas de reação sem geração resíduos e, por isso, as etapas de separação e purificação da glicerina são facilitadas. As desvantagens são as altas temperatura e pressão necessárias para atingir o estado supercrítico obrigando, assim, o uso de equipamentos de alto custo (LEE; SAKA, 2010).

Em reações homogêneas catalisadas por ácidos, primeiro acontece a protonação do grupo carbonila do TG seguido do ataque nucleofílico do álcool ao carbono protonado. Nas reações catalisadas por bases, acontece primeiro a criação de um alcóxido, sendo este nucleófilo forte o suficiente para atacar diretamente o carbono da carbonila dos TGs. Em ambas rotas, o produto (FAME) é formado a partir da quebra de um intermediário tetraédrico instável, seguido pela recuperação do catalisador via transferência de próton. Os mecanismos de catálise básica e ácida podem ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de reação de transesterificação com catalisador homogênea. (a) Básico, (b) Ácido.

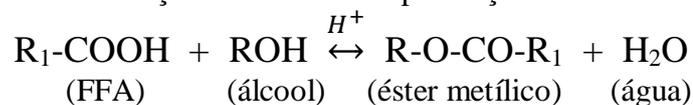


Fonte: Retirado de Aransiola et al. (2013).

Os mecanismos de reação para transesterificação na presença de catalisadores heterogêneos possuem similaridades aos homogêneos (ARANSIOLA et al., 2013). A diferença está no fato de que os componentes necessitam ser adsorvidos em sítios básicos ou ácidos para produzirem os intermediários reacionais que conduzem o avanço da reação.

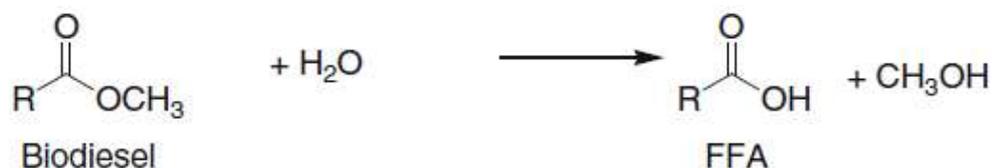
Catalisadores ácidos são, em geral, mais apropriados para matérias-primas com elevada quantidade de ácidos graxos livres (FFA) pois aceleram também a reação de esterificação, conforme Figura 6. Porém, para o processo de transesterificação, são fortemente afetados pela presença de água, inibindo a reação de formação de FAME e catalisando a reação de hidrólise, conforme Figura 7. Em síntese, a reação de produção de biodiesel via catalisador ácido é mais lenta que a catalisada por bases necessitando de excesso de metanol e quantidade de catalisador maior (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Figura 6 - Reação de esterificação de um FFA na presença de metanol e catalisador ácido.



Fonte: Adaptado de Leung D., Wu e Leung M. (2010).

Figura 7 - Reação de hidrólise de FAME em presença de água.



Fonte: Retirado de Moser (2009).

Catalisadores básicos homogêneos são os mais utilizados industrialmente por serem os que mais aceleram a reação de transesterificação, atingindo conversões altas em pouco tempo e em condições brandas. Um problema relacionado ao seu uso é visto quando se utiliza matérias-primas com elevado índice de FFA, geralmente acima de 3% (MOSER, 2009). Naturalmente, quando um ácido se encontra com uma base há a formação de um sal (sabão) e água (ou metanol), conforme Figura 8. Nesta concentração de FFA, a quantidade de sabão formada é suficiente para emulsionar as fases fazendo o equilíbrio reacional reduzir o avanço da reação devido à presença do glicerol no meio. Além disso, os processos subsequentes relacionados à lavagem e purificação das fases ficam prejudicados, senão impraticáveis.

Figura 8 - Reação de saponificação entre um FFA e catalisador básico.



Fonte: Retirado de Moser (2009).

Assim como um catalisador ácido, um catalisador básico também é capaz de catalisar a hidrólise de um éster como exemplificado na Figura 7. Se assim ocorrer, um agravante na sequência do processo é a saponificação, já que há a formação de um FFA que reagirá rapidamente e irreversivelmente com o catalisador básico.

Processos em duas etapas são alternativas cada vez mais usadas. A ideia é juntar a capacidade de esterificação dos catalisadores ácidos com a capacidade de transesterificação dos catalisadores básicos. Neste procedimento, é feito inicialmente um pré-tratamento ácido no óleo o qual esterifica os FFAs reduzindo a acidez; após lavagem para retirar o catalisador, o conteúdo é levado para um processo de alcoólise básica (transesterificação). Este método é muito útil na reação com matérias-primas com alto índice de FFA.

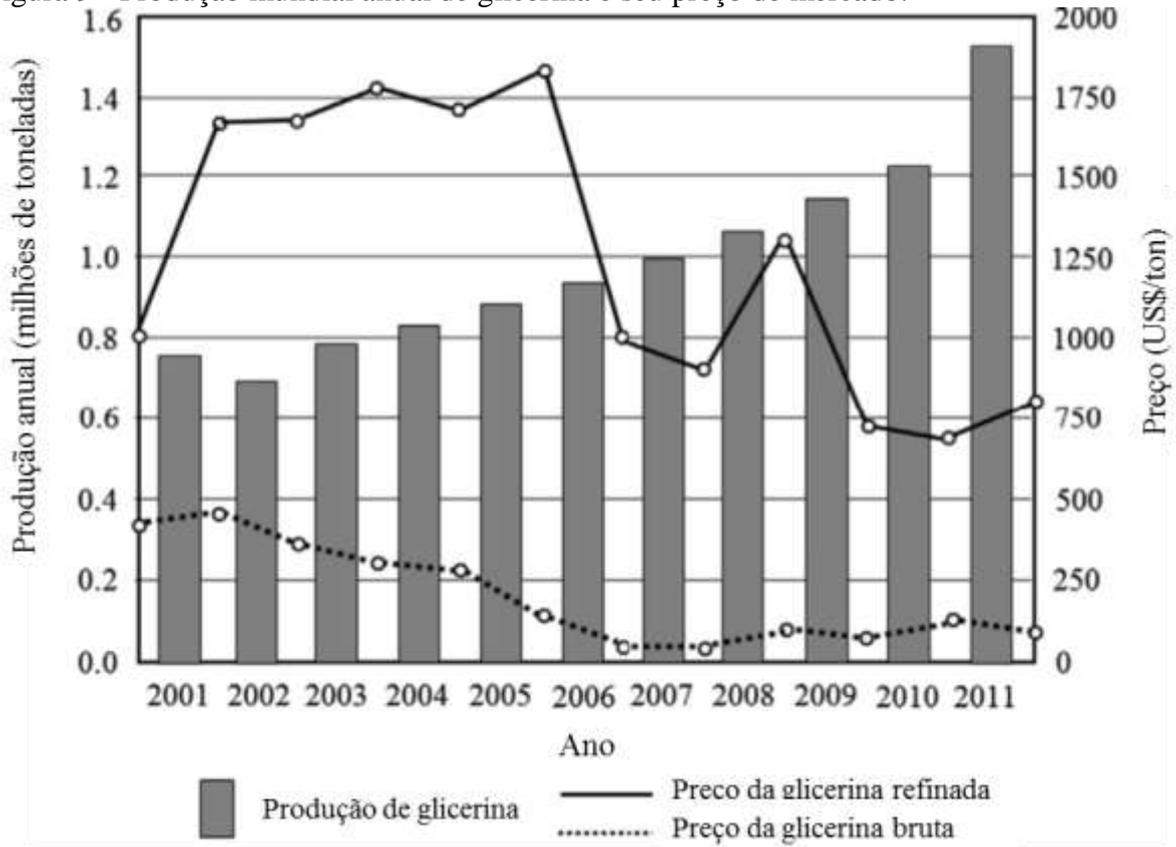
A reação de transesterificação possui alguns detalhes técnicos que valem a pena serem destacados. O metanol utilizado para fazer a reação é muito pouco solúvel em triglicerídeos. Dessa forma, os tempos iniciais da reação são limitados pela baixa taxa de transferência de massa, já que gotas de metanol com o catalisador ficam dispersas no óleo. Assim que a reação vai avançando e produzindo intermediários (DG e MG), estes atuam como surfactantes e tornam a reação completamente homogênea. É neste ponto em que a reação atinge sua velocidade máxima produzindo os FAMES e também o glicerol. O glicerol produzido é pouco solúvel na fase contendo os FAMES e intermediários, dessa forma, forma-se uma nova fase no meio reacional composta majoritariamente por glicerol e reagentes de mais afinidade, como metanol e o próprio catalisador. Por questões termodinâmicas, a formação dessa nova fase de glicerina ajuda a deslocar o equilíbrio, já que a reação inversa de produção do MG através de um FAME com GL é prejudicada pela inexistência dos componentes em uma mesma fase (CALERO et al., 2015).

### **2.5.1 - Coprodução de glicerina e seu impacto na indústria de biodiesel**

Em uma reação de transesterificação de triglicerídeos, geralmente, 10 a 20% do volume (ou 10% em massa) total de biodiesel produzido é glicerina e todo esse volume de produção é perda de rendimento reacional em biodiesel. Uma saída para todo esse volume de subproduto gerado é a venda. A glicerina produzida em reações de transesterificação sem refinamento é a forma mais comum que produtores de biodiesel vendem este coproduto. Logo após a reação, a fase reacional que fica ao fundo possui cerca de 60 a 70% de glicerol. Após processos de retirada de excesso de metanol e lavagens, a glicerina bruta contém, aproximadamente, 80-90% em massa de glicerol, o restante são impurezas como a água, sais, outros materiais orgânicos (TG, DG, MG e FAME), metanol e ácidos graxos livres.

Como pode-se observar na Figura 9, o preço da glicerina bruta no mercado está em queda há anos devido ao aumento da sua produção que está relacionado com o aumento global de produção de biodiesel. Refinar a glicerina para vender a valores mais elevados nem sempre é vantajoso para indústrias que possuem escalas de produção não tão grandes, já que estas têm maior dificuldade para obter recursos e investir em plantas de refino (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Figura 9 - Produção mundial anual de glicerina e seu preço de mercado.



Fonte: Retirado e adaptado de Quispe, Coronado e Carvalho (2013).

Separar a glicerina do biodiesel é uma necessidade já que a sua presença no combustível gera uma série de problemas. A queima do glicerol juntamente com biodiesel pode causar a emissão de acroleína, produto considerado cancerígeno e, portanto, altamente tóxico. Suas propriedades fazem do glicerol um produto ruim para a queima, como baixo poder calorífico, alta viscosidade para atomizar e também por ser considerado um inibidor de chama. O glicerol também pode formar depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água e sais, e diminuindo a vida útil dos motores e tanques devido ao aumento da corrosão de superfícies metálicas (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

## 2.6 – A TRANSESTERIFICAÇÃO COM CARBONATO DE DIMETILA

Como a coprodução de glicerina em processos de transesterificação com álcoois está sendo um problema na indústria de biodiesel, processos alternativos que produzem o biodiesel sem a cogeração do glicerol estão sendo amplamente pesquisados. A vantagem

destes processos é a coprodução de um novo componente de maior valor agregado frente à glicerina, ou ainda a geração de um componente que queima juntamente nos motores sem prejudicar o desempenho do combustível e, portanto, aumentando o rendimento da reação.

São nestes processos que está situado a transesterificação de óleos com o carbonato de dimetila (DMC). A substituição de álcoois pelo DMC produz um combustível líquido que contém FAMES conjuntamente com componentes derivados do glicerol, estes que quando queimados juntamente com os FAMES, não alteram substancialmente as características de queima do combustível. Além do biodiesel, um coproduto de maior valor agregado é gerado, podendo ser vendido a preços que fazem todo o processo ser mais rentável e competitivo frente ao petrodiesel.

### 2.6.1 - O carbonato de dimetila

O carbonato de dimetila é considerado um genuíno reagente verde devido a muitas de suas propriedades. É um composto atóxico, classificado como inflamável, incolor, tem odor parecido ao do metanol e não possui efeitos irritantes ou mutagênicos tanto em contato como por inalação, o que o torna seguro para manusear sem precauções especiais (ARICÒ; TUNDO, 2010).

Algumas de suas propriedades físicas estão expostas na Tabela 4.

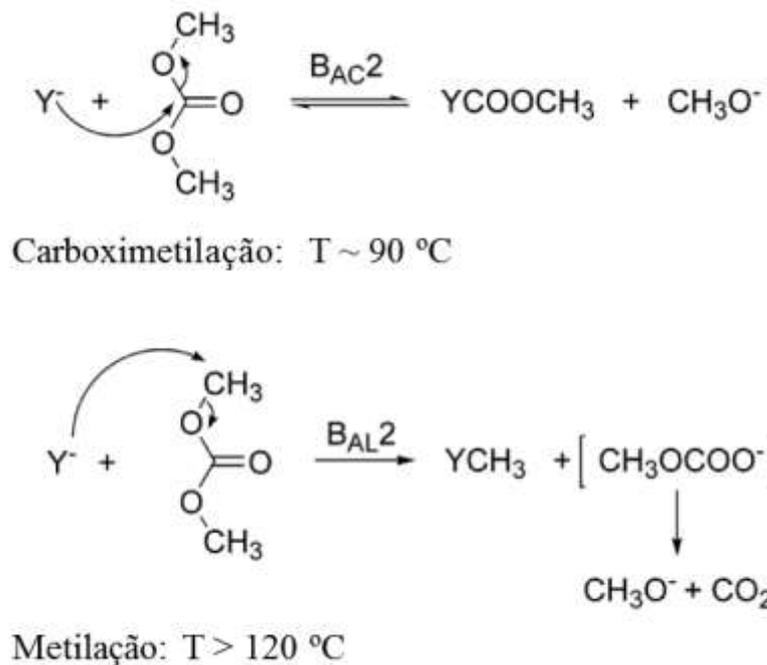
Tabela 4 - Propriedades físicas do carbonato de dimetila.

Propriedade	
Ponto de fusão (°C)	4,6
Ponto de ebulição (°C)	90,3
Densidade relativa ( $D_4^{20}$ )	1,07
Viscosidade dinâmica ( $\mu^{20}$ , cps)	0,625
Ponto de flash (°C, O. C.)	21,7
Constante dielétrica ( $\epsilon^{25}$ )	3,087
Momento dipolar ( $\mu$ , D)	0,91
$\Delta H_{vap}$ (kcal/kg)	88,2
Solubilidade em água (g/100 g)	13,9
Formação de misturas azeotrópicas	Com água, álcoois e hidrocarbonetos

Fonte: Adaptado de Tundo e Selva (2002).

Quimicamente, o DMC exibe uma reatividade versátil que depende das condições reacionais. Na presença de um agente nucleofílico, o DMC pode tanto ser um agente de metoxicarbonilação como um de metilação. Embora não exista um limiar claro de quando ele é cada um, geralmente se observa que em temperaturas até 90 °C (refluxo), ele age como um agente de metoxicarbonilação, resultando em produtos de transesterificação através de uma substituição nucleofílica com quebra na ligação acil. Em temperaturas acima de 120 °C, o DMC age como um agente de metilação através de uma substituição nucleofílica com quebra na ligação alquil, sendo esta uma reação irreversível (TUNDO; SELVA, 2002). Ambos os modos que o DMC atua em reações podem ser vistos na Figura 10.

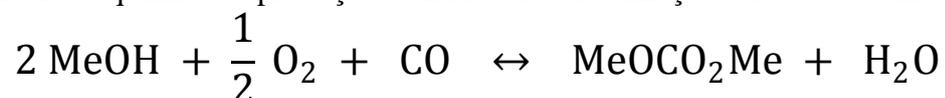
Figura 10 - Diferentes comportamentos reativos do carbonato de dimetila



Fonte: Retirado de Tundo e Selva (2002).

Industrialmente, a maioria dos processos de produção do DMC utilizam a rota química apresentada na Figura 11, de uma carbonilação oxidativa do metanol com oxigênio em um processo que possui altas taxas de produção a baixo custo com altíssima seletividade (ARICÒ; TUNDO, 2010).

Figura 11 - Rota química de produção de DMC via carbonilação oxidativa do metanol.



Fonte: Adaptado de Aricò e Tundo (2010).

Porém uma rota química alternativa, representada na Figura 12, está chamando a atenção e sendo extensivamente estudada pois produz diretamente DMC através de metanol e dióxido de carbono, um reagente abundante e de grandes benefícios ambientais. Grandes resultados já foram obtidos, mas industrialmente este processo ainda não foi difundido (TAMBOLI; CHAUGULE; KIM, 2017).

Figura 12 - Rota química de produção direta de DMC utilizando CO<sub>2</sub> e metanol.



Fonte: Adaptado de Tamboli, Chaugule e Kim (2017).

A produção industrial do DMC através de um processo que captura dióxido de carbono atmosférico o torna renovável, e por isso vai ao encontro do objetivo fundamental da utilização do biodiesel.

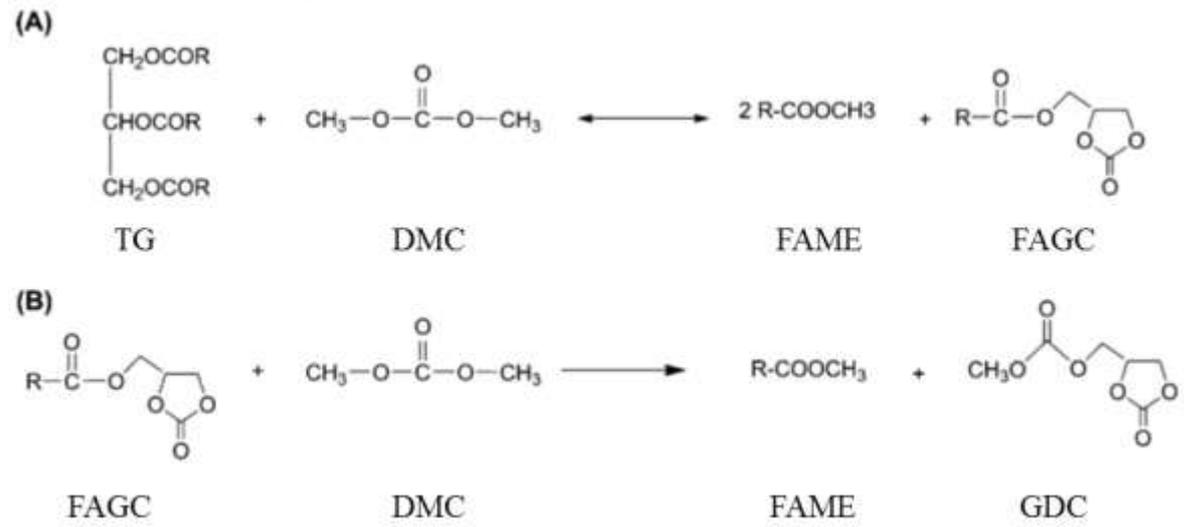
### 2.6.2 - Produção de biodiesel usando carbonato de dimetila

Pesquisas sobre a transesterificação de óleos com DMC estão ganhando grande atenção devido a bons resultados obtidos nos últimos anos. Algumas vantagens de se substituir álcoois por DMC é o aumento do rendimento da reação de produção de biodiesel juntamente com coprodução de componentes de alto valor agregado. Como contraponto dessa substituição, pode-se citar o elevado custo do DMC frente ao metanol, que é o álcool mais barato utilizado para este fim.

Pioneiramente, Notari e Rivetti (2004) patentearam um processo de produção de um biocombustível através da transesterificação de óleo de soja com DMC para a utilização em motores a diesel. A reação é apresentada na Figura 13. O produto final continha os já consagrados FAMES e outra família de componentes. Esta nova família de componentes eram os monoésteres graxos de glicerol carbonato (FAGC). Os autores trouxeram como exemplo de reação a utilização de óleo de soja e DMC na razão molar de 3:1 (DMC:óleo), 0,3% m/m de metóxido de sódio em relação ao óleo adicionado na forma de uma solução 30% m/m do catalisador em metanol, temperatura de 90 °C com refluxo e durante 6 h de reação, com conversão de triglicerídeos maior que 99%. O meio reacional formou duas fases quando em repouso sendo que a fase superior (a que de fato é o combustível), após processo de purificação, continha as composições de, aproximadamente, 75% de FAME e 24% de FAGC. A composição da fase inferior possuía, aproximadamente, 14% de DMC, 4% de

metanol, 32% de glicerol carbonato (GC), 30% de glicerol dicarbonato (GDC) e resquícios da fase superior.

Figura 13 - (A) Produção do FAGC através da reação de TG com DMC. (B) Produção de GDC através da reação de FAGC com DMC.



Fonte: Retirado de Islam et al. (2013).

O FAGC é um composto de alto peso molecular. Ele se mistura com FAME a qualquer proporção e, deste modo, é responsável por aumentar o rendimento da reação de transesterificação de óleos com DMC.

O GDC é um produto que é pouco conhecido e explorado. Ainda não é produzido em escala industrial e encontram-se poucas referências sobre suas propriedades e características. Sabe-se que ele purificado é um sólido amarelado à temperatura ambiente (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012). Porém, ele é da mesma família de componentes do glicerol carbonato (GC), este que já é conhecido e tem ganhado a atenção de pesquisadores devido a suas propriedades versáteis. Assim sendo, o GDC pode ter também propriedades úteis, mas que ainda não foram exploradas.

O GC é uma substância versátil com muitos potenciais de aplicação. É muito usado como adesivo, surfactante e elastômero. Pode servir como um solvente útil na indústria de tintas, cosméticos e baterias de íon-lítio, além de encontrar usos na síntese de polímeros como poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliamidas, surfactantes e óleos lubrificantes (SINGH et al., 2014). O GC é um líquido incolor, inodoro, não-inflamável (ponto de fulgor  $>110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), solúvel em água, facilmente biodegradável, não-tóxico, levemente viscoso (85 cP)

e com taxa de evaporação muito baixa (ponto de ebulição 110-115 °C a 0,1 mmHg) (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012). A estrutura química do GC pode ser vista na Figura 15.

Fazendo uma comparação de preços, o GC pode ser comprado por US\$ 1.096,00 o quilograma, enquanto o glicerol pode ser encontrado por US\$ 1,00 o quilograma (Fonte: <http://www.molbase.com>, acessado em 24/06/17). Isto demonstra o potencial econômico que a transesterificação de óleos com DMC tem em criar um processo rentável para a produção de um biocombustível.

Fabri et al. (2007) trouxeram o primeiro relato da produção de biodiesel com DMC em periódicos e denominaram a mistura de FAMES e FAGCs de DMC-BioD. Os autores trouxeram detalhes da pirólise do DMC-BioD comparativamente com o biodiesel produzido através da transesterificação com metanol, e os resultados apontaram que a queima em motores é pouco afetada quando utilizado uma mistura de 80% de petrodiesel com 20% de DMC-BioD. Outras informações interessantes trazidas pelos autores no artigo foram que a formação do carbonato cíclico de monoglicerol (FAGC) é muito favorecida frente a formação de dicarbonato de monoglicerol e que o metóxido de sódio em estado sólido é insolúvel no DMC, por isso foi utilizado como solução metanólica.

Islam et al. (2013) utilizaram o óleo de canola e DMC no estudo cinético da produção de biocombustível livre de glicerina catalisada por 1,5,7-triazabicyclo[4.4.4]dec-5-ene (TBD), um catalisador orgânico nitrogenado com características fortemente básicas e que é solúvel no DMC. Este mesmo catalisador já foi utilizado pioneiramente por Fabri et al. em 2007 com bons resultados. Islam et al. avaliaram o efeito da temperatura entre 50, 60 e 70 °C, tempo reacional através de um estudo cinético até 120 min, efeito da quantidade de catalisador de 1,0, 1,5 e 2,0% m/m em relação ao óleo e efeito da razão molar de DMC:óleo de 3:1, 6:1 e 9:1. A melhor condição encontrada pelo autor foi quando utilizado 1,5% de catalisador e 6:1 de razão molar, na temperatura de 70 °C em 60 minutos de reação, obtendo rendimento em biodiesel de 98% com 100% de conversão de triglicerídeos.

Segundo Islam, o intermediário/produto FAGC e o coproduto GDC não estão disponíveis comercialmente para obtenção de padrões analíticos para quantificação da concentração destes componentes em análises cromatográficas, porém, os FAMES e TGs são facilmente quantificados. Dessa forma, ele apresentou um método de quantificação indireta de FAGC e GDC baseando-se na estequiometria das reações apresentadas na Figura 13. O método para quantificação indireta é demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Método de quantificação indireta de FAGC e GDC.

$$C_{FAME_1} = 2(C_{TG_{initial}} - C_{TG}) \qquad C_{FAGC} = \frac{C_{FAME_1}}{2} - C_{FAME_2}$$

$$C_{FAME_2} = C_{FAME} - C_{FAME_1} \qquad C_{GDC} = C_{FAME_2}$$

Fonte: Retirado de Islam et al. (2013).

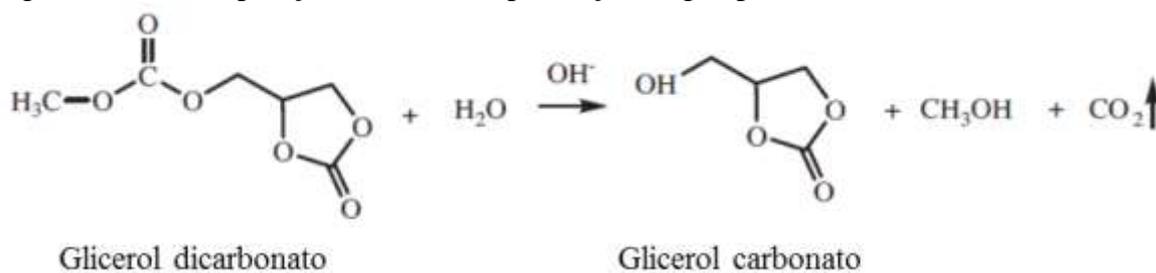
Onde:

- $C_{FAME_1}$  é a concentração estimada de FAME devido a reação (A) da Figura 13;
- $C_{TG_{initial}}$  é a concentração de TG inicial;
- $C_{TG}$  é a concentração de TG resultado da quantificação pela cromatografia;
- $C_{FAME}$  é a concentração de FAME resultado da quantificação pela cromatografia;
- $C_{FAME_2}$  é a concentração estimada de FAME devido a reação (B) da Figura 13;
- $C_{FAGC}$  é a concentração de FAGC estimada;
- $C_{GDC}$  é a concentração de GDC estimada.

Rathore et al. (2015) utilizaram o hidróxido de potássio na forma de pó para a transesterificação heterogênea entre os óleos de jatrofa e karanja com DMC. As matérias-primas foram caracterizadas e a acidez foi de 5,4 e 3,4 mg KOH/g óleo ou 2,7 e 1,7% em massa, respectivamente. Hidróxido de potássio foi avaliado de 2 a 12% em base mássica ao óleo, razão molar entre 2:1 a 12:1 de DMC:óleo, temperatura entre 60 e 80 °C e tempos de 2 até 12 h. Ao final do planejamento experimental o autor concluiu que a melhor condição para o sistema reacional se encontra com 9% de catalisador, 10:1 de razão molar, 80 °C e 8 h de reação. Nestas condições, 94 e 96% de conversão de triglicerídeos foi obtida para o óleo de jatrofa e karanja, respectivamente. O trabalho traz uma extensa análise sobre a purificação pós-reacional, pontuando que: o catalisador pode ser removido via filtração com seguida de secagem a vácuo para reutilização e o excesso de DMC é removido por destilação a 70 °C e 1 mbar podendo ser reciclado após recondensação. Além disso, os autores reportam que a fase biodiesel que contém FAME, FAGC e traços de KOH e GDC, é purificada através da passagem em uma resina que retira sais, alcalinidade, umidade e sabão, sendo preferível esse método frente a lavagem com água pois o GDC se decompõe na presença da mesma

produzindo GC, conforme reação apresenta na Figura 15. Mais adiante os autores caracterizam o biodiesel formado e os resultados mostram que o biodiesel via DMC possui maior estabilidade oxidativa devido ao maior teor de oxigênio frente o biodiesel via metanol. Em análise econômica feita neste trabalho, o processo de produção do biodiesel através do DMC mostrou-se mais rentável, tendo margem de ganho de 99% contra 76% do processo convencional com metanol, sendo este bom resultado devido ao alto valor de mercado dos coprodutos da família dos carbonatos cíclicos (GDC e GC) frente à glicerina.

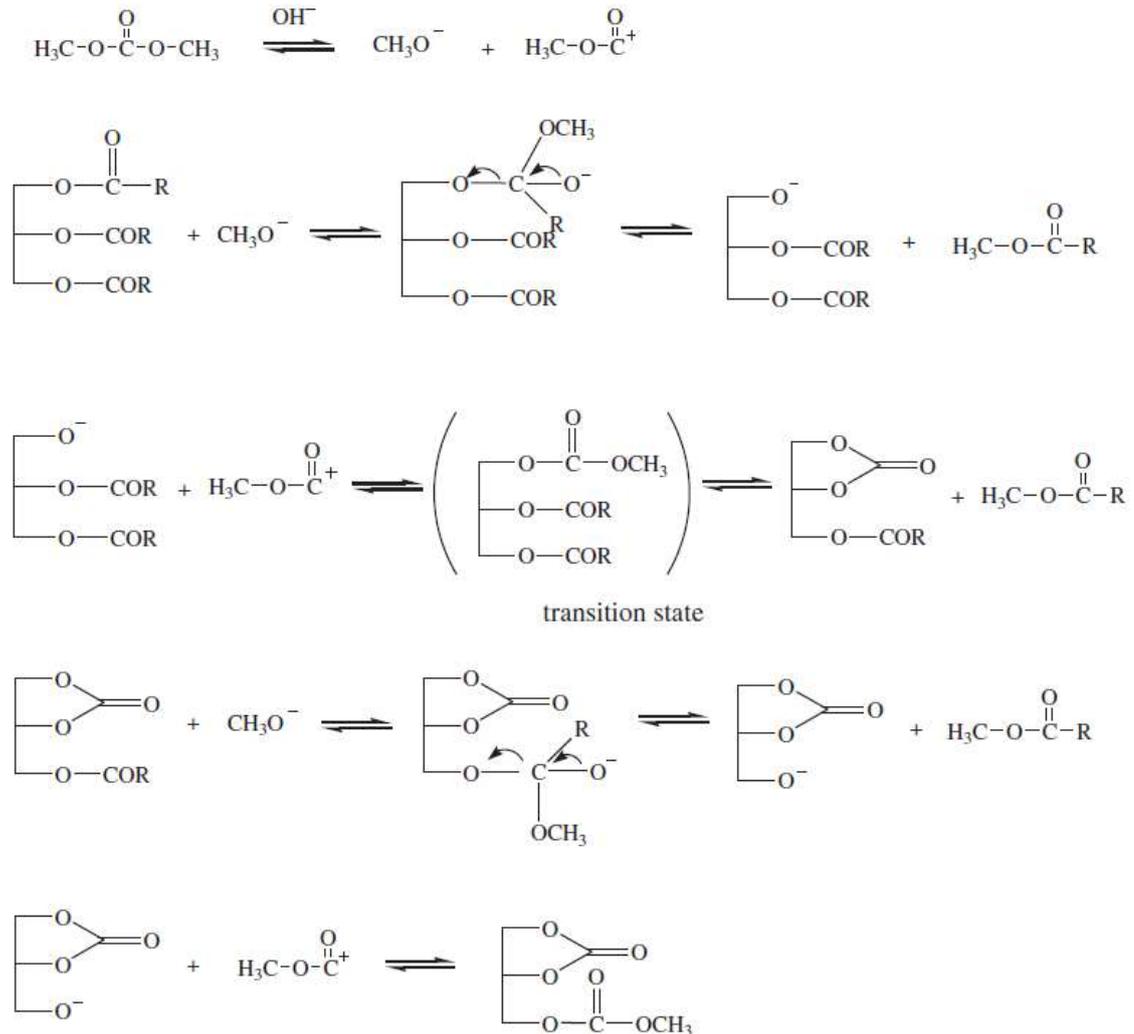
Figura 15 - Decomposição do GDC em presença de água produzindo GC.



Fonte: Retirado de Zhang et al. (2010).

Zhang et al. (2010) estudaram a transesterificação heterogênea com óleo de palma e DMC catalisado com hidróxido de potássio. Ele fixou a temperatura de todos os experimentos em 90 °C (refluxo). A razão molar de DMC:óleo foi investigada de 3:1 até 15:1, a quantidade de catalisador entre 2,5 até 12,5% em base mássica ao óleo e o tempo de reação entre 4 e 10 h. Nesse estudo, a melhor condição reacional encontrada foi na razão molar de 9:1, 8,5% de catalisador e 8h de reação, obtendo 96,2% de rendimento em FAME. Os autores constataram que acontece lixiviação do KOH para o meio reacional, com a concentração de potássio no líquido de 7,2 ppm (10,3 ppm de KOH), mas essa quantidade não é suficiente para catalisar a reação. Os autores propuseram um mecanismo reacional plausível, como apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Mecanismo reacional da transesterificação de um TG com DMC produzindo FAGC e FAME.



Fonte: Retirado de Zhang et al. (2010)

Dawodu et al. (2014) utilizaram óleo de soja e DMC na transesterificação heterogênea catalisada por diversos sais básicos. Na comparação dos catalisadores, reações a 90 °C (refluxo), razão molar de 9:1 de DMC:óleo, 5% m/m de catalisador em relação ao óleo e 300 min foram realizadas assim também como reações em autoclave a 200 °C e 10 bar. O metóxido de potássio foi escolhido para a sequência do trabalho pois obteve os melhores resultados: rendimento em FAME de 7,6% nas reações a 90°C e 95,8% nas de 200°C. Após a avaliação da razão molar e concentração de catalisador, a melhor condição reacional apresentada no trabalho foi em temperatura de 90 °C, razão molar de 9:1, 10% de catalisador e 300 min, resultando em conversões de triglicerídeos um pouco acima de 90%. Nas reações feitas em autoclave, para razão molar de 9:1, 6,5% de catalisador e 200 °C, mesmas conversões foram obtidas em 60 min. Os autores frisaram que as reações de

transesterificação do óleo de soja com DMC na presença de metóxido de potássio acontecem heterogeneamente.

Panchal et al. (2016) utilizaram metóxido de potássio recristalizado na transesterificação de óleo não-comestível da semente de *Thevetia peruviana* com DMC. O óleo possui valor elevado de acidez, determinado em 4,54 mg KOH/g óleo, o que resulta em 13,85% FFA no óleo. O metóxido de potássio utilizado como catalisador foi preparado pela adição de hidróxido de potássio em metanol, seguido de adição de DMC à solução e subsequente retirada do excesso de solvente (metanol) para recristalização. Após a formação do catalisador com adição do DMC, o óleo era misturado iniciando a transesterificação. Os autores avaliaram a razão molar de DMC:óleo de 2:1 até 6:1, a temperatura de 75 °C até 85 °C e mantiveram a concentração de catalisador em 1,5% m/m com relação ao óleo. Entretanto, muitas informações relevantes não se encontram de maneira clara no trabalho, como se eles realmente fizeram a transesterificação com metanol ou com DMC, já que incluíram nas cinéticas diglicerídeos e monoglicerídeos, estes que não fazem parte da transesterificação com DMC, além de apresentarem a reação global com estequiometria de 3 moles de álcool para 1 de TG. Além disso, os autores nada comentaram sobre a água formada na reação de formação do metóxido de potássio, esta que é muito difícil de ser removida.

Kai et al. (2014) utilizaram um método de recristalização do metóxido de sódio para reduzir o tamanho das partículas e utilizá-lo como catalisador em reação de transesterificação heterogênea de óleo de canola com DMC. Em testes preliminares, os autores concluíram que o metóxido de sódio é mais ativo do que o hidróxido de potássio quando reação a 8,5% em massa dos catalisadores em relação ao óleo, razão molar 10:1 de DMC:óleo e temperatura de 85 °C durante 4 h de reação. O hidróxido de potássio atingiu somente 2% de conversão de triglicerídeos enquanto o metóxido de sódio atingiu 99%. Em comparação direta, os autores mencionaram que o metóxido de sódio em pó não processado nas condições de razão molar 3:1, 5% de catalisador e 85 °C atingiu 33% de conversão em 2 h, enquanto o catalisador recristalizado atingiu 100% nas mesmas condições ou até em condições mais brandas, como a 65 °C por 1 h de reação. Outro resultado dos autores foi que para reações com quantidade de água inferior a 0,1% em massa e para acidez do óleo abaixo de 2 mg KOH/g óleo, a conversão não é afetada. Além disso, avaliaram a reutilização do catalisador, concluindo que fazer um processo de recristalização após a recuperação do catalisador utilizado em outras reações, a queda em conversão é muito menor que se utilizar o catalisador diretamente sem nova recristalização, e atribuíram isso a possíveis

componentes que se adsorvem irreversivelmente na superfície do catalisador. A melhor condição encontrada pelos autores foi de utilizar 2% em massa em relação ao óleo de catalisador recristalizado, razão molar de 3:1 de DMC:óleo e 65 °C durante 2 h de reação atingindo mais que 96% de conversão de triglicerídeos.

Analisando os principais trabalhos na literatura sobre a transesterificação de óleos com carbonato de dimetila, pode-se concluir que esta rota química tem potencial como alternativa à transesterificação com metanol. A ausência de coprodução de glicerol na reação com DMC é um grande fator positivo.

A utilização de hidróxidos e metóxidos na transesterificação com DMC se mostra efetiva frente a outros tipos de catalisadores normalmente utilizados na transesterificação com metanol. Porém, tanto hidróxidos como metóxidos não são solúveis na mistura óleo/DMC, o que faz conduzir uma reação heterogênea. O metóxido de potássio na forma de pó já foi utilizado na reação de transesterificação de óleo de soja com DMC, a velocidade de reação foi prejudicada devido à catálise heterogênea, levando aproximadamente 6 h de reação para se obter conversões acima de 99%.

Para contornar este problema, um processo de recristalização é capaz de reduzir o tamanho das partículas de catalisador aumentando a taxa reacional. Este processo já foi utilizado com metóxido de sódio o que fez acelerar a reação consideravelmente em relação ao catalisador em pó.

Também já foi utilizado metanol como co-solvente para solubilizar parte do catalisador em reações de interesterificação, estas que acontecem por uma rota de catálise heterogênea com metóxidos. O uso do metanol no meio habilita uma rota de catálise homogênea acelerando a reação.

Neste contexto, este trabalho contribui para a literatura trazendo um estudo sobre uma reação de transesterificação de óleo de soja catalisada por metóxido de potássio recristalizado. Além disso, é adicionado metanol no meio reacional para dissolver parcialmente o catalisador conduzindo parcialmente uma reação homogênea.

### 3 - ARTIGO

## **Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide**

Dian Celante, João Vítor Diel Schenkel, Fernanda de Castilhos

Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

### **Abstract**

A study of the soybean oil transesterification reaction with dimethyl carbonate (DMC) catalyzed by potassium methoxide prepared through recrystallization process in presence of methanol was done. Reaction variables analyzed were temperature of 40, 60 and 80°C, DMC to oil molar ratio of 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 and 10:1, and catalyst concentration of 1, 1.5 and 2wt% in relation to oil, aiming to obtain the best condition for reaction. Triglyceride conversion of 99% was achieved for 6:1 DMC:oil molar ratio, 2.0wt% of catalyst concentration and 80°C after 15 minutes of reaction. Experiments were carried out to investigate methanol effects in DMC/oil medium and also to compare reactions with recrystallized and heterogeneous catalysts. Potassium methoxide recrystallized in presence of methanol achieved a triglyceride (TG) conversion higher than 99% while only a 20% TG conversion was achieved from heterogeneous reaction at same condition. Potassium quantification in biodiesel phase was done in order to investigate the homogeneous pathway catalysis in recrystallized catalyst reaction.

**Keywords:** transesterification, recrystallization, methanol, fatty acid methyl ester

### **1. Introduction**

Nowadays, biodiesel is the most used renewable biofuel to replace petrodiesel in compression ignition engines (CALERO et al., 2015). Guided by government policies, implementation of biodiesel/petrodiesel blends in commercial fuels have brought biodiesel to the energetic matrix of many countries increasing dramatically its production in recent years (DE OLIVEIRA; COELHO, 2016).

Transesterification of vegetable oils in presence of methanol is the main production process to produce biodiesel, which is a mixture of fatty acid methyl esters (FAMES). However, this

reaction also produces glycerin as byproduct. Glycerin has a big impact in profits for small and medium biodiesel industry because its market is deeply connecte to the biodiesel market(QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). At the same time biodiesel production has increased, glycerin supply also increased and prices began to fall.

Many researches have been done aiming to increase the economic viability in biodiesel production compared to petrodiesel. Glycerol-free process is an alternative to overcome this challenge since it produces, instead of glycerol, another component that usually has higher market value, or that is miscible in biodiesel phase, preserving its physicochemical characteristics and increasing global process yield.

According to this, Fabbri et al. (FABBRI et al., 2007) presented a novel reaction pathway to produce biodiesel-like fuel from triglyceride (TG) and dimethyl carbonate (DMC) which yields, in addition to FAMES, fatty acid glycerol carbonate monoesters (FAGCs). FAGCs are soluble in FAMES phase increasing the global yield production without changing the main biodiesel properties. Besides that, FAGCs can react with DMC producing one more FAME and one molecule of glycerol dicarbonate (GDC), which separates from the biodiesel phase naturally via decantation. The reactions mentioned above are illustrated in Fig. 1.

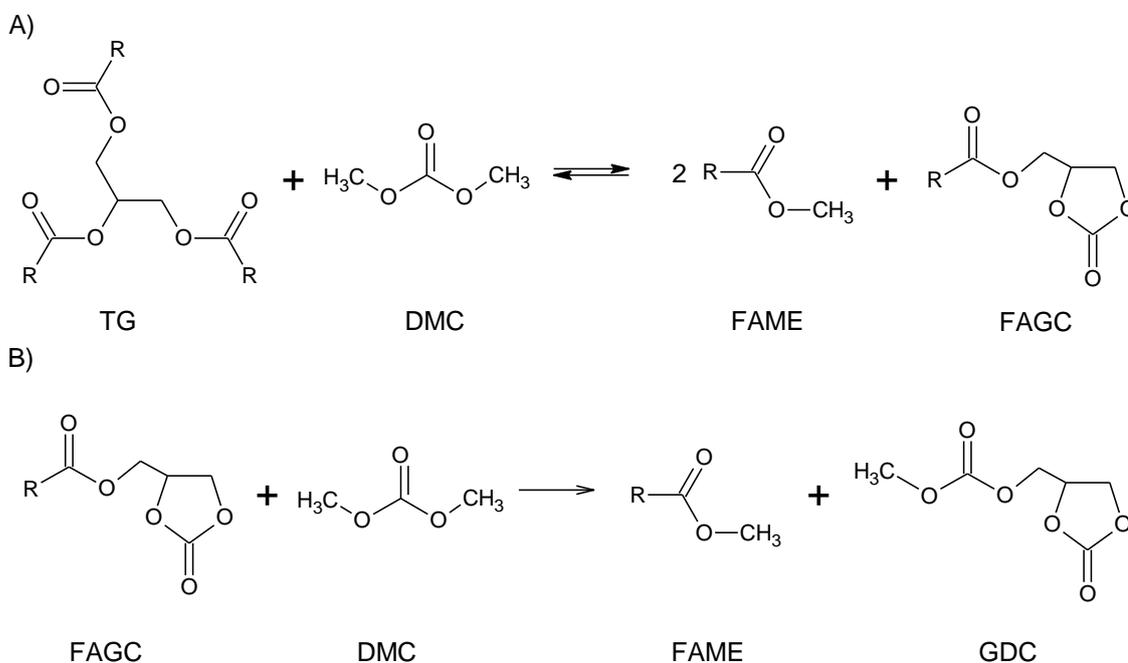


Fig. 1 - A) Reaction between TG and DMC producing a mixture of FAMES and FAGCs. B) Reaction between FAGC and DMC yielding another FAME and GDC.

GDC is a poorly explored component so far and few information about it is found in literature. Ochoa-Gómez et al. (OCHOA-GÓMEZ et al., 2012) have synthesized GDC and



presence of methanol due to the greater quantity of catalyst that could be dissolved in methyl acetate, reducing heterogeneous catalysis.

Transesterification reaction from soybean oil and DMC using potassium methoxide in heterogeneous form was recently investigated by Dawodu et al. (DAWODU et al., 2014). These authors related high triglycerides conversions but at high reaction times and catalyst loadings. Since soybean oil is the most feedstock used in biodiesel production in whole world, the aim of this work is to investigate the transesterification reaction of soybean oil with DMC catalyzed by potassium methoxide prepared recrystallized with methanol.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Materials**

Commercial refined soybean oil was obtained in a local marketplace. Dimethyl carbonate (99%) ReagentPlus® grade, potassium methoxide (95%), Heptane (99%), methyl heptadecanoate (internal standard), tricaprin (internal standard) and standard references for FAME analysis which include methyl palmitate, methyl oleate, methyl linoleate and methyl linolenate were purchased from Sigma Aldrich (Brazil). Methanol HPLC grade was acquired from Dinâmica (Brazil).

### **2.2. Oil characterization**

Commercial soybean oil was characterized to determine the fatty acid profile based on a method described by Hartman and Lago (HARTMAN; LAGO, 1973) to convert all fatty acids in FAMES prior to analysis, based on the standard method EN 14103. Total esterificable matter was obtained after the sum of all present FAME peaks in chromatogram. Water content was determined by Karl-Fisher titration and acid value by potentiometric titration with methanolic solution of potassium hydroxide.

### **2.3. Catalyst preparation**

The catalyst was prepared by a recrystallization process. The required amount of powder potassium methoxide was weighed in a beaker and after that methanol was mixed until complete dissolution. A methanolic catalyst solution of about 10wt% was produced and

transferred to a flask to evaporate part of the solvent in a rotary evaporator under 50 mbar vacuum, at 50°C for 30 minutes. Then, a white catalyst slurry was produced composed by small recrystallized particles suspended in methanol solution (catalyst saturated methanol solution). Total methanol removal was not intended due to reasons that will be discussed further. To control methanol quantity into the reaction, weighing was done before and after the solvent evaporation.

#### 2.4. Experimental procedure

In the same flask used to catalyst preparation, DMC was weighed over the catalyst slurry prepared and immersed in a controlled temperature bath under magnetic stirring to reach the desired temperature of the reaction. In parallel, soybean oil was weighed in a beaker and heated to the same temperature. Since oil and slurry-DMC mixture reached the temperature, oil was dumped into slurry-DMC mixture to start the transesterification reaction. Temperature was controlled by a PID controller with a thermocouple immersed into the reactor, with  $\pm 1^\circ\text{C}$  of precision. Magnetic stirring was utilized to avoid mass transfer limitations due to occurrence of co-product precipitation. Some experiments with methanol addition were carried out to assess the influence of this solvent.

In order to compare different catalyst conditions, heterogeneous and recrystallized, a heterogeneous reaction was performed weighing powder catalyst directly over DMC and vigorously stirred to avoid catalyst agglomeration. After that, pre-heated oil was dumped into DMC/catalyst suspension to start reacting.

#### 2.5. Sample preparation and quantification

A sample was collected from reaction medium using perfluoroalkoxy alkane (PFA) probe and syringe. About 2 mL of reactional volume was disposed in a vial and cooled on ice bath to stop reacting. After that, the sample was centrifuged for total phase separation. Then the clear yellow upper phase was collected and placed in a flask to evaporate DMC excess by a rotary evaporator under vacuum at 90°C for 30 minutes. The pure biodiesel samples were stored in a glass bottle protected from air and light until analysis.

Approximately 100 mg of pure biodiesel sample was weighed in a 10 mL volumetric flask and completed with heptane. Directly to a vial, 100  $\mu\text{L}$  of a 10000 mg/L tricaprin solution in pyridine and 500  $\mu\text{L}$  of a 10000 mg/L methyl heptadecanoate solution in pyridine

were pipetted for FAME and TG quantification through internal standard method. 1000  $\mu\text{L}$  of the sample solution was placed into the vial, to produce a final solution to be injected (1  $\mu\text{L}$ ) into gas chromatograph. The equipment (Shimadzu GCMS-QP2010) was equipped with FID at 380°C and ZB-5HT Inferno capillary column (15 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.10  $\mu\text{m}$ ) programmed for the following temperatures: 70°C for 1 min, rate of 15°C/min up to 190°C, rate of 7°C/min up to 260°C and rate of 20°C/min up to 380°C holding for 5 min. Helium was the carrier gas with constant linear velocity of 35 cm/s at 60 split ratio.

FAGC standard was not commercially available to determine its relative response factor. To overcome this issue, Islam et al. (ISLAM et al., 2013) presented a method to calculate indirectly FAGC through FAME and TG quantification based on transesterification reaction stoichiometry. Since TG ( $C_{\text{TG}}$ ) and FAME ( $C_{\text{FAME}}$ ) concentrations were determined by chromatography, FAGC concentration ( $C_{\text{FAGC}}$ ) can be determined through Equations 1, 2 and 3.

$$C_{\text{FAME}_1} = 2(C_{\text{TG}_{\text{initial}}} - C_{\text{TG}}) \quad (1)$$

$$C_{\text{FAME}_2} = C_{\text{FAME}} - C_{\text{FAME}_1} \quad (2)$$

$$C_{\text{FAGC}} = \frac{C_{\text{FAME}_1}}{2} - C_{\text{FAME}_2} \quad (3)$$

## 2.6. Potassium quantification in biodiesel phase

An extraction procedure was done to quantify potassium in biodiesel phase at the best reaction conditions in triplicate. This analysis intended to show how much of the reaction took places in homogeneous and heterogeneous pathways. For this study, three successive potassium extraction steps from the biodiesel phase were carried out mixing acid aqueous solution followed by centrifugation. Then, aqueous phase was collected and analyzed by atomic emission in a flame spectrometer (Model Agilent 240 AA). It is worthwhile to say that this part of the work did not intend to create a method to wash biodiesel for legislation purity levels.

## 3. Results and discussion

Reaction conditions as time temperature, DMC to oil molar ratio and catalyst concentration in relation to oil mass was optimized aiming to convert all the triglycerides.

### 3.1. Oil characterization

The fatty acid profile of soybean oil, esterificable matter, acid value and water content are presented in Table 1.

As expected for a commercial oil, acid and water value are low and esterificable matter is very high. The fatty acid profile is also in accordance to the vast results already presented in the literature (ARANSIOLA et al., 2013) (ARANSIOLA et al., 2013; PRADOS et al., 2012).

Table 1. Refined soybean oil properties

Property	Measured value
Acid value (mg KOH/g)	0.145
Acid value (wt% of C18:2)	0.07
Water content (wt%)	0.08
Esterificable matter (wt% of C18:2)	99
Fatty acid profile (wt%)	
Palmitic acid	10.3
Stearic acid	3.3
Oleic acid	26.5
Linoleic acid	53.0
Linolenic acid	5.4
Others	1.5

### 3.2. Assessment of methanol role in the reaction medium

In the recrystallization process not all methanol is removed during evaporation. A complete methanol removal would not be adequate, since it is aimed to generate very small particles, and these particles would grow up if a complete solvent removal would be performed. Furthermore, this small amount of methanol in the medium acts like an agent that improves the wettability of the catalyst surface improving particle dispersion and favoring heterogeneous pathway reaction.

Moreover, methanol is able to dissolve more catalyst in the reaction medium since methanol solubilizes in DMC/oil mixture, favoring homogeneous pathway reaction. Similar remark was reported by Casas et al. (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2013).

Therefore, for recrystallized catalyst reactions in this work, a homogeneous and heterogeneous reaction take place simultaneously due to recrystallization procedure. Some methanol in the medium is expected and necessary because it improves and enables heterogeneous and homogeneous pathways, respectively.

It is also important to point out the small amount of methanol present in the reaction medium was not sufficient to carry out a transesterification via methanolysis. For instance, a reaction with a 6:1 DMC:oil molar ratio and 2wt% of catalyst concentration, only 0.5 mole of methanol per mole of oil is present. As the methanolysis stoichiometric sets a methanol to oil molar ratio of 3:1, less than 6 times of the methanol required is present in the reaction medium, which is a very low amount compared to DMC present in the medium.

### 3.3. Preliminary kinetic tests

A kinetic study was done primarily to investigate how long the reaction takes place and to determine the time that sampling would be done to the progress of the work. Surprisingly, the kinetic shows the reaction was almost at chemical equilibrium even right after doing reagents mixture at initial times. As it is shown in Fig. 3, for a reaction with 2.0wt% of catalyst (based on oil weight), 4:1 DMC:oil molar ratio and 40°C, at zero time sample (after dumping oil into slurry-DMC mixture) a 85% TG conversion was achieved and after 15 minutes, TG conversion raised only 10%. At 15 minutes, TG conversion is practically the same than 1 hour for all reactions and achieving a 99% of TG conversion at 80°C. Therefore, 15 minutes of reaction was chosen for the evaluation of others variables because it is a sufficient time to the reaction reach almost the equilibrium.

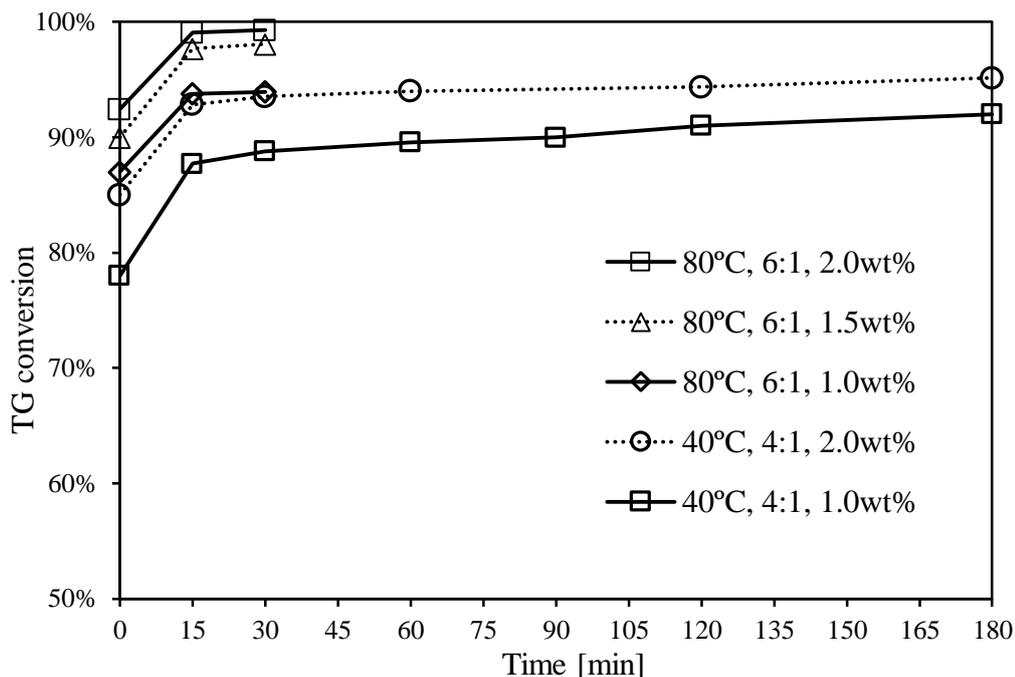


Fig. 3. Triglycerides conversion kinetics for different conditions of temperature, DMC:oil molar ratio and catalyst loading in relation to oil mass. Experimental data were linked for better visualization.

Such a small time for transesterification reaction with DMC only have been reported in literature by authors that investigated supercritical DMC conditions of reactions (ILHAM; SAKA, 2009, 2011, 2012; RATHORE; NEWALKAR; BADONI, 2016). In their works, a reaction time of 9 to 25 minutes was necessary to achieve a TG conversion level of 95% at temperature about 300°C and pressure about 15 MPa.

### 3.4. Effect of the variables

#### 3.4.1. Temperature

Temperature is an important reaction variable. In this work, to study the effects of temperature, reactions with 4:1 DMC to oil molar ratio and 2wt% (based on oil weight) of catalysts loading were carried out at 40, 60 and 80°C, collecting sample after 15min of reaction. Results are presented in Fig. 4.

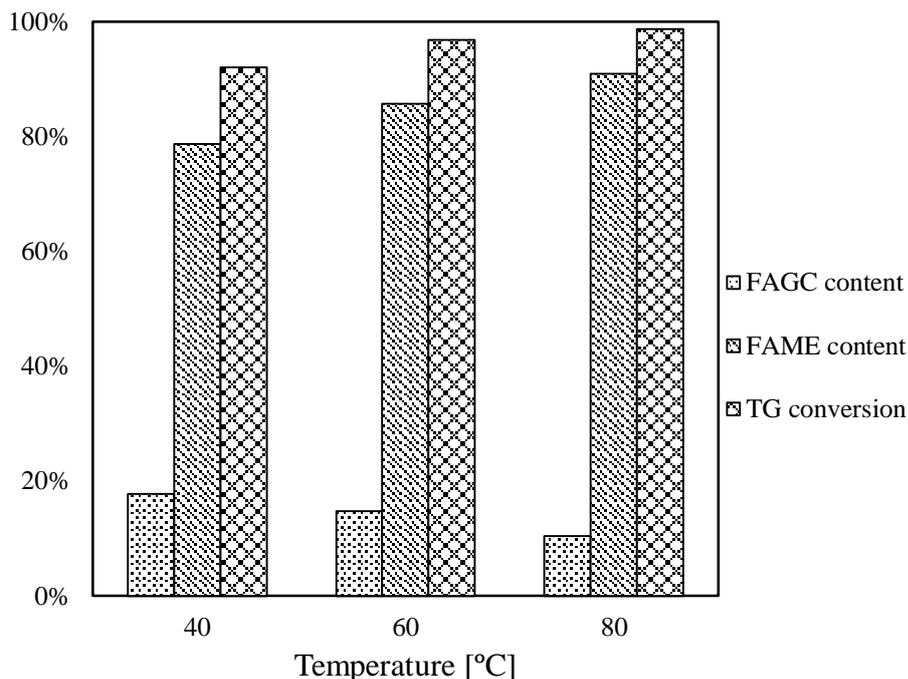


Fig. 4. FAME and FAGC content and TG conversion for reactions at 4:1 molar ratio, 2wt% of catalyst and 15min of reaction for different temperatures.

As it can be seen in Fig. 4, a temperature increasing is associated by higher TG conversion and FAME content besides lower FAGC content. These results are an indicative of reaction rate increasing for both reaction step. At 80°C, triglycerides were almost completely consumed. The FAME content of only 91% for almost 99% of TG conversion is due 10wt% FAGC presence in the biodiesel phase.

In many works concerning transesterification with DMC, authors have fixed temperature at 90°C, which is the DMC refluxing temperature (FABBRI et al., 2007; ISLAM et al., 2013; ZHANG et al., 2010a). Other authors range temperature from 120-160°C (SYAMSUDDIN; HAMEED, 2016), 45-80°C (KAI et al., 2014) and 70-200°C (DAWODU et al., 2014). Nevertheless, positive effect of temperature in TG conversions was observed in all these reports.

For the sequence of the work, temperature of 80°C was chosen due to highest TG conversion.

### 3.4.2. DMC to oil molar ratio

Since transesterification of vegetable oil and DMC is a stepwise reaction, DMC to oil molar ratio is an important variable to analyze. The stoichiometric reaction demands 2 moles of DMC to achieve the total conversion of TGs, generating 3 moles of FAMES and 1 mole of GDC. Therefore reactions at 80°C and 2wt% of catalyst for 15min was carried out

ranging DMC to oil molar ratio of 2:1, 4:1, 6:1 8:1 and 10:1. The results in Fig. 5 show that more than a TG conversion higher than 99% is achieved between 6:1 to 10:1 molar ratios. Also it can be seen that no significant differences in FAME content were achieved in ratios higher than 6:1. This result is an indicative that chemical equilibrium was reached. As a result, DMC:oil molar ratio of 6:1 was chosen the best point to the following studies.

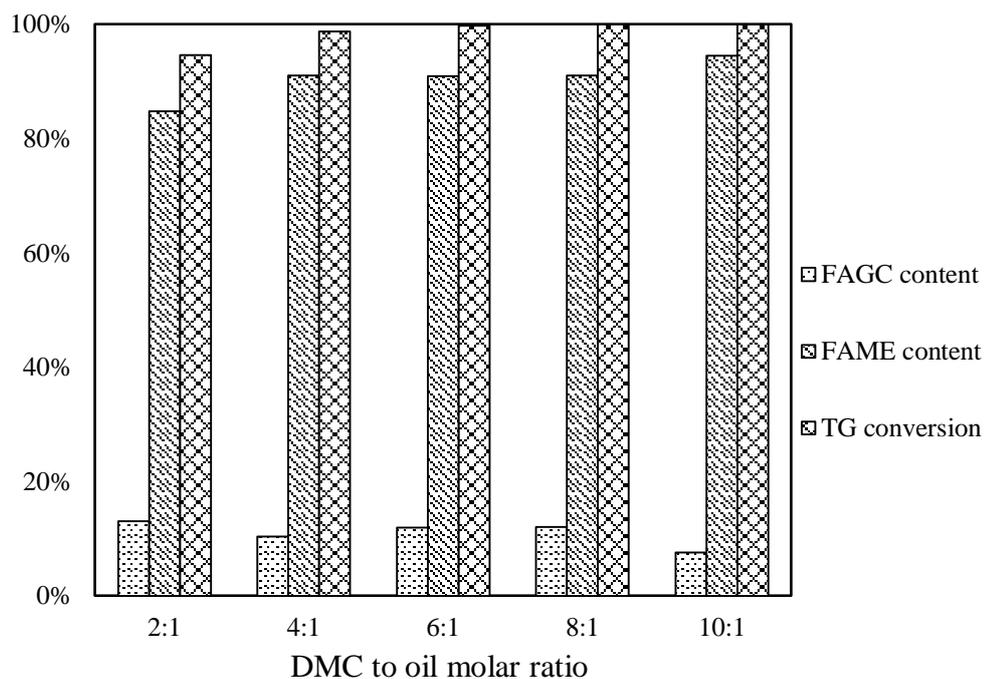


Fig. 5. FAME and FAGC contents and TG conversion for reactions at 80°C, 2wt% of catalyst and 15min for different DMC:oil molar ratios.

In previous works which DMC was used for transesterification of vegetable oils, DMC to oil molar ratio of 10:1 was found to be optimum by Rathore et al (RATHORE et al., 2015) as well as Zhang et al (ZHANG et al., 2010b). Others authors as Dawodu et al (DAWODU et al., 2014) and Syamsuddin et al (SYAMSUDDIN; MURAT; HAMEED, 2015) reported molar ratios of 9:1 and 15:1 as the best results, respectively. Kai et al (KAI et al., 2014) used a similar recrystallization method for sodium methoxide and obtained an optimum DMC:oil molar ratio of 3:1. That is the closest result to this work and confirms the statement that recrystallization process can reduce the DMC quantities.

### 3.4.3. Catalyst loading

Catalyst loading until this point was 2wt% for all experiments and TG conversion of 99% level was obtained. Experiments with less catalyst loading were carried out aiming to

decrease and optimize the amount utilized. Therefore, reactions at 80°C, 6:1 DMC:oil molar ratio for 15min were done varying catalyst loading in 1, 1.5 and 2wt% in relation of oil weight.

As shown in Fig. 6, a reduce in catalyst loading for values below 2wt% resulted in a TG conversion decreasing. Less catalyst in reaction medium decreased reaction rate for both reaction step, then yielding less products at same condition.

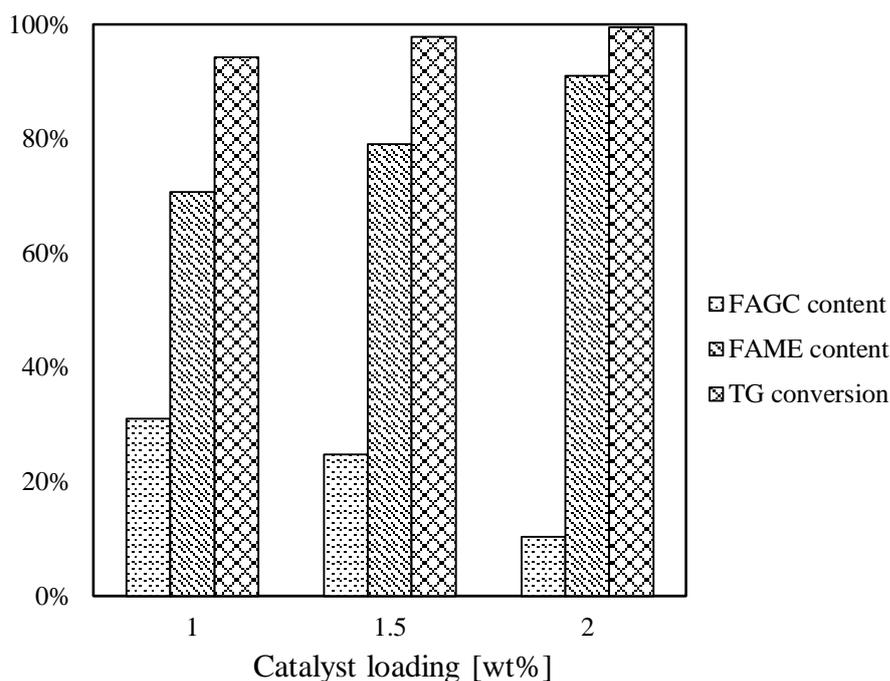


Fig. 6. FAME and FAGC contents and TG conversion for reaction at 80°C, 6:1 molar ratio and 15min for different catalyst loading.

Fabbri et al. (FABBRI et al., 2007) firstly reported in literature TG conversion higher than 99% in transesterification with DMC catalyzed by sodium methoxide. The condition they have used was 6h of reaction, 3:1 DMC:oil molar ratio, 90°C, 0.3wt% of catalyst added as 30wt% methanolic solution. Dawodu et al. (DAWODU et al., 2014) reported a 92% of TG conversion with 300min of reaction, 9:1 DMC:oil molar ratio, 90°C and 10wt% of potassium methoxide catalyst without methanol. Despite the works have both utilized potassium methoxide, a huge difference in catalyst concentration can be seen. This can be explained by methanol presence in reaction medium for the first cited report, since methanol is capable of dissolve potassium methoxide in a DMC/oil mixture increasing greatly reaction rate compared to a heterogeneous reaction without methanol.

From the results presented above, the most suitable condition in this work for the transesterification reaction between DMC and soybean oil with recrystallized potassium

methoxide is at 80°C, 6:1 DMC:oil molar ratio and 2wt% of catalyst loading in relation to oil mass achieving more than 99% of TG conversion.

### 3.5. Methanol effect in recrystallized reaction

Due to its relevance role, methanol influence was evaluated in this work. Methanol amount into reaction was strictly controlled weighing catalyst slurry before and after partial solvent removal. For all reactions in this work, catalyst slurry was a mixture composed by half of methanol and another half of potassium methoxide in mass basis, since equilibrium conditions were achieved in the rotary evaporator in catalyst preparation step. Therefore, a reaction with 2wt% of catalyst have twice methanol amount than a 1wt% catalyst reaction. Because of this, two reactions with 1wt% and 1.5wt% of catalyst at 80°C and DMC:oil molar ratio of 6:1 were performed adding pure methanol to the reaction medium in order to have the same quantity of methanol as a 2wt% catalyst reaction.

The results show that methanol addition has higher influence in FAME content than in TG conversion, as can be observed in Fig. 7 and Fig. 8. The increase of FAME content can be explained by the higher presence of methoxide ions in the reaction medium due to higher catalyst solubilization induced by methanol. More methoxide ions could be leading reaction towards FAMES from FAGC intermediate. On the other hand, TG conversion was not deeply affected maybe because of the great affinity between DMC and oil, which does not occur with methanol.

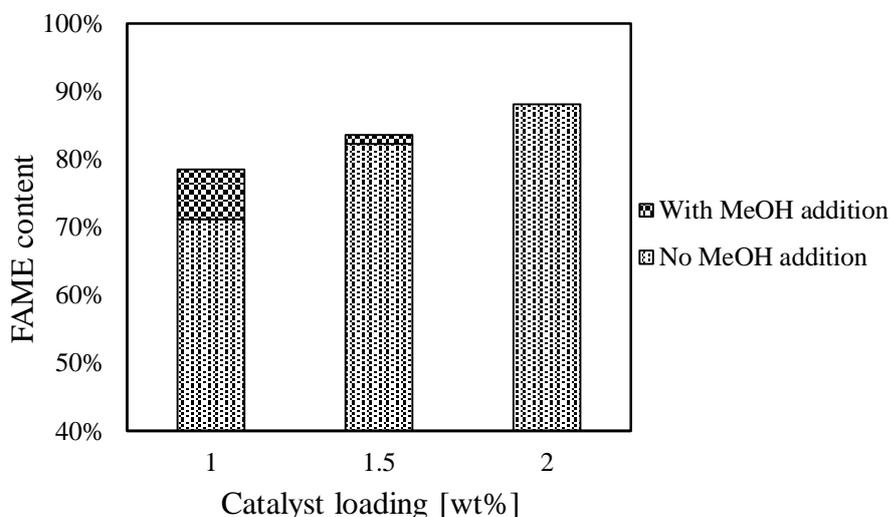


Fig. 7 - FAME content with and without methanol addition at 80C and 6:1 DMC:oil molar ratio for different catalyst loading.

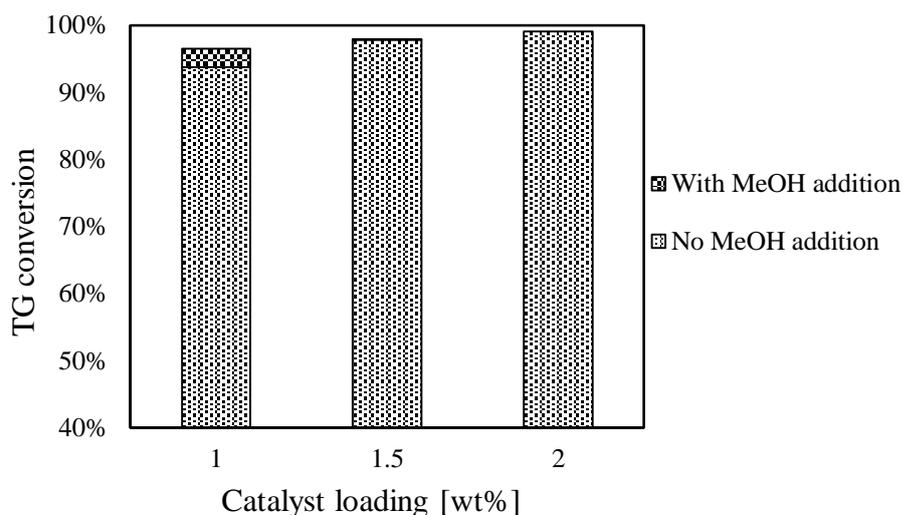


Fig. 8 - TG conversion with and without methanol addition at 80C and 6:1 DMC:oil molar ratio for different catalyst loading.

### 3.6. Comparison between heterogeneous and recrystallized reactions

A comparison between heterogeneous and recrystallized reaction was carried out at the most suitable condition of 2wt% of catalyst, 6:1 DMC:oil molar ratio and 80°C. In Fig. 9 it can be seen that recrystallized catalyst reaction is much faster than heterogeneous catalyst one, since TG conversion of 99% against 20% in the same condition can be observed. This can be explained by the dispersion inefficiency of the catalyst particles at heterogeneous reaction, since in recrystallized reaction methanol acts as a co-solvent improving catalyst surface wettability in DMC/oil mixture. Besides, in recrystallized reaction methanol solubilizes part of the catalyst, enhancing the reaction rate through a homogeneous pathway.

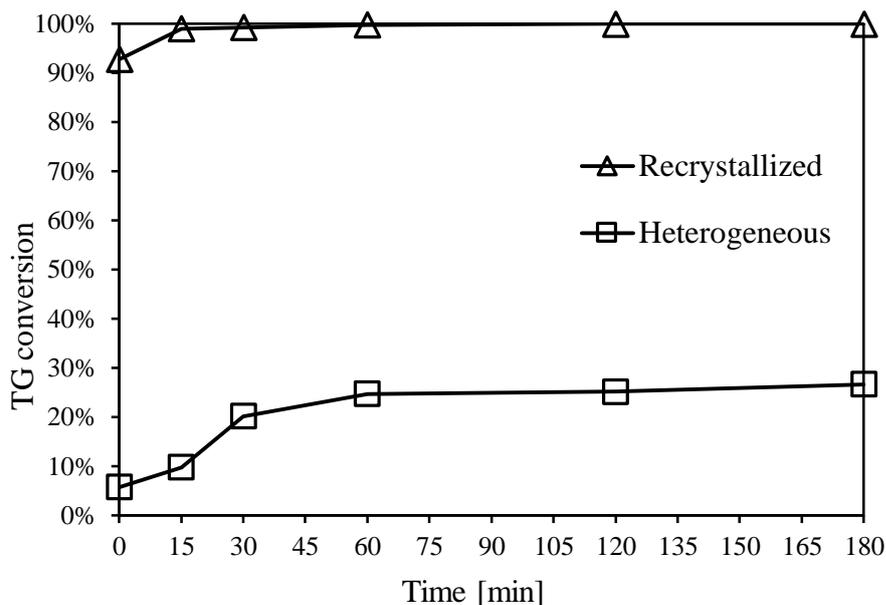


Fig. 9 - Heterogeneous and recrystallized kinetics comparison at 6:1 DMC:oil molar ratio, 2wt% of catalyst and 80°C.

There is a great polarity difference between potassium methoxide and DMC. Because of that, powder catalyst utilized directly in oil/DMC mixture to perform a heterogeneous reaction is unworkable. This can be seen when a 6:1 DMC:oil molar ratio, 5wt% of catalyst and 80°C reaction is performed and a great catalyst agglomerate is formed into the reactor. In other words, catalyst particles do not disperse and tend to adhere on reactor surface and themselves even under vigorous agitation. This issue is responsible for catalyst mass loss due to the ineffective particles suspension. Similar results are reported by Rathore et al. (RATHORE et al., 2015) in transesterification with DMC catalyzed by potassium hydroxide.

### 3.7. Potassium quantification in biodiesel phase for recrystallized reaction

As stated previously, recrystallized potassium methoxide reaction took places in a heterogeneous and homogenous pathways, through small catalyst particles and methanol catalyst solubilization respectively. But this homogeneous reaction creates a drawback due to potassium methoxide solubilized that need to be removed from biodiesel. To quantify potassium in biodiesel phase, and extraction procedure was carried out for reactions at the most suitable condition, which is at 80°C, 6:1 DMC:oil molar ratio and 2wt% of catalyst after 15min, and results are show in Table 2.

Table 2. Potassium quantification in biodiesel phase

Sample	Potassium content, mg K/g biodiesel			
	1th	2th	3th	Total
Reaction 1	5.0	1.9	0.0	6.9
Reaction 2	4.4	1.2	0.0	5.6
Reaction 3	4.0	0.8	0.0	4.8
Average				5.8±1.1

Since initial potassium concentration was 11.4 mg K/g oil (2wt% of potassium methoxide in relation to oil mass) and 5.8 mg K/g biodiesel remained in biodiesel phase, it can be pointed out that half of fed catalyst is lost during washing step. On the other hand, another half of catalyst probably separate from biodiesel phase along with GDC phase on centrifugation process. Recovery of this separated catalyst could be possible under solvent solubilization followed by a recrystallization step.

From the average potassium content in Table 2, it can be concluded that biodiesel necessarily would need a washing step to attend legislation limits, which is 5 mg K/kg biodiesel (EN 14214).

#### 4. Conclusion

Transesterification of soybean oil with DMC catalyzed by recrystallized methoxide potassium was studied aiming to achieve the highest triglyceride conversion varying temperature, DMC to oil molar ratio and catalyst loading. At the most suitable condition, more than 99% of triglyceride conversion was reached with 91wt% of FAME content at 80°C, 6:1 molar ratio and 2wt% catalyst loading in relation to oil mass. Methanol in the medium increased drastically reaction rate due to partial homogenization of catalyst in DMC/oil mixture and to its co-solvent role improving catalyst particles dispersion. Heterogeneous reaction achieved a 20% TG conversion, while reaction with recrystallized catalyst reached a 99% TG conversion in same conditions. A drawback of this method is the washing step necessary to remove 5.8 mg K/g biodiesel of catalyst from the biodiesel phase to attend legislations limits.

## 5. Acknowledgements

The authors would like to thank to CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico) for financial support and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholarships.

## 6. References

- ABBASZAADEH, A. et al. **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. Energy Conversion and Management. *Anais...Elsevier Ltd*, 2012Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>>
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production : State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2013.
- ARICÒ, F.; TUNDO, P. Dimethyl carbonate as a modern green reagent and solvent. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, n. 6, p. 479–489, 2010.
- CALERO, J. et al. **An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines***Renewable and Sustainable Energy Reviews*Elsevier, , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>>
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel**, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.
- DAWODU, F. A. et al. Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. **Renewable Energy**, v. 68, p. 581–587, 2014.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. October, p. 0–1, 2016.
- DXIB, Y. Diesel Fuels Technical Review. **Image Rochester NY**, v. FTR-2, n. Diesel Fuels Technical Review, p. 116, 2007.
- FABBRI, D. et al. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. **Fuel**, v. 86, n. 5–6, p. 690–697, 2007.
- GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712–725, 2015.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. **Lab. Pract.**, v. 22, n. October, p. 474–476, 1973.

- ILHAM, Z.; SAKA, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1793–1796, 2009.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. **Lipid Technology**, v. 23, n. 1, p. 10–13, 2011.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. **Fuel**, v. 97, p. 670–677, 2012.
- ISLAM, M. R. et al. Kinetics of triazabicyclodecene-catalyzed canola oil conversion to glycerol-free biofuel using dimethyl carbonate. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1564–1569, 2013.
- KAI, T. et al. Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 360–363, 2014.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. [s.l.] AOCS, 2005.
- LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.
- 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.
- LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, p. 287–316, 2014.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; 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.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 45, n. 3, p. 229–266, 2009.
- NOTARI, M.; RIVETTI, F. **Use of a Mixture of Esters of Fatty Acids as Fuel or Solvent**, 2004.
- OCHOA-GÓMEZ, J. R. et al. Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 3368, 2012.
- PANCHAL, B. M. et al. Production of DMC-BioD from Pongamia pinnata seed oil using

- dimethyl carbonate. **Fuel**, v. 109, p. 201–205, 2013.
- PANCHAL, B. M. et al. Kinetics of the transesterification of non-edible *Thevetia peruviana* seed oil with dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2016.
- PRADOS, C. P. et al. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476–481, 2012.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 14–22, 2010.
- RATHORE, V. et al. *Jatropha* and *Karanja* oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, v. 140, p. 597–608, 2015.
- RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. P. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy for Sustainable Development**, v. 31, p. 24–49, 2016.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.
- SINGH, D. et al. Zinc/Lanthanum Mixed-Oxide Catalyst for the Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 140605140950009, 2014.
- SUN, S. et al. Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 50, n. 2, p. 99–107, 2014.
- SYAMSUDDIN, Y.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol free-fatty acid methyl esters from *Jatropha* oil over Ca-La mixed-oxide catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 181–188, 2016.
- SYAMSUDDIN, Y.; MURAT, M. N.; HAMEED, B. H. Transesterification of *Jatropha* oil with dimethyl carbonate to produce fatty acid methyl ester over reusable Ca-La-Al mixed-

oxide catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 1356–1361, 2015.

TAMBOLI, A. H.; CHAUGULE, A. A.; KIM, H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 530–544, 2017.

TUNDO, P.; SELVA, M. The chemistry of dimethyl carbonate. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 706–716, 2002.

WEC. World Energy Resources. **World Energy Council Report**, v. 1, p. 468, 2016.

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.

ZHANG, L. et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8144–8150, 2010a.

ZHANG, L. et al. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3960–3965, 2010b.

#### 4 - CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se a reação de transesterificação de óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio.

O óleo de soja foi caracterizado determinando-se o perfil de ácidos graxos, o conteúdo de água, acidez e matéria esterificável. Os resultados foram de acordo com o esperado para um óleo comercial, com baixo conteúdo de água e acidez, e elevada matéria esterificável.

Foi desenvolvido um método de recristalização do catalisador após dissolvê-lo em metanol com subsequente evaporação parcial do solvente. A retirada completa do solvente se mostrou indesejável para a garantia de um tamanho de partícula de catalisador pequena. Além disso, a presença do metanol no meio reacional foi responsável pela dissolução parcial do catalisador no meio, possibilitando uma rota catalítica parcialmente homogênea. As pequenas partículas de catalisador recristalizado foram beneficiadas pela presença do metanol devido à melhora na sua dispersividade, conseguindo-se manter em suspensão com maior eficiência para catalisar a reação por via heterogênea.

Foram avaliadas variáveis reacionais como tempo, temperatura, razão molar de reagentes e concentração de catalisador. Experimentos cinéticos preliminares foram realizados com intuito de determinar o tempo de reação. Determinou-se que em 15 min a reação se encontrava praticamente em equilíbrio químico.

Experimentos determinaram que a melhor condição reacional foi a 80 °C, 6:1 de razão molar de carbonato de dimetila para óleo e 2% de catalisador em base mássica em relação ao óleo. Para esta condição, uma conversão de triglicerídeos maior que 99% foi obtida produzindo uma mistura de ésteres metílicos de ácido graxo e monoésteres graxos de glicerol carbonato, com concentração aproximada de 90% e 10% respectivamente em base mássica.

Uma comparação entre a reação catalisada por catalisador sem tratamento e com recristalização foi feita. Nas mesmas condições reacionais, uma conversão de triglicerídeos de 20% e 99%, respectivamente, foi obtida. A baixa conversão para o catalisador sem tratamento se deve à condição reacional heterogênea pura que ele emprega na reação. Já para o catalisador com recristalização, a presença de metanol no meio possibilita dissolução de parte do catalisador no meio reacional, catalisando a reação também por via homogênea, além de reduzir o tamanho de partícula dos catalisadores na fase heterogênea.

A quantidade de metanol no meio reacional foi quantificada e determinou-se a presença de 6 vezes menos metanol que a quantidade necessária para reação estequiométrica com triglicerídeos. Além disso, a adição de mais metanol afetou em menor grau a conversão de triglicerídeos que o conteúdo de ésteres metílicos de ácido graxo.

A quantidade de potássio na fase biodiesel foi quantificada e observou-se que metade da massa inicial de catalisador ficou retido na fase biodiesel. Este resultado implica na necessidade de lavagem da fase biodiesel para retirada do catalisador, que conseqüentemente não é reutilizado.

#### 4.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, ficam como sugestão para futuros trabalhos:

- Análise minuciosa nas fases da reação para determinação de suas composições e de potenciais processos de separação.
- Estudar a cinética da reação, com as etapas reacionais envolvidas para determinar a etapa limitante do processo.
- Estudo do processo de lavagem para a retirada de potássio da fase biodiesel;

## 5 - REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH, A. et al. **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. Energy Conversion and Management. **Anais...**Elsevier Ltd, 2012Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>>
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production : State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2013.
- ARICÒ, F.; TUNDO, P. Dimethyl carbonate as a modern green reagent and solvent. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, n. 6, p. 479–489, 2010.
- CALERO, J. et al. **An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines****Renewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier, , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>>
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel**, v. 106, n. 865, p. 869–872, 2013.
- DAWODU, F. A. et al. Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. **Renewable Energy**, v. 68, p. 581–587, 2014.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. October, p. 0–1, 2016.
- DXIB, Y. Diesel Fuels Technical Review. **Image Rochester NY**, v. FTR-2, n. Diesel Fuels Technical Review, p. 116, 2007.
- FABBRI, D. et al. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethyl carbonate. **Fuel**, v. 86, n. 5–6, p. 690–697, 2007.
- GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712–725, 2015.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. **Lab. Pract.**, v. 22, n. October, p. 474–476, 1973.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1793–1796, 2009.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. **Lipid Technology**, v. 23, n. 1, p. 10–13, 2011.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. **Fuel**, v. 97, p. 670–677, 2012.
- ISLAM, M. R. et al. Kinetics of triazabicyclodecene-catalyzed canola oil conversion to glycerol-free biofuel using dimethyl carbonate. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1564–1569, 2013.
- KAI, T. et al. Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 360–363, 2014.

- KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. [s.l.] AOCS, 2005.
- LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.
- 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.
- LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, p. 287–316, 2014.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; 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.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 45, n. 3, p. 229–266, 2009.
- NOTARI, M.; RIVETTI, F. **Use of a Mixture of Esters of Fatty Acids as Fuel or Solvent**, 2004.
- OCHOA-GÓMEZ, J. R. et al. Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 3368, 2012.
- PANCHAL, B. M. et al. Production of DMC-BioD from Pongamia pinnata seed oil using dimethyl carbonate. **Fuel**, v. 109, p. 201–205, 2013.
- PANCHAL, B. M. et al. Kinetics of the transesterification of non-edible Thevetia peruviana seed oil with dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2016.
- PRADOS, C. P. et al. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476–481, 2012.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 14–22, 2010.
- RATHORE, V. et al. Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, v. 140, p. 597–608, 2015.
- RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. P. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy for Sustainable Development**, v. 31, p. 24–49, 2016.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and

- prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.
- SINGH, D. et al. Zinc/Lanthanum Mixed-Oxide Catalyst for the Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 140605140950009, 2014.
- SUN, S. et al. Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 50, n. 2, p. 99–107, 2014.
- SYAMSUDDIN, Y.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol free-fatty acid methyl esters from Jatropha oil over Ca-La mixed-oxide catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 181–188, 2016.
- SYAMSUDDIN, Y.; MURAT, M. N.; HAMEED, B. H. Transesterification of Jatropha oil with dimethyl carbonate to produce fatty acid methyl ester over reusable Ca-La-Al mixed-oxide catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 1356–1361, 2015.
- TAMBOLI, A. H.; CHAUGULE, A. A.; KIM, H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 530–544, 2017.
- TUNDO, P.; SELVA, M. The chemistry of dimethyl carbonate. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 706–716, 2002.
- WEC. World Energy Resources. **World Energy Council Report**, v. 1, p. 468, 2016.
- 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.
- ZHANG, L. et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8144–8150, 2010a.
- ZHANG, L. et al. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3960–3965, 2010b.

## 6 – MATERIAL SUPLEMENTAR

Serão apresentados neste capítulo os materiais utilizados para elaboração deste trabalho, a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos resultados.

O capítulo será organizado de forma que primeiramente as principais características dos materiais serão descritas, o que se incluem os reagentes e equipamentos. Em seguida, uma breve descrição da forma como foram obtidos os resultados que serão posteriormente discutidos.

### 6.1 – REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

#### 6.1.1 – Principais reagentes empregados

Para as reações de transesterificação, óleo de soja refinado comercial foi comprado em um mercado local e caracterizado para ser matéria-prima. Carbonato de dimetila (99%) grau ReagentPlus® e catalisador metóxido de potássio (95%) em pó foram adquiridos pela Sigma Aldrich, Brasil. Para a recristalização do catalisador, metanol grau HPLC foi adquirido pela Dinâmica, Brasil.

Para quantificação em cromatografia gasosa, heptadecanoato de metila (grau analítico) e tricaprina (grau analítico) foram utilizados como padrões internos. Como padrões de referência para FAMES foram adquiridos palmitato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila. Trioleato, dioleato e monooleato foram utilizados como padrão de referência para triglicerídeos e intermediários da reação. Todos estes componentes foram obtidos pela Sigma Aldrich, Brasil.

Como solventes de diluição de amostras e padrões, heptano (99%) e piridina (99%) foram obtidos pela Sigma Aldrich, Brasil.

##### 6.1.1.1 – Caracterização do óleo de soja

A matéria-prima foi caracterizada para obter dados sobre a composição dos ácidos graxos, acidez, conteúdo esterificável e umidade.

Hartman e Lago (1973) relataram um método fácil e rápido de se converter completamente em FAMES toda matéria esterificável em amostras de óleos. Este método foi utilizado para se determinar a composição dos ácidos graxos e o conteúdo esterificável do

óleo de soja comercial utilizado para as reações após conversão total para FAMES e posterior análise por cromatografia gasosa.

A acidez foi determinada por titulação com hidróxido de potássio alcoólico e detecção em eletrodo para meio não aquoso.

A umidade foi determinada por titulação com reagente de Karl Fisher e detecção em condutivímetro.

### 6.1.2 – Equipamentos utilizados

As reações de transesterificação eram feitas dentro de um balão de fundo redondo de vidro (BFR) com capacidade de 120 mL. O balão era submerso em banho de glicerina aquecido e agitado para controle da temperatura da reação. O controle de temperatura era feito através de um controlador PID que fazia leitura da temperatura da reação através de um termopar posicionado dentro do meio reacional e atuava sobre uma resistência elétrica mergulhada no banho de glicerina. O meio reacional era agitado por um agitador magnético.

Amostras da reação eram coletadas através de um tubo maleável de material inerte (PTFE) de diâmetro aproximado de 2mm acoplado a uma seringa. O tratamento das amostras eram feitos utilizando uma centrífuga e um rotaevaporador da Büchi.

Análises cromatográficas eram feitas com um cromatógrafo gasoso da Shimadzu, modelo QP2010 Ultra, equipado com injetor automático SPLIT e detector FID. Uma coluna capilar Zebron modelo ZB-5HT Inferno de 15m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,10µm de filme foi utilizada para separação dos componentes.

## 6.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.2.1 – Métodos empregados para realizar as reações

O procedimento para uma reação de transesterificação com catalisador recristalizado tinha início na obtenção de lama de catálise, assim chamada pela característica viscosa e opaca que o catalisador recristalizado fica quando em suspensão em metanol saturado. A lama de catálise era obtida dissolvendo-se a massa de catalisador desejada em metanol seguido de evaporação do excesso de solvente no rotaevaporador. A solução de catalisador em metanol era preparada em um béquer, transferida para o BFR e processado no rotaevaporador durante 30min a uma temperatura de 50°C e com 50mbar de pressão. A lama

de catalisador é composta por partículas muito finas de catalisador recristalizado dispersas em metanol saturado. Ela é muito higroscópica, dessa forma, sempre era utilizado o mesmo BFR que na sequência seria utilizado para fazer a reação para proteger a lama da umidade no manuseio.

A quantidade desejada de DMC era pesada diretamente dentro do BFR que já continha a lama de catálise, assim o DMC ajudava a dispersar melhor as partículas recristalizadas além de ajudar na recristalização de uma parcela maior de catalisador dissolvido, já que o catalisador é insolúvel no DMC.

O BFR com a lama de catálise e DMC era, então, mergulhado no banho de glicerina, colocado sob agitação magnética e aquecido na temperatura de reação. Paralelamente, a massa desejada de óleo de soja comercial era pesada em um béquer e aquecido separadamente em uma chapa de aquecimento controlando a temperatura com um termômetro. Quando a temperatura do BRF e do óleo de soja atingiam a temperatura de reação, o óleo de soja era despejado dentro do BRF começando a contagem do tempo de reação.

Amostras da reação eram coletadas em tempos distintos com o tubo de PFTE sendo introduzido no meio reacional e sugando aproximadamente 2 mL de volume reacional com a seringa. As amostras então eram depositadas em um tubo falcon de 15 mL que era mergulhado em banho de gelo. Após resfriamento completo da amostra, a mesma era levada para a centrífuga durante 10min a 3500rpm para completa separação das fases. A fase superior da amostra era coletada com auxílio de pipeta de Pasteur e transferida para um balão de fundo redondo para evaporar o excesso de DMC no rotaevaporador durante 30min a 90°C e 200mbar de pressão. As amostras, então, eram armazenadas em falconetes de vidro na geladeira até análise por cromatografia gasosa.

#### 6.2.2 – Realização da extração de potássio da fase biodiesel

Um procedimento para extrair completamente o catalisador da fase biodiesel foi realizado para quantificar a parcela de catalisador que ficava retido na fase após a reação feita nas melhores condições encontradas.

Foi feito uma solução aquosa ácida de ácido clorídrico a 5% para extrair o catalisador em um processo de agitação vigorosa do biodiesel com a solução ácida seguido de separação das fases por centrifugação. O procedimento de extração foi feito em três etapas e a fase

aquosa era coletada após a separação para posterior quantificação de potássio em espectrômetro de chama operando em modo de emissão atômica.

### 6.3 – QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES

Aproximadamente 100mg de amostra era pesada em um balão volumétrico de 10mL e dissolvida em heptano. Em um vial próprio para análise em cromatógrafo gasoso, pipetava-se 1000µL da solução de amostra juntamente com 500µL de solução de padrão interno para FAMES e 100µL de padrão interno para triglicerídeos. Após homogeneização do vial, 1µL da solução final era injetada no cromatógrafo através do injetor automático.

O cromatógrafo possuía Hélio como gás de arraste e as condições de uso estão apresentadas no Capítulo 3, na seção de materiais e métodos.

O tempo de retenção de cada componente na corrida cromatográfica foi determinado injetando cada um separadamente. Então estimou-se uma janela de integração para os FAMES e os triglicerídeos que eram quantificados usando padrões internos, o heptadecanoato de metila e a tricaprina respectivamente.

Considerando o fator de resposta relativo entre FAMES e seu padrão interno como sendo igual a 1, o mesmo que para triglicerídeos e seu respectivo padrão interno, a fração mássica de FAME ou triglicerídeos em cada amostra era determinada pela expressão abaixo:

$$X_i = \frac{A_i}{A_{PI}} \cdot \frac{m_{PI}}{m_{amostra}}$$

Onde:

- $X_i$  é a fração mássica de FAME ou triglicerídeo;
- $A_i$  é o valor da área integrada na janela de tempo de FAME ou triglicerídeo;
- $A_{PI}$  é o valor da área do padrão interno de FAME ou triglicerídeo;
- $m_{PI}$  é a massa de padrão interno de FAME ou triglicerídeo contida no volume pipetado;
- $m_{amostra}$  é a massa de amostra contida no volume pipetado.

A quantificação de FAGC não é possível pelo mesmo método pois não há disponível comercialmente padrão para este componente. Porém podemos quantificar indiretamente, como apresentado no Capítulo 3.

Quantificado a quantidade de triglicerídeos nas amostras, podemos determinar a conversão de triglicerídeos através da expressão:

$$C_{TG} = 1 - \frac{m_{TG,amostra}}{m_{TG,inicial}}$$

Onde:

$C_{TG}$  é a conversão de triglicerídeos;

$m_{TG,amostra}$  é a massa de triglicerídeos presente na amostra;

$m_{TG,inicial}$  é a massa de triglicerídeos inicial.

Se fizermos uma quantificação de qualquer meio reacional inicial sem a reação ter avançado, a fração molar

#### 6.4 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS INVESTIGADAS

Para alcançar o objetivo do trabalho avaliou-se variáveis como tempo, temperatura, razão molar de DMC para óleo e quantidade de catalisador. As melhores condições reacionais foram escolhidas se baseando na conversão de triglicerídeos.

O tempo foi avaliado fazendo cinéticas em algumas condições baseadas em trabalhos presentes na literatura e tem como objetivo determinar o tempo ideal para se fazer coletas das amostras no seguimento do trabalho.

Temperaturas de 40, 60 e 80°C foram avaliadas, todas abaixo da temperatura de refluxo do DMC que é de 90°C. Razões molares de DMC para óleo de 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 e 10:1 assim como quantidade de catalisador de 1, 1,5 e 2% em relação ao óleo foram avaliados também para se encontrar a melhor condição reacional.

O procedimento para se determinar a melhor condição foi feito da seguinte forma: primeiramente determinou-se a melhor temperatura para uma condição pré-determinada em trabalhos da literatura, então substituiu-se a temperatura da condição pré-determinada pela melhor temperatura obtida para avaliar a próxima variável que foi a razão molar. Para determinar a melhor quantidade de catalisador, utilizou-se as melhores condições de temperatura e razão molar anteriormente determinadas.