

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

MARIANE SILVA ROSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATERIAIS COM ALTOS TEORES
DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MARIANE SILVA ROSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATERIAIS COM ALTOS
TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Luiz Eduardo P. Borges - D. C.

Rio de Janeiro

2007

c 2007

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

R788p Rosa, Mariane Silva

Produção de Biodiesel a partir de materiais com altos teores de ácidos graxos livres / Mariane Silva Rosa.

- Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2007.
90 f. : il., graf., tab.

Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2007.
Dissertação (mestrado) - Instituto

Gordurosos. 1. Biodiesel. 2. Catálise Ácida. 3 Resíduos

CCD 660

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

MARIANE SILVA ROSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MATERIAIS COM ALTOS
TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges - D. C.

Aprovada em 08 de fevereiro de 2007 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges - D. C. do IME - Presidente

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva – D. C. da COPPE/UFRJ

Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez – D. C. do IME

Rio de Janeiro

2007

Aos meus pais Amaro e Solange e irmãs, Iolanda e Ana Carolina por tudo que representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o verdadeiro autor das nossas vidas.

Ao Instituto Militar de Engenharia – IME especialmente ao departamento de química, pela oportunidade que me foi dada para a minha complementação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Luiz Eduardo Pizarro Borges, pelos ensinamentos e constante orientação.

A professora Wlima de Araújo Gonzalez, pelas oportunidades e confiança.

A Márcia Helena Velloso e a Alessandra Campos pelas análises de RMN, auxílio e amizade.

Aos professores e funcionários do departamento de química, pela colaboração.

Aos meus pais e irmãs, que tanto me apoiaram, incentivaram, e por serem essenciais em minha vida.

Aos colegas do grupo Biodiesel em especial Raquel e Marcos, pelo companheirismo e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e a todos os amigos do IME.

A minha amiga Andréia que acompanhou em toda essa caminhada me ajudando em todos os momentos.

As amigas Débora, Gisélia e Áurea pelas palavras de incentivo.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	08
LISTA DE TABELAS	10
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Óleo diesel.....	15
2.2 Óleos vegetais como combustíveis.	17
2.3 Composição de óleos e gorduras	20
2.4 Propriedades de óleos vegetais	22
2.5 Degradação de óleos e gorduras	22
2.6 Biodiesel	24
2.6.1 Biodiesel no Brasil	30
2.7 Potencialidades para a implantação do biodiesel no Brasil	31
2.8 Reação de esterificação	35
2.9 Reação de transesterificação	38
2.9.1 Transesterificação via catálise básica	40
2.9.2 Transesterificação via catálise ácida	43
3 OBJETIVO	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Reagentes	46
4.2 Unidades experimentais	47
4.3 Variáveis experimentais.....	48
4.4 Reação utilizando H ₂ SO ₄	48
4.5 Reação utilizando resina Amberlyst - 15	49
4.6 Caracterização da gordura	50

4.6.1	Composição química	50
4.6.2	Índice de acidez.....	52
4.6.3	Índice de saponificação	53
4.6.4	Índice de iodo	54
4.7	Espectroscopia na região do infravermelho.....	56
4.8	Ressonância magnética nuclear.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	Testes preliminares	60
5.2	Gordura suína.....	64
5.2.1	Caracterização	64
5.2.2	Composição em ácidos graxos.....	65
5.2.3	Avaliação catalítica.....	66
5.2.4	Influência da concentração de H ₂ SO ₄	70
5.2.5	Influência da temperatura	70
5.2.6	Influência do tempo de reação	71
5.2.7	Influência da razão molar	72
5.2.8	Influência quanto ao tipo de álcool	73
5.2.9	Influência quanto ao catalisador	74
5.3	Resíduo da caixa de gordura.....	75
5.3.1	Método para cálculo da conversão.....	77
5.3.2	Testes catalíticos	80
6	CONCLUSÕES	83
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 2.1 Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (a) e do palmitato de etila (biodiesel) (b)	19
FIG 2.2 Moléculas de Triglicerídeo – (a) Triglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triglicerídeo composto por ácidos graxos saturados.	20
FIG 2.3 Produção de oleaginosas no Brasil.....	33
FIG 2.4 Reação de esterificação	35
FIG 2.5 Mecanismo da reação de esterificação	36
FIG 2.6 Mecanismo de transesterificação via catálise básica	39
FIG 2.7 Mecanismo de transesterificação via catálise ácida.....	40
FIG 4.1 Sistema para reações a temperatura de refluxo.....	47
FIG 4.2 Sistema para reações a 120°C.....	47
FIG 4.3 Esquema da reação de transesterificação de óleos com álcool metílico. O = hidrogênios glicéricos (G), □ = hidrogênios metílicos (ME)	57
FIG 4.4 Expansão do espectro de RMN de 1H ilustrando os sinais utilizados para o cálculo da conversão em ésteres metílicos	57
FIG 4.5 Esquema da reação de transesterificação de óleos com álcool etílico. O= hidrogênios glicéricos(G), □= hidrogênios etílicos(E)	58
FIG 4.6 Espectros de RMN de 1H ilustrando as etapas de uma transesterificação: (a) óleo de soja refinado; (b) Mistura padrão 40% biodiesel em óleo de soja; (c) Biodiesel padrão	59
FIG 5.1 Conversão da transesterificação do óleo de soja via catálise ácida.....	61
FIG 5.2 (A) Gordura suína; (B) Éster etílico	66
FIG 5.3 (A) Espectro de infravermelho da gordura suína residual; (B) Espectro após reação de esterificação	67
FIG 5.4 Espectro de RMN de 1H da gordura suína - expansão da região de triglicerídeos	68
FIG 5.5 Espectros de RMN de 1H e de 13C após reação de esterificação da gordura suína (2 horas, 120°C, 3%H ₂ SO ₄)	69
FIG 5.6 Espectro de RMN de 1H do resíduo da caixa de gordura do IME.....	77
FIG 5.7 Esquema reacional entre ácido graxo e etanol	78

FIG 5.8 Espectro de RMN de ^1H nas condições de 2h, 120°C , razão molar 6:1 etanol/gordura - destaque área utilizada para cálculo da conversão em ésteres.....	79
FIG 5.9 Esquema reacional entre ácido graxo e metanol	80

LISTA DE TABELAS

TAB 2.1	Características importantes do diesel	16
TAB 2.2	Composição em porcentual de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais e estrutura química dos ácidos graxos mais comuns.....	21
TAB 2.3	Propriedades de alguns óleos vegetais.....	23
TAB 2.4	Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de vários óleos vegetais e do óleo diesel convencional.....	26
TAB 2.5	Produção, importação, exportação e consumo de óleo diesel no Brasil .	29
TAB 2.6	Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.....	32
TAB 2.7	Motivações para a produção de biodiesel e fontes de matéria-prima por região brasileira	34
TAB 4.1	Características da resina Amberlyst – 15	49
TAB 4.2	Condições de operação do cromatógrafo	51
TAB 5.1	Acidez do óleo de soja com misturas de ácido palmítico	60
TAB 5.2	Testes realizados em mistura de óleo de soja com misturas de 5, 10 e 15% de ácido palmítico	63
TAB 5.3	Características físico-químicas da gordura suína residual	64
TAB 5.4	Distribuição de ácidos graxos da gordura suína.....	65
TAB 5.5	Influência da concentração de H ₂ SO ₄ na produção de biodiesel etílico de gordura suína	70
TAB 5.6	Efeito da temperatura na produção do biodiesel etílico de gordura suína	71
TAB 5.7	Efeito do tempo de reação na produção do biodiesel etílico de gordura suína	72
TAB 5.8	Influência da variação da razão molar na produção do biodiesel etílico de gordura suína	73
TAB 5.9	Influência quanto ao tipo de álcool.....	73
TAB 5.10	Comportamento da resina A-15 em metanol e etanol.....	75
TAB 5.11	Características físico-químicas do resíduo da caixa de gordura	76
TAB 5.12	Testes realizados com resíduo proveniente de caixa de gordura	82

RESUMO

Em função dos problemas ambientais inerentes ao uso dos combustíveis fósseis vem sendo realizada uma intensa busca por fontes alternativas de energia. Neste trabalho procurou-se otimizar as condições do processo de produção de biodiesel, tomando como matérias-primas resíduos gordurosos de baixo custo, como gordura suína e resíduos de caixa de gordura. As influências de diferentes variáveis sobre a conversão das reações de transesterificação e esterificação dos materiais foram avaliadas. Em função dos altos índices de acidez destes materiais, as reações devem ser conduzidas via catálise ácida.

As reações com etanol apresentaram melhores resultados quando comparadas com os testes com metanol. Este resultado é interessante, pois na rota clássica de produção de biodiesel via catálise básica é o uso de metanol que apresenta vantagens. As condições de processo que apresentaram os melhores resultados foram reator tipo autoclave a temperatura de 120°C, 2 horas de tempo de reação, 3% de catalisador (H_2SO_4) em relação ao peso da gordura e razão molar etanol/gordura de 6:1. A técnica usada para o cálculo da conversão em ésteres metílicos e etílicos é baseada em RMN de 1H e se mostrou rápida e eficaz.

ABSTRACT

Due to ambiental problems related to the use of fossil fuels an intense research effort is carried through for alternative energy sources. In this work, the biodiesel production process conditions were optimize using low cost feedstocks such as lard and grease trap residue. The influence of different operational variables in the transesterification and esterification reaction yields is evaluated. In function of the high acid values of these materials, the reactions must be conducted through acid catalysis.

The reactions with ethanol had presented better results when compared to the tests with methanol. This result is interesting, as in the basic catalysis classic route of biodiesel production the use of methanol presents advantages. The process conditions giving the best results were autoclave reactor type at the temperature of 120°C, 2 hours of reaction time, 3% of catalyst (H_2SO_4) in relation to the fat weight and ethanol/fat molar ratio of 6:1. The technique used for the conversion in methylic and ethylic esthers calculation is based on 1H NMR and has proved to be fast and efficient.

1 INTRODUÇÃO

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna remonta ao início da operação do próprio motor diesel, em fins do século XIX. Rudolf Diesel projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%; testou-o com petróleo, álcool e, em 1900, com óleos vegetais. Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis (SCHUCHARDT, 1998; COSTA NETO, 2000).

Embora os custos de obtenção dos óleos vegetais tenham desaconselhado o emprego desses combustíveis em motores de combustão interna, no Brasil, em 1980 (PETROBRÁS/ CENPES, 1980), alguns trabalhos demonstraram a viabilidade de se explorar a utilização desses óleos para produção de eletricidade em regiões distantes dos grandes centros populacionais (MOLION, 1994; DI LASCIO, 1994).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade química entre estes dois materiais. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de 14. Os óleos vegetais são produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais tem números de carbonos variando entre 10 e 20 com valor médio de 14 para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem massa molecular cerca de três vezes maior que o diesel, dependendo da espécie de oleaginosa (COSTA NETO, 2000).

Como se sabe, a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. A necessidade de substituição gradual do petróleo, como consequência da sua prevista escassez, impõe a busca de sucedâneos, preferencialmente renováveis e de menor impacto sobre o meio ambiente. Biomassa, gás natural, bagaço de cana-de-açúcar, álcool, eólica, radiação solar e o biodiesel são algumas das fontes de energia e produtos químicos mais limpos, que precisam ser melhor utilizados para desenvolvimento com sustentabilidade (METZGER, 2001).

O óleo diesel tem uma função essencial na economia industrial de um país, sendo indispensável para o transporte de pessoas e bens industriais e agrícolas. A possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo e derivados (WU, 1998; FERRARI, 2005).

Um combustível alternativo deve ser tecnicamente viável, economicamente competitivo, aceitável ambientalmente e prontamente disponível. O biodiesel se encaixa nesse contexto por ser biodegradável e não tóxico e possuir baixo perfil de emissão de gases poluentes quando comparado ao diesel do petróleo. O uso do biodiesel permitirá que um novo ponto de equilíbrio seja estabelecido entre a agricultura, o desenvolvimento econômico e o ambiente.

O Brasil é um país rico em oleaginosas, porém restringe as suas culturas para fins alimentícios. Existe um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento das culturas temporárias e perenes como também a utilização de produtos residuais, tais como o óleo residual usado na fritura de alimentos (WUST, 2004).

De modo geral, o aproveitamento integrado de resíduos gerados de processamentos domésticos, comerciais, industriais e ainda gorduras e sebos de origem animal poderá evitar o encaminhamento desses ao meio ambiente, o que permitirá o estabelecimento de novas alternativas empresariais para minimizar o impacto ambiental causado (CADERNOS NAE, 2004).

Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi otimizar rotas sintéticas para a produção de biodiesel, tendo como matérias-primas resíduos gordurosos obtendo-se assim biodiesel de matéria-prima alternativa, de baixo custo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DIESEL

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (PETROBRAS, 2004).

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Além disso, a distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PETROBRAS, 2004).

Para completar a demanda de diesel, são usados, além das frações obtidas diretamente da destilação do óleo cru, frações de craqueamento catalítico, pirólise, etc (SRIVASTAVA, 2000). As características principais do diesel de petróleo são listadas na TAB 2.1.

TAB 2.1 Características importantes do diesel.

Características do combustível	Comentários
<p>Faixa de destilação (°C) 250 e 350</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Afeta o desempenho do combustível e a segurança • Importante para a partida do motor e aquecimento • Presença de componente de alta ebulição resulta em maior formação de depósitos de carvão nos motores • Necessário na estimativa do número de cetano
<p>Número de cetano 40 - 60</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Medida da qualidade de ignição dos combustíveis diesel • Alto número de cetano implica curto “delay” de ignição • Alcanos normais de alta massa molecular têm alto número de cetano • Influencia a emissão de gases e de material particulado • Índice de cetano (semelhante ao número de cetano, é calculado com base nas temperaturas de 10, 50 e 90% da destilação e na gravidade específica) • Combustíveis com alta temperatura de autoignição causam diesel knock (batimento) com mais frequência
<p>Gravidade específica (Kg/m³) 848,58</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Requerida para a conversão das medidas de volume para volume à temperatura padrão de 15 °C • Usada no cálculo do número de cetano
<p>Calor de combustão (Kcal/Kg) 10950</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Medida da energia disponível num combustível • Propriedade crítica de combustíveis para veículos pesados
<p>Ponto de chama (°C) 55</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Indica a presença de materiais altamente voláteis e inflamáveis • Mede a tendência de o óleo formar uma mistura inflamável com o ar • Usada para avaliar o perigo geral de inflamabilidade de um material
<p>Viscosidade (cSt) 2,0 – 4,3</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Importante para garantir o fluxo adequado do óleo através de oleodutos, encanamentos, bocais de injeção e orifícios • Atomização efetiva do combustível no cilindro requer faixa específica de viscosidade do combustível para evitar excessiva pressão de bombeamento

Contaminação (água / sedimentos) (%) 0,35	<ul style="list-style-type: none"> • Causa corrosão do equipamento • Causa problemas no processamento do combustível • Requerida para medida exata de volume líquido dos combustíveis em vendas, taxaço, trocas e transferência de custódia
Corrosão de engrenagem de cobre £ 2	<ul style="list-style-type: none"> • Medida para avaliar o grau relativo de corrosibilidade • Indica a presença de compostos de enxofre
Ponto de névoa (°C) 1	<ul style="list-style-type: none"> • Medida da performance de combustíveis em baixas temperaturas • Usada como especificação de controle de qualidade ou indicador de manuseio a baixa temperatura para tanques de armazenamento grandes e oleodutos de refinarias e terminais
Cinzas (%) 0,014	<ul style="list-style-type: none"> • Resultam de compostos oleosos, metálicos, solúveis em água ou de partículas sólidas como poeira e ferrugem • O teor de cinzas pode ser usado para decidir sobre a adequação do produto para uma aplicação específica
Enxofre (%) 0,24	<ul style="list-style-type: none"> • Controlado para minimizar a corrosão e o desgaste • Produtos de combustão de enxofre causam poluição ambiental • Corrosivo na natureza e causa problemas no motor

Fonte: SRIVASTAVA, 2000.

2.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEIS

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e

sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS, 2003).

A utilização de óleos vegetais “in natura” como combustíveis alternativos em motores diesel convencionais gera uma série de problemas cuja gravidade varia com o tipo de óleo e as condições climáticas do local. A eficiência de injeção, de atomização e de combustão de óleos vegetais é bastante diferente quando comparada ao diesel de petróleo. A alta viscosidade de óleos vegetais interfere no processo de injeção e prejudica a atomização (SILVA, 2004). A mistura ineficiente do óleo com o ar contribui para uma combustão incompleta. Por serem pouco voláteis, os óleos vegetais têm ponto de chama alto, o que favorece a formação de depósitos de carbono, carbonização da ponta do injetor, colagem de anéis e a diluição e degradação do óleo lubrificante. A alta viscosidade e a baixa volatilidade dificultam a operação do motor em climas frios. Polimerização térmica e oxidativa de óleos vegetais causam depósitos nos injetores, prejudicando a combustão. O uso prolongado de óleos vegetais gera resinas, coque nos injetores, colagem de anéis.

Um inconveniente sério a respeito da utilização de óleos vegetais mesmo quando misturados a outros combustíveis; é a emissão danosa para o meio ambiente de acroleína, substância de elevada toxidez oriunda da queima da porção glicérica das moléculas do óleo vegetal (SCHURCHARDT, 1998).

O desenvolvimento e produção de frações apropriadas à partir do petróleo levaram ao abandono dos óleos vegetais como combustíveis; principalmente devido ao maior custo e menor disponibilidade dos óleos vegetais frente aos derivados de petróleo. Além disso, o diesel de petróleo comparado ao óleo vegetal bruto ou refinado fornece um melhor desempenho mecânico aos motores, aumentando a eficiência e diminuindo a formação de resíduos. Com isso, entre as décadas de 20 e 50, os óleos vegetais só foram usados como combustível em situações emergenciais, principalmente quando ocorria aumento no preço do barril de petróleo (MA, 1999).

Para resolver as desconformidades descritas anteriormente, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais in natura pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser

utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir sua viscosidade e facilitar a sua injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo, mediante a qual suas propriedades se tornam mais adequada ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de densidade específica (STOUMAS, 1995; MA e HANNA, 1999). Deste modo, um biocombustível renovável, denominado biodiesel, pode ser produzido com propriedades bastante compatíveis às do diesel convencional.

A FIG 2.1 apresenta uma comparação interessante entre as estruturas do palmitato de etila e o hexadecano (cetano) que, em última análise, representam os componentes de referência para o biodiesel e para o diesel de petróleo, respectivamente. Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), que por ser um composto oxigenado, apresentará melhor comportamento frente ao processo de combustão (ANASTOPOULOS, 2005).

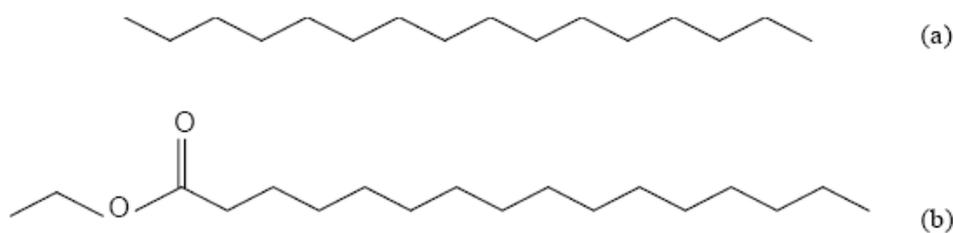


FIG 2.1 Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (a) e do palmitato de etila (biodiesel) (b)

2.3 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é baseada na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. A gordura animal tal como o sebo é saturado, significando que os ácidos graxos, que compõem o material possuem poucas ligações duplas. Isto permite que as cadeias de ácidos graxos sejam mais retas e mais flexíveis, o que justifica seu estado sólido à temperatura ambiente. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (WUST, 2004). A FIG 2.2 mostra a estrutura de duas moléculas de triglicerídeo.

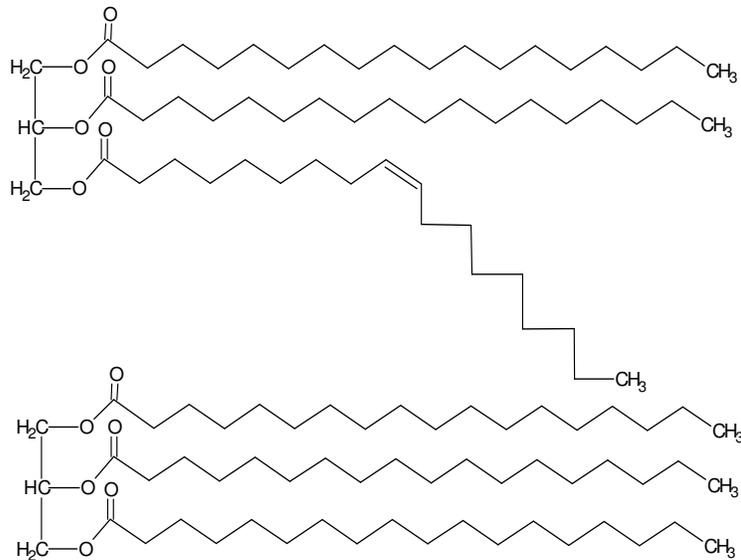


FIG 2.2 Moléculas de triglicerídeo – (a) Triglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triglicerídeo composto por ácidos graxos saturados.

Com relação ao percentual de cada ácido graxo, existe uma composição típica para cada óleo. A TAB 2.2 ilustra a composição típica dos óleos vegetais com potencial de utilização na produção de biodiesel no Brasil.

A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e/ou seus produtos de transformação. Para a determinação da composição, em termos de ácidos graxos, métodos cromatográficos podem ser utilizados (COSTA NETO, 2000).

TAB 2.2 Composição em porcentual de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais e estrutura química dos ácidos graxos mais comuns.

Produtos	Ácidos Graxos (% p/p)							Nível de saturação (%)
	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	
Óleo de canola	-	3,49	-	0,85	64,40	22,30	8,23	4,34
Óleo de Girassol	-	8,60	-	1,93	11,58	77,89	-	10,53
Gordura animal	1-2	28-30	-	12-18	40-50	7-13	-	41-50
Sebo bovino	3-6	24-32	-	20-25	37-43	2-3	-	47-63
Óleo de soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34
Óleo de fritura residual	2,43	23,24	3,79	12,96	44,32	6,97	0,67	38,63
Escuma	1,66	22,83	3,13	12,54	42,36	12,09	0,82	37,03

Fonte: CANAKCI, 2007

Outras substâncias encontradas em óleos e gorduras são os fosfolípidios e substâncias insaponificáveis. Os fosfolípidios são estruturas formadas por moléculas de ácido graxo e ácido fosfórico ligado à molécula de glicerol. O ácido fosfórico, por sua vez, pode estar ligado à uma molécula de base aminada, um aminoácido ou um poliálcool cíclico. A matéria insaponificável é composta por cêras, hidrocarbonetos, pigmentos, álcoois alifáticos, antioxidantes como os tocoferóis e esteróis (WUST, 2004).

2.4 PROPRIEDADES DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais apresentam alta viscosidade (30 a 40 cSt a 38°C), devido a sua elevada massa molecular. A massa molecular dos óleos vegetais fica na faixa de 600 a 900 Da, ou seja, três vezes maior que a média do diesel de petróleo. O ponto de chama dos óleos vegetais é alto (aproximadamente 200°C). A existência de pontes de hidrogênio nos óleos vegetais reduz cerca de 10% sua capacidade calorífica (39 a 40 MJ/kg) em relação ao diesel de petróleo (45 MJ/kg). O número de cetano médio é de 60; enquanto o diesel de petróleo é de 48 a 52. O valor de iodo fica na faixa de 0 a 200, dependendo do teor de insaturação dos constituintes. O ponto de névoa e o ponto de fluidez são maiores que os do diesel de petróleo. A TAB 2.3 ilustra as propriedades de alguns óleos vegetais (SRIVASTAVA, 2000).

2.5 DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

A degradação de óleos e gorduras é resultado, principalmente, de reações hidrolíticas e oxidativas que ocorrem durante o processamento de alimentos. Especialmente, o processo de fritura favorece esses tipos de reações. Wust, 2004 cita um estudo realizado por Lago em 1997 onde a autora afirma que o processo de fritura expõe os óleos e gorduras a três agentes capazes de provocar alterações em suas composições químicas:

- a) água, proveniente do próprio alimento, responsável por reações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol;
- b) oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas. A oxidação envolve reações químicas complexas e é responsável pela formação de produtos organolepticamente inaceitáveis, odores e sabores estranhos, a chamada rancidez;
- c) temperatura responsável pelas alterações térmicas. A exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são

constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos e são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura.

TAB 2.3 - Propriedades de alguns óleos vegetais

Óleo vegetal	Amen-doim	Carta mo	Ger-gelim	Girasol	Milho	Algodão	Colza	Linhaça	Soja
Viscosidade de Cinemática 38°C (mm ² /s)	39.6	31.3	35.5	33.9	34.9	33.5	37.0	27.2	32.6
Número de cetano	41.8	41.3	40.2	37.1	37.6	41.8	37.6	34.6	37.9
Capacidade calorífica (MJ/kg)	39.8	39.5	39.3	39.6	39.5	39.5	39.7	39.3	39.6
Ponto de Névoa (°C)	12.8	18.5	-3.9	7.2	-1.1	1.7	-3.9	1.7	-3.9
Ponto de fluidez (°C)	-6.7	-6.7	-9.4	-15.0	-40.0	-15.0	-31.7	-15.0	12.2
Ponto de chama (°C)	271	260	260	274	277	234	246	241	254
Densidade (kg/l)	0.9026	0.9144	0.9133	0.9161	0.9095	0.9148	0.9115	0.9236	0.9138
Resíduo Carbono (%massa)	0.24	0.25	0.25	0.23	0.24	0.24	0.30	0.22	0.27
Fuligem (%massa)	0.005	0.006	<0.010	<0.010	0.010	0.010	0.054	<0.010	<0.010
Enxofre (%massa)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10

Fonte: SRIVASTAVA, 2000.

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o grau de insaturação de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais.

Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado.

Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

2.6 BIODIESEL

Com a possibilidade de escassez de petróleo em médio prazo e o crescente aumento dos níveis de poluição, existe a necessidade da descoberta de fontes mais limpas de energia. Entre as alternativas de produção de combustível a partir de biomassa e capaz de fazer funcionar um motor por compressão, a experiência tem demonstrado que a mais viável é o biodiesel (PARENTE, 2003).

O biodiesel é uma destas fontes, com produção bem estabelecida em diversos países e em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento das rotas de produção em outros, como o Brasil, que possui um grande potencial para a produção de biodiesel, devido à vasta extensão territorial e à grande diversidade climática. O biodiesel também apresenta a vantagem social da fixação do homem no campo, uma vez que o cultivo de oleaginosas, gerando empregos, diminui a migração para as grandes cidades.

As alternativas para o fornecimento de óleo vegetal são diversas e variam conforme as espécies cultivadas em cada região. No Brasil, a soja é a única oleaginosa cultivada em escala suficiente para a produção imediata de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da produção brasileira de óleo provém dessa leguminosa. Porém, existem muitas culturas alternativas que podem ser utilizadas

como fonte de óleo vegetal, inclusive com maior rendimento que a soja, tais como girassol, amendoim, algodão, dendê, coco, babaçu, mamona, colza, entre outros.

De modo geral, o biodiesel é definido como derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis tais como óleo vegetal, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Pode também ser usado puro ou em diversas proporções misturado ao diesel mineral.

Para identificar a concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel é comum a utilização de uma nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% de biodiesel (RAMOS, 2001).

Industrialmente, apenas o metanol e o etanol são utilizados na produção do biodiesel. No Brasil, devido a maior facilidade para obtenção do etanol, as pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de aperfeiçoar os métodos já conhecidos e desenvolvidos a partir do metanol para produção de Biodiesel. O metanol, além de ser tóxico, necessita ser importado.

O processo predominante é a transesterificação em meio alcalino, gerando biodiesel e o glicerol como produtos. O desenvolvimento da produção do biodiesel acarreta grandes quantidades de glicerol, visto que para cada 9 Kg de biodiesel são produzidos cerca de 1 Kg de glicerol. A venda desse glicerol permitiria que o biodiesel se tornasse mais competitivo no mercado de combustíveis, melhorando a economia do processo como um todo (ARANDA, 2003).

Uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel. Enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural ou biogás, requerem adaptação dos motores, a combustão de biodiesel pode dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender a frota movida a diesel (MEIRELLES, 2003).

A possibilidade de introdução deste combustível na frota automotiva atual sem nenhuma modificação nos motores dos veículos aponta a transesterificação como o método mais adequado, uma vez que o produto obtido apresenta características

físico-químicas muito semelhantes às do combustível mineral (CADERNOS NAE, 2004), como pode ser visto na TAB 2.4.

TAB 2.4 Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de vários óleos vegetais e do óleo diesel convencional.

Características	Origem do biodiesel					Óleo
	Mamona	Babaçu	Dendê	Algodão	Piqui	Diesel
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	Nd	8	1
Índice de cetano	Nd	65	Nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20 °C(g/cm ³)	0,9190	0,0865	0,8597	0,8750	0,8650	0,8497
Viscosidade a 37,8°(cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	Nd	Nd	184	186	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	Nd	Nd	-3	5	Nd
Destilação a 50% (°C)	301	291	333	340	334	278
Destilação a 90% (°C)	318	333	338	342	346	373
Corrosividade ao cobre	0	0	0	0	0	62
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	0	Nd	Nd	0	0	0,24
Cor (ASTM)	1,0	0	0,5	1,0	1,0	2,0
Resíduo de carbono Conradson (%)	0,09	0,03	0,02	Nd	0,01	0,35

Fonte: COSTA NETO, 2000.

A viscosidade é uma das propriedades combustíveis que mais influencia a utilização do biodiesel em motores, pois controla o estágio inicial da combustão, ou seja, o processo de atomização do combustível nos bicos injetores, de cuja eficiência dependerá a potência máxima a ser desenvolvida pelo motor (ALLEN, 2000).

Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. Obviamente, este problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém componentes parafínicos que apresentam tipicamente o mesmo comportamento (OLIVEIRA, 2002; KNOTHE, 2002).

Esta tendência à “solidificação” do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixos quanto possível. O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização de componentes parafínicos do combustível e o ponto de fluidez é a temperatura em que este não mais escoava livremente (DUNN, 1999). Quando a temperatura ambiente diminui próxima ao ponto de névoa, ésteres saturados começam a formar pequenos cristais (partículas de 10 μ m) que crescem até se tornarem grandes o suficiente para causar a obstrução das linhas de combustível. Essas propriedades de estabilidade ao frio representam um obstáculo para a aceitação do biodiesel como combustível alternativo.

Problemas operacionais com o petrodiesel geralmente se desenvolvem em temperaturas na faixa de -10 a -15°C, enquanto que os ésteres metílicos desenvolvem problemas similares à temperatura de 0°C, temperatura esta considerada significativamente alta para quaisquer aplicações práticas. Por outro lado, o ponto de névoa de ésteres etílicos é menor do que o de ésteres metílicos em aproximadamente 2°C (DUNN e BAGBY, 1995; LANG, 2001).

Estudos recentes têm reportado que misturas de petrodiesel com ésteres metílicos de óleo de soja (biodiesel) podem melhorar sensivelmente a sua estabilidade ao frio. Resultados mostram que misturas de 20% de biodiesel com diesel metropolitano (tipo D) geram diminuição do ponto de fluidez para -10°C. No entanto, este efeito não foi observado para adições de biodiesel superiores ao nível volumétrico de 20% em relação ao petrodiesel (DUNN e BAGBY, 1995).

Abaixamentos no ponto de fluidez podem ser motivados pelo uso de aditivos (redutores de cristalização) que minimizam as restrições do biocombustível às variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias (STOUMAS, 1995). Tecnicamente, o diesel de petróleo, na temperatura de 10°C, não deve apresentar mais do que 1% de sólidos em suspensão para que o sistema de injeção do motor funcione apropriadamente.

Em termos ambientais, uma das mais expressivas vantagens trazidas pelo biodiesel refere-se à redução da emissão de gases poluentes. Estudos realizados pela Universidade de São Paulo (DABDOUB, 2003) demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio.

Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas. O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de “seqüestro de carbono”, através do Fundo Bio de Carbono (CBF), administrados pelo Banco Mundial (VALLE, 2004).

Outra vantagem econômica é a possibilidade de redução das importações de petróleo e diesel refinado. Segundo estatísticas da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2005), o consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 42,5%, no período de 1992 a 2001. Para suprir a demanda crescente, foi necessário aumentar o volume importado do combustível, de 2,3 milhões de m³, em 1992, para 6,6 milhões de m³, em 2001. É importante destacar que, em 1992, 8,5% do consumo brasileiro de óleo diesel era suprido via importações. Em 2001, essa participação já havia saltado para 16,5%, como pode ser observado na TAB 2.5.

De acordo com a ANP, cada 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel consumido no país representa uma economia de divisas de cerca de US\$ 350 milhões/ano.

TAB 2.5 Produção, importação, exportação e consumo de óleo diesel no Brasil.

Ano	Produção (mil m ³)	Importação (mil m ³)	Exportação (mil m ³)	Consumo Aparente (mil m ³)	Importação (US\$ mil)
1992	24.513	2.256,6	158,65	28.611	337.535
1993	25.509	4.387,0	591,19	29.305	591.314
1994	27.952	3.257,3	627,25	30.582	393.335
1995	27.558	4.249,7	604,48	31.303	650.823
1996	27.605	4.906,0	256,03	32.255	767.803
1997	28.003	5.892,2	188,96	33.706	836.317
1998	30.132	6.207,1	0,52	38.339	630.647
1999	32.211	5.930,0	61,39	37.980	670.707
2000	32.432	5.801,0	80,83	38.172	1.254.182
2001	33.645	6.803,5	73,46	40.175	1.215.035

Fonte: ANP

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois geram postos de trabalho, especialmente no setor primário. O biodiesel apresenta, ainda, uma série de vantagens de ordem técnica, como, por exemplo, o baixo risco de explosão, que lhe confere grande facilidade de transporte e armazenagem, pois necessita de uma fonte de calor superior a 150°C (FUKUDA, 2001). Outro aspecto positivo de sua utilização refere-se ao aumento da oferta de espécies oleaginosas, que são um importante insumo para a indústria de alimentos e ração animal, além de funcionarem como fonte de nitrogênio para o solo.

Um inconveniente do biodiesel está relacionado ao seu nível de saturação e suas propriedades físicas a baixa temperatura. Compostos saturados (C14:0, ácido mirístico; C16:0, ácido palmítico; C18:0, ácido esteárico) apresentam número de cetano mais elevado e são menos propensos a à oxidação que compostos insaturados mas tendem a cristalizar-se a temperaturas relativamente altas. (CANAKCI, 2007)

Um das propriedades físicas do biodiesel em relação ao diesel mineral afetada pelo seu grau de insaturação é a viscosidade, que pode causar problemas na injeção do combustível ao motor. Outra desvantagem relaciona-se a alterações na potência dos motores. Estudos da Petrobrás indicaram uma redução de 4% na potência de um motor de quatro cilindros. No entanto, esse estudo foi realizado com biodiesel produzido a partir de álcool metílico. Pesquisadores da USP de Ribeirão Preto afirmam que as misturas B5 a B50 produzidas a partir de álcool etílico não apresentam essa desvantagem e, inclusive, podem aumentar a potência e reduzir o consumo de combustível dos motores.

Outra possível desvantagem refere-se ao custo de produção do biodiesel em relação ao óleo diesel. No entanto, ainda são necessários estudos aprofundados de viabilidade econômica do biodiesel, considerando diferentes matérias primas e as especificidades regionais.

2.6.1 BIODIESEL NO BRASIL

Os estudos e testes sobre combustíveis alternativos e renováveis no Brasil não são recentes. Na década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já desenvolvia pesquisas nessa direção. Desde a década de 70, este instituto, em conjunto com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), vem desenvolvendo pesquisas relativas à utilização de óleos vegetais como combustível, dentre as quais merece destaque o Denediesel, baseado no óleo de dendê.

Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. É importante ressaltar que esta iniciativa coordenada pela Secretaria de Tecnologia Industrial, contou com a participação do setor privado, como institutos de pesquisa, indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, fabricantes de peças e produtores de lubrificantes e combustíveis.

Embora tenham sido desenvolvidos vários testes com biocombustíveis, dentre os quais o éster etílico de soja puro e a mistura 30% de éster etílico de soja e 70%

de óleo diesel (cujos resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível) e feitas diversas tentativas para o desenvolvimento de mercado para o produto, os elevados custos de produção em relação ao óleo diesel impediram seu uso em escala comercial (ROCHAEL, 2004).

Com a elevação dos preços do óleo diesel e o interesse do Governo Federal em reduzir sua importação, o biodiesel passou a ser visto com maior interesse, levando o Ministério da Ciência e Tecnologia a lançar o em outubro de 2002 o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL). O programa tem como objetivo fomentar a produção e utilização do biodiesel no país, para atingir sua viabilidade técnica, sócio-ambiental e econômica. Na primeira fase, que se encerrou em 2003, foram testados o éster etílico e metílico de soja e etanol. Na segunda fase, que se estendeu até 2005, foram desenvolvidas as cadeias produtivas do biodiesel produzido a partir de outros óleos vegetais e/ou óleos residuais. No final de 2004, o governo brasileiro anunciou que a partir de 2008 será obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao petrodiesel o que demandará 800 milhões de litros do combustível vegetal. No ano de 2013, esse percentual passará para 5%, segundo a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005.

2.7 POTENCIALIDADES PARA A IMPLANTAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil, pela sua extensão territorial e excelentes condições climáticas é considerado como um dos países mais propícios para a exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Além da extensa área ocupada pelas atividades agropecuárias, o país dispõe, ainda, de cerca de 140 milhões de hectares agricultáveis, o que faz com que seja praticamente o único país do mundo capaz de expandir de forma significativa sua produção, incluindo a de oleaginosas.

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, em 1998 afirmavam que o Brasil possuía condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral.

No País, são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial

para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como a soja, a mamona, o girassol e o dendê. Na TAB 2.6 são apresentadas algumas características de culturas oleaginosas com potencial para uso com fins energéticos. Em termos de rendimento de óleo, merecem destaque o dendê, o coco e o girassol.

TAB 2.6 Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo de óleo (%)	Ciclo de Máxima Eficiência (anos)	Meses de Colheita	Rendimento (tonelada óleo/há)
Dendê (Palma)	Amêndoa	20,0	8	12	3,0 – 6,0
Abacate	Fruto	7,0 – 35,0	7	12	1,3 – 1,5
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	7	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	7	12	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	Anual	3	0,5 – 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 – 48,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	43,0 – 45,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	Anual	3	0,6 – 0,8
Soja	Grão	17,0	Anual	3	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	Anual	3	0,1 – 0,2

Fonte: NOGUEIRA, 2001

Atualmente, o óleo de soja representa 90% da produção brasileira de óleos vegetais. Em função disso, a soja desponta como principal cultura oleaginosa para suprir a demanda por biodiesel, no curto prazo. Embora o óleo de soja seja a matéria-prima com maior potencial para atender a demanda por biodiesel, a matriz de produção desse combustível renovável deve considerar a aptidão física e as necessidades de desenvolvimento de cada região brasileira. A FIG 2.3 ilustra as

principais culturas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel, por região do Brasil.

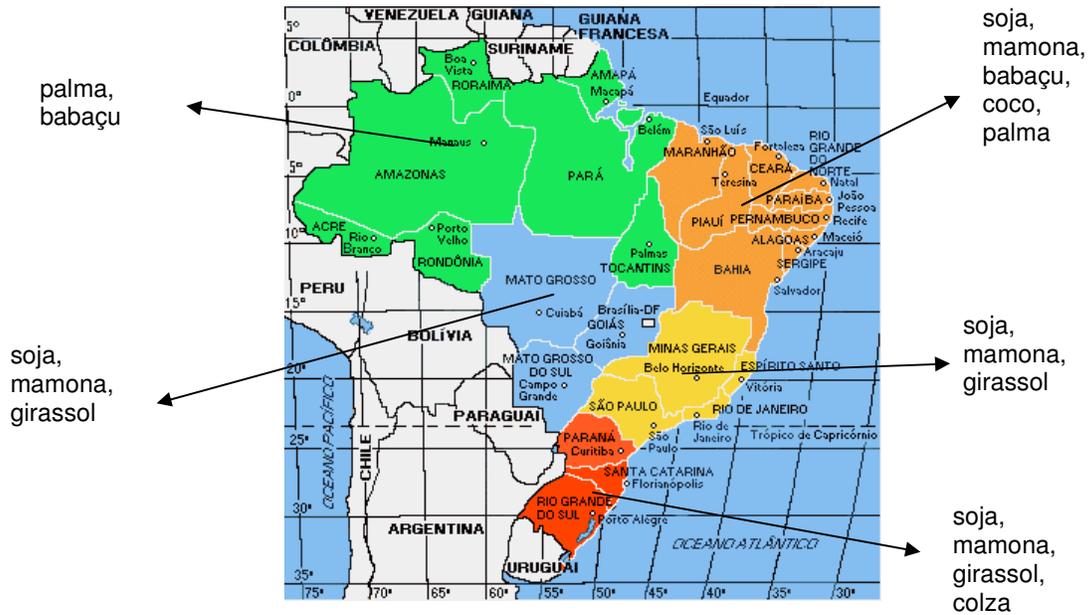


FIG 2.3 Produção de oleaginosas no Brasil.

Portanto, um programa brasileiro de biodiesel deverá respeitar as especificidades de cada região, as quais se encontram resumidas na TAB 2.7. É evidente que a utilização do biodiesel representa uma oportunidade econômica extremamente importante, tendo em vista a abundância de recursos naturais e o potencial de produção do país.

Uma outra potencialidade que deve ser destacada é o conhecimento já adquirido por algumas indústrias de óleos vegetais instaladas no país, como a ADM, a Bunge e a Cargill, que atuam na produção de biodiesel na Europa, especialmente Alemanha, França e Itália, o que poderá auxiliar no desenvolvimento e produção de plantas processadoras dessas empresas no Brasil (MEIRELLES, 2004).

TAB 2.7 Motivações para a produção de biodiesel e fontes de matéria-prima por região brasileira.

Regiões	Principais Motivações	Matérias-Primas
Amazônia	*Pequenas produções localizadas nas chamadas ilhas energéticas; *Grandes produções nos dendezaís.	Óleos de palmeiras nativas, plantios de dendê em áreas de reflorestamento.
Pré Amazônia	*Exploração de babaçuais, através do aproveitamento integral do coco para fins químicos e energéticos; *Geração de renda através de lavouras associadas aos babaçuais (exemplo: amendoim, girassol).	Óleos de babaçu, de amendoim e outros, provenientes de culturas associadas.
Semi Árido Nordeste	*Geração de ocupação e renda; *Erradicação da miséria.	Lavouras familiares de plantas oleaginosas. Ricinicultura (mamona).
Centro Sul e Centro-Oeste	*Melhoria nas emissões veiculares nos grandes centros urbanos; *Regulação nos preços de óleo de soja.	Soja e outras culturas possíveis.
Todas as regiões	*Melhor aproveitamento de materiais.	Óleos residuais de frituras e de resíduos industriais, matérias graxas extraídas de esgotos industriais e municipais.

Fonte: PARENTE, 2003.

A despeito de suas potencialidades, a adoção do biodiesel requer a implementação de estrutura organizada para a produção e distribuição, de forma a atingir com competitividade os mercados potenciais. A introdução do biodiesel requer investimentos ao longo da cadeia produtiva para assegurar a oferta do produto a preços competitivos.

2.8 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres podem ser obtidos por esterificação direta catalisada por ácidos e por reações de derivados de ácidos, como os cloretos de acila. A reação de esterificação, que consiste basicamente em uma reação de condensação entre um álcool e um ácido graxo encontra-se representada na FIG 2.4 (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

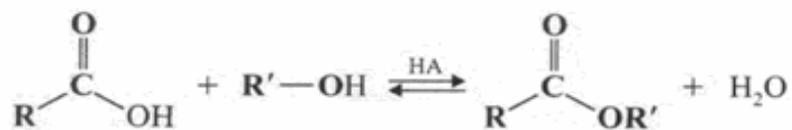


FIG 2.4- Reação de esterificação.

A esterificação é uma das reações utilizada para produção de biodiesel, onde geralmente são usados ácidos fortes como catalisador, permitindo a utilização de óleos não refinados e até de borras ácidas provenientes do processo de refinação (compostas majoritariamente por ácidos graxos livres). Como essas matérias-primas, principalmente as borras, apresentam preço significativamente inferior ao dos óleos virgens, a sua utilização seria de grande interesse econômico. Porém as taxas de reação e a conversão total são inferiores às obtidas por catalise básica.

A reação se desenvolve muito lentamente na ausência de ácidos fortes, mas alcança o equilíbrio em poucas horas quando um ácido ou um álcool são refluxados com pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico. Como o ponto de equilíbrio controla a quantidade de éster formado, o uso do álcool em excesso aumenta a conversão baseado no conceito de reagente limitante. A conversão de uma reação de esterificação também pode ser incrementado pela remoção de água da mistura reacional assim que ela é formada (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio da carbonila que desse modo ativa o ataque nucleofílico para formar o intermediário tetraédrico. A desprotonação deste complexo intermediário rende finalmente o éster, conforme apresentado na FIG 2.5.

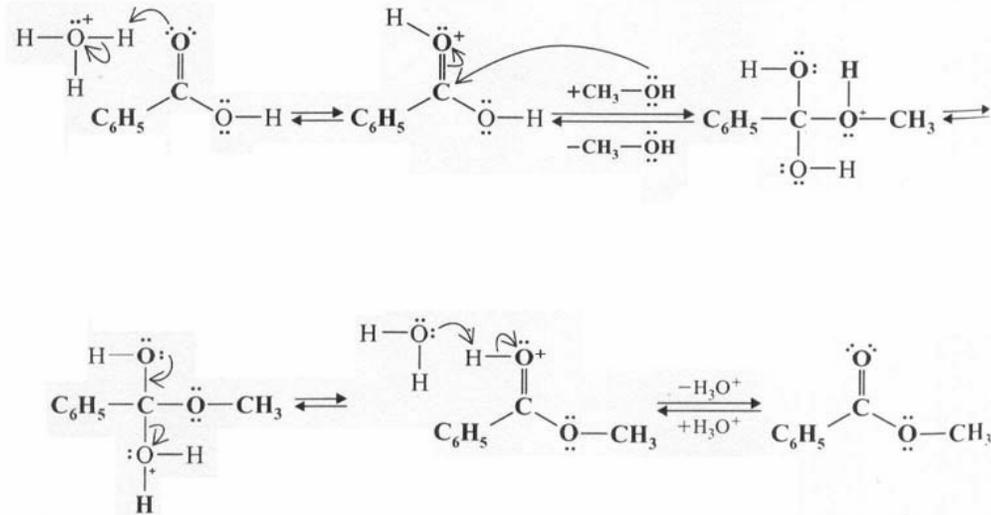


FIG 2.5 Mecanismo da reação de esterificação.

Os ésteres podem ser convertidos em seus respectivos ácidos carboxílicos através de reações de hidrólise. A hidrólise ácida dos ésteres constitui a reação contrária à esterificação dos ácidos carboxílicos e, portanto, também apresenta caráter reversível. Os ésteres também sofrem hidrólise básica conhecida por saponificação. Refluxando-se um éster com hidróxido de sódio aquoso tem-se a produção de um álcool e um sal de sódio do ácido. O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente. A hidrólise de um éster promovida por base é, portanto, uma reação essencialmente irreversível (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

LIU (2006) estudou o impacto causado pela água ao desempenho do H_2SO_4 durante a esterificação metílica. Ele verificou que a atividade catalítica do H_2SO_4 é fortemente inibida pela água. Os catalisadores perdem a atividade em até 90%. O autor sugere que a atividade catalítica é diminuída pela preferencial solvatação dos prótons do catalisador frente ao metanol. A desativação do catalisador ocorre à medida que a água obtida como co-produto da reação é formada. Portanto, a remoção simultânea da água durante a reação não deve somente inibir a reação reversa de hidrólise, mas preserva também a atividade elevada dos prótons

catalíticos durante toda a reação.

SANTOS (2005) realizaram experimentos com catalisadores homogêneos ácidos. A influência do teor de catalisador na conversão da reação foi investigada. Os experimentos para a produção de biodiesel foram realizados com ácidos graxos de palma e metanol. A relação molar metanol/ácido graxo foi igual a 3. No caso do H_2SO_4 , a quantidade de catalisador variou de 0,01 a 0,1% (p/p), em relação ao ácido graxo. Já para o ácido metanosulfônico, a variação foi entre 0,1 e 1%. Também foi realizado um experimento sem a presença de catalisador. A temperatura de reação foi de 130 °C. Amostras da mistura reacional foram retiradas em intervalos pré-determinados de tempo, para ser medido a conversão da reação. Pôde-se concluir que o ácido sulfúrico é mais ativo que o ácido metansulfônico. As conversões acima de 90% só foram possíveis para o tempo de 60 minutos.

FARIA (2003) verificou a viabilidade de um sistema que emprega catalisadores ácidos heterogêneos para esterificação metílica de ácidos graxos. Seu objetivo foi conciliar uma maior facilidade de separação posterior do catalisador aliada a possibilidade de utilização de matérias-primas oleosas de elevada acidez, com altas taxas de reação. O autor obteve biodiesel pela esterificação metílica de ácido graxo, resíduo de baixo valor agregado da fabricação do óleo de palma, utilizando como catalisador uma zeólita HY (SAR=80), a 140 °C. Foi obtida uma conversão do ácido graxo de 85 % após duas horas.

PALMA (2006) investigou o efeito das variáveis de processo de esterificação utilizando ácido sulfúrico como catalisador e rejeito oleoso, rico em ácidos graxos, oriundo do processo de laminação a frio da Companhia Siderúrgica nacional (CSN). Seu estudo determinou como sendo as melhores condições de processo uma razão molar metanol/óleo 3:1, tempo de reação 90 minutos, temperatura de 65 °C, teor de catalisador ácido (em relação à massa de óleo) com uma agitação moderada a intensa.

2.9 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação ou alcóolize é o deslocamento do álcool de um éster por outro, em um processo similar à hidrólise onde álcool é usado em vez de água (LIU, 2006). Trata-se de uma reação reversível onde a agitação dos reagentes é essencial. Entretanto, a presença de um catalisador (ácido ou base forte) acelera a conversão.

Portanto, a transesterificação nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal, durante o processo em que ocorre a transformação do óleo vegetal em biodiesel. A glicerina, que compõe cerca 10% da massa de óleo vegetal, é removida deixando o óleo mais fino, reduzindo sua viscosidade e é também substituída pelo radical alquila proveniente do etanol ou metanol.

A glicerina subproduto da produção de biodiesel pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., aumentando a competitividade do produto (RAMOS, 2001).

Os álcoois que podem ser usados são: metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. Os álcoois mais utilizados são o metanol e etanol, principalmente pelo seu baixo custo, suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) e grande disponibilidade na Europa, Japão e EUA. Como no Brasil existe grande disponibilidade de etanol, será este o substrato para o biodiesel brasileiro. O mecanismo de transesterificação via catálise básica está descrito na FIG 2.6.

Na primeira etapa ocorre a reação da base com o álcool, a base retira o próton do álcool gerando o alcóxido (1). O ataque nucleofílico alcóxido ao carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo, resulta na formação de um intermediário tetraédrico (2) que se decompõe levando a formação do alquil éster do ânion de diglicerídeo correspondente (3). A posterior desprotonação do catalisador regenera a espécie ativa (4), que é agora capaz de reagir com uma outra molécula de álcool. Os diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos por mecanismo similar a uma mistura de éster alquílico e glicerol.

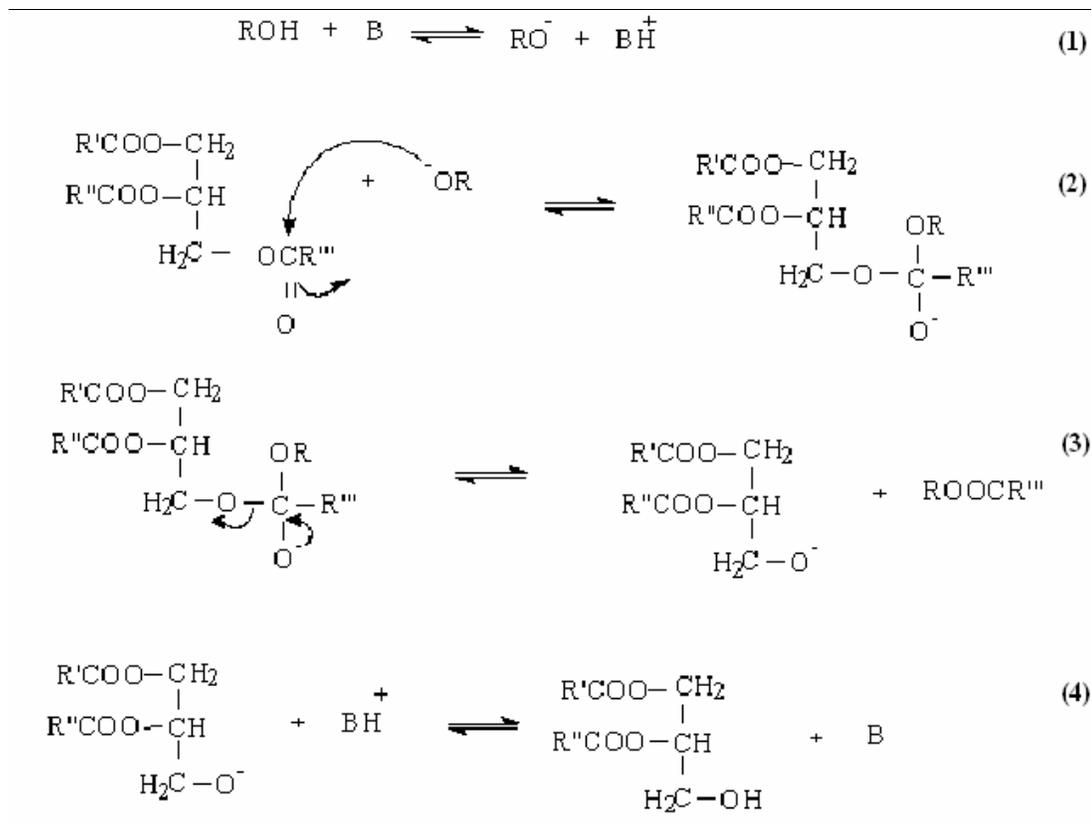


FIG 2.6 Mecanismo de transesterificação via catálise básica.

O mecanismo de transesterificação via catálise ácida está descrito na FIG 27. A protonação do grupo carbonila do éster conduz ao carbocátion II, que após o ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico III. Esse intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster IV e regenerar o catalisador H^+ .

A reação por este mecanismo pode formar ácido carboxílico através do carbocátion II e água presente na reação. Portanto, a transesterificação via catálise ácida deve ocorrer em ausência de água a fim de evitar competição entre água e álcool, o que reduz a conversão em ésteres.

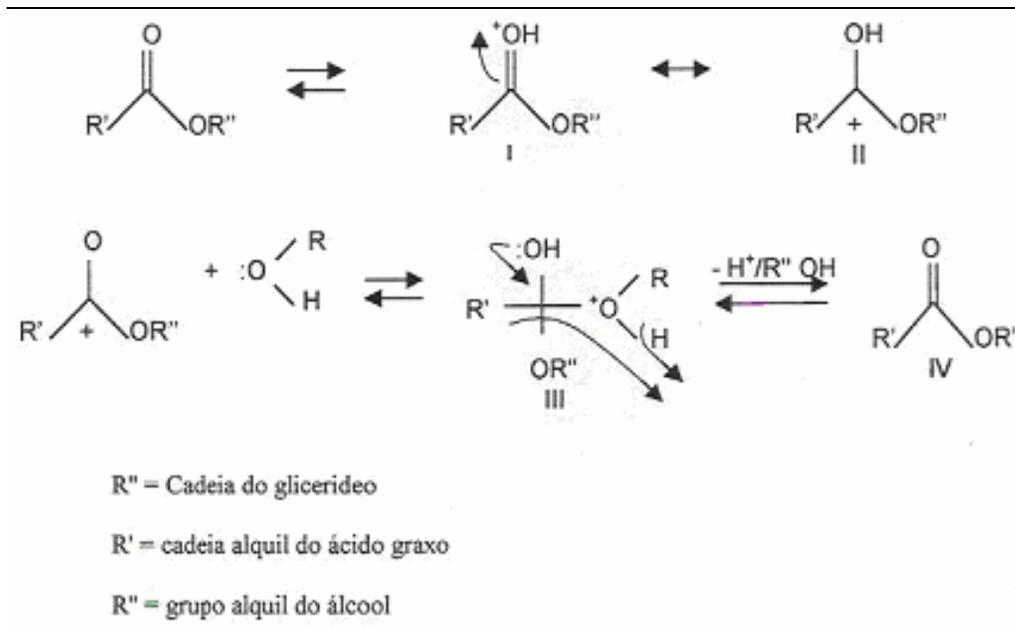


FIG 2.7 Mecanismo de transesterificação via catálise ácida.

Os tipos de catalisadores possíveis são os ácidos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), álcalis (KOH , $NaOH$). A catálise alcalina é muito mais rápida do que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos residuais com elevado teor de água e de ácidos graxos livres, a catálise ácida é a mais indicada (FREEDMAN, 1986). Os ácidos graxos iriam desativar um catalisador básico na reação de formação de sabão.

A catálise ácida pode agir simultaneamente esterificando e transesterificando, o que explica o fato de ser considerada vantajosa na produção de biodiesel provenientes de matérias-primas de baixo custo, geralmente associadas a altas concentrações de ácidos graxos livres (LOTTERO, 2006).

2.9.1 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA

Os materiais envolvidos na alcoólise via catálise básica requerem alguns cuidados. Os triglicerídeos devem apresentar um valor de ácido graxo livre mais baixo. Todo material utilizado deve ser substancialmente anidro. O alcóxido e o hidróxido de sódio ou de potássio quando em contato prolongado com ar tem sua

eficácia diminuída através da interação entre umidade e dióxido de carbono. A adição de mais hidróxido de sódio, utilizado para compensar a acidez mais elevada, causa formação de sabão, aumento na viscosidade ou formação de géis, o que interfere na reação assim como na separação do glicerol (FREEDMAN, 1984).

Quando as condições reacionais não se encontram conforme descrito acima, a conversão em ésteres é reduzida significativamente. O índice de ácido graxo livre e de umidade são parâmetros chaves para determinar a viabilidade do processo de transesterificação do óleo.

ENCINAR (2002) estudou a reação de transesterificação do óleo de *Cynara cardunculus* em etanol, utilizando NaOH e KOH como catalisadores. A temperatura foi variada entre 25-75 °C, a concentração dos catalisadores entre 0,25 – 1,5% p/p em relação à mistura etanol-óleo, onde as relações molares variaram entre 3:1 e 15:1. O tempo reacional foi mantido constante em 120 minutos. O biodiesel que apresentou as melhores propriedades foi obtido usando uma relação molar de etanol-óleo de 12:1, hidróxido de sódio como o catalisador (1%) e temperatura de 75°C.

LAGO (1985) investigou a transesterificação do óleo de soja com diversos catalisadores alcalinos e concluíram que, do ponto de vista econômico, o uso de gliceróxido de sódio ao invés de NaOH parece ser vantajoso para a produção de ésteres etílicos para fins combustíveis. O uso de gliceróxido de sódio permitiu a utilização de etanol comercial sem prejudicar a recuperação do glicerol. A conversão de glicerídeos em ésteres, com este catalisador e etanol comercial é a mesma que se obtém com NaOH e etanol absoluto.

A viabilidade de se obter altas conversões na transesterificação etílica utilizando condições semelhantes às usadas para o metanol, foi demonstrada por KUCEK (2003). As condições ideais para uma conversão maximizada foram atingidas à temperatura ambiente, tempo de reação de 3 horas, agitação vigorosa, concentração de KOH de 1,4% e razão molar de 5:1. Portanto, o excesso de etanol empregado nos ensaios preliminares pode ser reduzido de 300% (razão molar 12:1) para apenas 65% (razão molar 5:1). A separação de fases, quando não espontânea, foi forçada através da adição de pequenas quantidades de água, que viabilizaram perfeitamente o processo sem interferir fortemente com a retificação do etanol. Os ésteres etílicos produzidos neste estudo também foram qualificados como

apropriados para a substituição, quer total ou parcial, do óleo diesel automotivo.

A metanólise da gordura animal utilizando os catalisadores NaOH e NaOMe, foi investigada por MA (1999). Comparando esses dois catalisadores, o NaOH mostrou-se significativamente melhor do que NaOMe. Os catalisadores NaOH e NaOMe alcançaram sua atividade máxima em 0,3 e 0,5% p/p da gordura animal, respectivamente. O metóxido do sódio causou a formação de diversos co-produtos principalmente sais de sódio. Segundo o autor esse catalisador requer um óleo de qualidade elevada, ou seja, com menos ácidos graxos livres.

TOMASEVIC (2003) conseguiu resultados satisfatórios em seus ensaios de metanólise alcalina, quando utilizaram NaOH ou KOH como catalisadores ambos na concentração de 0,4 a 2% de óleo. Nos óleos refinados e brutos, foi utilizado 1% p/p de NaOH ou KOH. Dentre os óleos refinados, a metanólise do óleo de soja catalisado por KOH 1% forneceu a melhor conversão e viscosidade do produto.

FELIZARDO (2005) estudou a metanólise de resíduo de óleo utilizado em frituras, via catálise básica. Primeiramente as amostras de óleo foram submetidas a um pré-tratamento a base de sulfato de magnésio em seguida, filtradas à vácuo para remover qualquer material suspenso. A reação se processou em 1 hora, na proporção de 4,8:1 de álcool/óleo e 0,6% de KOH. Os pesquisadores conseguiram obter alta conversão em éster metílico, facilidade na separação - purificação das fases e conseqüente redução da viscosidade.

Em um outro estudo, feito com óleo de fritura residual, JÚNIOR (2003) desenvolveu ensaios diversas condições de transesterificação utilizando KOH e etanol. Os melhores resultados foram obtidos para a razão 8,25. Em relação à influência da acidez, a diluição do óleo de fritura em óleo de soja viabiliza a produção de biodiesel de alta qualidade sendo obtida uma conversão de 99,5 % para um óleo com 1,2% de acidez, quando utilizada a razão molar etanol/óleo máxima de 8,25 e a mínima quantidade de catalisador 1,5% em relação ao peso de óleo. Já as amostras com maior teor de óleo de fritura (40%) apresentaram resultados desfavoráveis nas condições empregadas.

2.9.2 TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE ÁCIDA

A transesterificação pode ser catalisada por ácidos de Brownsted, preferivelmente por H_2SO_4 e ácidos sulfônicos orgânicos. Estes catalisadores proporcionam conversões elevadas em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, requerendo tipicamente uma temperatura acima de $100^\circ C$ e mais de 3 h para completar a conversão (MA, 1999).

FREEDMAN (1984) comparou a transesterificação do óleo de soja na presença de metanol, etanol e butanol usando 1% de H_2SO_4 em relação ao peso do óleo. Em experimentos preliminares, utilizando a razão molar de 6:1 e 20:1 obteve-se conversões insatisfatórias nos períodos de 3 e 18 horas, respectivamente. Entretanto quando foi utilizada a relação molar de 30:1, o autor obteve altas conversões em ésteres metílicos. Esta relação molar foi utilizada em outros estudos com metanol, etanol e butanol, conduzidos na temperatura de ebulição do respectivo álcool. O número de horas necessárias para obter altas conversões em ésteres foram 3, 22 e 69, respectivamente para ésteres butílicos, etílicos e metílicos.

O efeito da relação molar entre os reagentes está associado ao tipo de catalisador utilizado, por exemplo; a catálise ácida necessita de 30 moles de butanol para 1 mol de óleo de soja, enquanto na alcalina só são requeridos 6 moles de álcool para 1 de óleo para atingir a mesma velocidade de reação (FREEDMAN, 1986).

Um processo em duas etapas foi investigado por CANAKCI (2001) a fim de se obter uma melhor estratégia para converter ácidos graxos livres em ésteres. O trabalho mostrou que o nível elevado de ácidos graxos livres na matéria-prima poderia ser reduzido para menos de 1% através de uma reação pré-tratamento via catálise ácida. Após ter sido reduzido o nível ácido dessa matéria-prima dá-se início à reação de transesterificação utilizando-se um catalisador alcalino (segunda etapa). Esse processo de duas etapas foi demonstrado com matérias-primas reais com 12% e 33% p/p de ácidos graxos livres.

A transesterificação via catalise ácida de óleo vegetal residual foi estudada por AL-WIDYAN (2002). As reações foram conduzidas em diferentes concentrações de HCl, variando entre 0,5 e 2,25 M, em presença de 100% de excesso de etanol por 3

horas de reação. O resultado obtido foi comparado a um outro ensaio onde foram utilizados 2,25 M de H₂SO₄. O autor concluiu que o H₂SO₄ possui atividade catalítica superior na faixa de concentração entre 1,5-2,25 M.

CARVALHO (2003) estudou a reação de transesterificação do óleo de soja utilizando H₂SO₄ 98% como catalisador da reação. Foram realizados ainda testes utilizando H₂SO₄ a 50%, 70%, 85%. O H₂SO₄ 98% fornece conversões que podem ser comparadas com o catalisador NaOH, isto é, resultados de conversão próximos a 100%. Constatou-se uma diminuição da conversão com a redução da acidez. Um segundo teste com H₂SO₄ a 50% foi realizado mantendo-se o mesmo número de equivalentes do ácido a 98%. O resultado mostrou um aumento sensível da conversão se aproximando do valor obtido para o ácido sulfúrico 98%. A avaliação da conversão foi feita qualitativamente por espectroscopia de Infravermelho e quantitativamente por RMN de hidrogênio.

Em 2006, CARVALHO testou a eficiência do catalisador ácido na reação com o óleo de palma bruto com índice de acidez de 15 mg de KOH/g. Foram utilizadas as seguintes condições: razão molar de 30:1, temperatura de refluxo (78,5 °C), agitação magnética e 2 horas de reação. A conversão do biodiesel ficou em torno de 75%. Esse valor foi comparado a conversão do óleo de soja refinado nas mesmas condições onde se encontrou 96%. Essa diferença na conversão pode estar associada a reações paralelas como a esterificação dos ácidos graxos livres apresentados no óleo de palma bruto (com formação de água e diluição do catalisador) e ao tempo de reação adotado (2h), pois as reações de transesterificação em presença de catalisadores ácidos são lentas (FREEDMAN, 1986).

3 OBJETIVO

O objetivo principal da dissertação foi a definição de um processo otimizado para produção de biodiesel, a partir das matérias-primas gordurosas residuais com alto teor de ácidos graxos livres, de baixo custo, que não podem ser processadas pelo método clássico de transesterificação alcalina.

Algumas variáveis foram trabalhadas, tais como o tempo de reação, tipo de álcool, concentração de H_2SO_4 e temperatura. Testou-se também a eficiência catalítica da resina Amberlyst A-15, fornecida pela Rhom & Haas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- Óleo de soja comercial
- Gordura suína residual
- Resíduo obtido da limpeza de caixa de gordura
- Álcool etílico PA (99,5% de pureza), Vetec
- Álcool metílico PA, Vetec
- Ácido sulfúrico PA 98% m/m, Vetec
- Ácido clorídrico PA, Vetec
- Ácido Acético Glacial PA, Vetec
- Hidróxido de potássio PA, Vetec
- Cicloexano PA, Vetec
- Resina comercial Amberlyst A15 (Rhom & Haas)
- Peneira Molecular
- Cloreto de amônia PA, Vetec
- Éter de Petróleo PA, Vetec
- Cloreto de Sódio PA, Vetec
- Tetracloreto de carbono, Controltec
- Iodeto de Potássio
- Solução aquosa indicadora de amido
- Solução de Wijs, Isofar
- Tiosulfato de Sódio

4.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

Os testes catalíticos foram conduzidos sob temperatura de refluxo e a 120°C. O sistema de refluxo consiste em um balão de fundo redondo de 250 mL de duas ou três bocas, condensador, agitador magnético, termômetro, placa de aquecimento e banho de silicone, como pode ser visto na FIG 4.1.



FIG 4.1 Sistema para reações a temperatura de refluxo.

O sistema para testes a 120°C, representado na pela FIG 4.2 é composto por um reator Parr, do tipo autoclave, submerso em banho de silicone, termômetro e agitador magnético. A pressão nestes testes é basicamente a pressão de vapor do álcool (etanol ou metanol) na temperatura adotada.



FIG 4.2 Sistema para reações a 120°C.

4.3 VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

Cinco variáveis experimentais foram trabalhadas:

- Tempo reacional: foram testados os períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos de reação;
- Tipo de álcool: foram realizados testes com metanol e etanol;
- Concentração de H_2SO_4 : trabalhou-se com 1, 2, 3, e 4 % (p/p) de catalisador em relação a massa de óleo;
- Tipo de catalisador: foram realizados testes com H_2SO_4 e com a resina Amberlyst A-15 (forma ácida);
- Temperatura: nos testes sob refluxo, as temperaturas utilizadas foram de 78°C para etanol e 65°C para metanol. Nos testes conduzidos no reator Parr a temperatura foi de 120°C .

4.4 REAÇÃO UTILIZANDO H_2SO_4

Todos os reagentes foram pesados em balança semi-analítica (0,001g). Inicialmente dissolveu-se o catalisador no álcool (etanol ou metanol) e uma vez atingido a temperatura de reação, adicionava-se o óleo.

Terminada a reação, procedia-se à lavagem dos produtos. O éster era lavado por três vezes com água destilada a 60°C , para retirada do catalisador, do excesso de álcool e do glicerol. Em seguida, era aquecido a 100°C , para retirada total do álcool e água remanescentes. O éster então era acondicionado em frasco e encaminhado para análise.

4.5 REAÇÃO UTILIZANDO RESINA AMBERLYST - 15

Foi utilizada uma resina de troca iônica Amberlyst A-15, comercialmente disponível e fornecida pela Rohm & Haas. Essa resina pode ser utilizada diretamente sem a necessidade de um pré-tratamento. As características da resina Amberlyst A-15 encontram-se descritas na TAB 4.1.

TAB 4.1 Características da resina Amberlyst - 15

Características	Amberlyst A-15
Acidez (eq/Kg)	4,7
Porosidade (cm ³ /g)	41
Diâmetro do Poro (Å)	300
Área Superficial (m ² /g)	53
Tamanho (mm)	0,600 – 0,850
H ₂ O (%)	52 - 57
Densidade Aparente (g/mL)	0,77
Temperatura Máxima (°C)	120

Fonte: Rohm & Haas

A quantidade de resina foi calculada para se ter o mesmo número de equivalentes utilizados nos testes com ácido sulfúrico a 3 %.

Todos os reagentes e o catalisador foram pesados em balança semi-analítica (precisão 0,001g) e carregados no reator de inox. Após a colocação da barra magnética no interior do reator, este era fechado e submerso no banho de silicone pré-aquecido. A mistura reacional era mantida sob agitação contínua. Ao se alcançar à temperatura desejada iniciava-se a contagem do tempo de reação. Terminado o teste, o reator era resfriado, a amostra retirada e lavada conforme descrito no item anterior.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA

4.6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos varia segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos e gorduras precursores do biodiesel. Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características:

1. o tamanho na cadeia hidrocarbônica;
2. o número de insaturações;
3. presença de funções químicas.

Sabe-se que quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível (maior qualidade à combustão), porém maior o ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido às oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Isso quer dizer que tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os de poli-insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes, dependendo do modo de uso. Assim, biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados mono-insaturados (oléico, ricinoléico) são os que apresentam os melhores resultados. Além disso, sabe-se que quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível, porém maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúxico, araquidônico ou eicosanóico) dificultam o uso do combustível em regiões com temperaturas baixas, necessitando de um processo de pré-aquecimento.

A composição química do óleo em ácidos graxos foi determinada fazendo-se a

transesterificação do óleo vegetal com metanol, e identificando-se quali e quantitativamente por cromatografia gasosa os ésteres metílicos purificados resultantes do processo. Foi utilizado o método Ce 2-66 da AOCS, citado por SILVA (2005), para a análise dos ésteres obtidos.

Reagentes:

Reagente de saponificação – solução de KOH 0,5 mol.L-1 em metanol anidro;

Reagente de esterificação – solução contendo 20 g de NH₄Cl + 600 mL de metanol anidro + 30 mL de H₂SO₄ concentrado;

Solução salina - solução aquosa saturada de NaCl;

Éter de petróleo.

Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos um cromatógrafo a gás HP modelo 5890, série II, acoplado a um detector de ionização de chama, FID (flame ionization detector) e a um integrador. As dimensões da coluna capilar de sílica fundida PE-FFAP foram: 30 m de comprimento; diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme líquido. As condições de operação do cromatógrafo estão mostradas na TAB 4.2.

TAB 4.2 Condições de operação do cromatógrafo.

Parâmetros	Valores
Fluxo coluna	5,00 mL / min
Velocidade linear	24 cm / s
Temperatura do detector	280 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do forno	110°C–5 min; 110– 220°C (5°C/min) - 33 min; tempo total - 60 min
Gás de arraste	Hidrogênio
Volume injetado	1,0 µL

Procedimento:

Pesou-se em torno de 100 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa. Adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação. O tubo foi vigorosamente agitado

e aquecido em água fervente por 5 min. Esfriou-se o tubo e adicionou-se 5 mL do reagente de esterificação, agitou-se vigorosamente o tubo e aqueceu-o novamente em água fervente por 5 min. Esfriou-se o tubo e adicionou-se 4 mL de solução salina e 5 mL de éter de petróleo, agitando-se vigorosamente. Deixou-se o tubo de repouso até a separação completa de fases, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Uma alíquota da fase superior era então injetada no cromatógrafo.

Cálculos:

Comparando-se o tempo de retenção (tR) dos ésteres da gordura com o tempo de retenção (tR) dos ésteres padrões (analisados sob as mesmas condições operacionais) foi possível identificar a composição percentual de cada amostra. Utilizando-se da EQ 4.1 obtém-se a massa molar média (MMM) dos ésteres metílicos oriundo da transesterificação da amostra.

$$\text{MMM dos ésteres metílicos} = \frac{\sum [(A_i) \times (MM_i)]}{\sum (A_i)} \quad \text{EQ (4.1)}$$

Onde:

A_i = Teor em porcentagem do éster i .

MM_i = Massa molar do éster i (g/mol).

A massa molar (MM) da gordura pode ser calculada através da EQ 4.2.

$$\text{MM}_{\text{óleo ou gordura}} = [(3 \times \text{MMM dos ésteres metílicos} - 4)] \quad \text{EQ (4.2)}$$

4.6.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez revela o teor de ácidos graxos livres, definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo

sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (McCORMICK, 2001).

A utilização deste índice foi a maneira mais rápida e eficaz de se avaliar a conversão dos materiais compostos por ácidos graxos. O valor do índice de acidez do produto nos indica diretamente a quantidade não convertida dos ácidos. Assim, quanto menor a acidez, maior a conversão e melhor qualidade do produto.

Em um erlenmeyer foi adicionado 1g do óleo, 20 mL de cicloexano para facilitar a visualização da viragem durante a titulação com KOH devidamente padronizado. Fenolftaleína foi utilizada como indicador. Titulou-se a mistura com solução de KOH 0,1 N, até aparecer a coloração rósea. O Cálculo para a determinação do índice de acidez encontra-se descrito pela EQ 4.3.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{56,11 \times V \times F}{M} \quad \text{EQ (4.3)}$$

Onde:

F = Fator de correção da solução de KOH 0,1 N;

V = Valor de KOH em mL gasto titulação;

M = Massa de amostra pesada, em gramas.

4.6.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação (IS) é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1g da amostra. O índice de saponificação não deve ser usado para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem índices semelhantes. Porém, esta determinação é útil para a verificação do peso molecular médio do óleo ou gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de conversão de reações (TURATTI,

2002).

A diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, resulta no índice de éster que é a quantidade de triglicerídeos presentes na amostra (SILVA, 2005) que é fundamental para a determinação do tipo de reação (catálise) a ser adotada.

O índice de saponificação foi determinado conforme metodologia descrita por MORETTO e FETT (1989). Em um frasco Erlenmeyer foram adicionados 2g do óleo e com auxílio de uma bureta, 20 mL de solução alcoólica de KOH a 4%. Adaptou-se o Erlenmeyer a um condensador de refluxo e a amostra foi aquecida brandamente, por um período de 30 min. Resfriou-se e adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de HCl 0,5 N, até desaparecer a coloração rósea. Esse mesmo procedimento foi feito para o teste em branco. A diferença entre os volumes de HCl gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação. O índice de saponificação foi calculado de acordo com a EQ 4.4.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{3 \cdot (V_a - V_b) \cdot F \cdot 56,11}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad \text{E.Q (4.4)}$$

Onde:

V_a= Volume gasto de HCl na titulação da amostra (mL);

V_b= Volume gasto de HCl na titulação do controle (mL);

F= Fator de correção da solução de HCl 0,5 N.

4.6.4 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo é uma medida da insaturação de óleos e gorduras, sendo expresso em centigramas de iodo absorvidos por grama de amostra (% iodo absorvido). Essa medida é feita tendo em vista a quantidade de iodo necessária para saturar o óleo, ou seja, desfazer as ligações duplas.

Essa análise é importante, pois quando as cadeias dos ácidos graxos são

separadas do glicerol e esterificadas, os ésteres ainda apresentam estas mesmas ligações duplas. Isso implica que quanto maior for o número de insaturações encontradas no material de partida para produção do Biodiesel menor será a sua estabilidade e menor será seu ponto de congelamento.

Para determinar o grau de insaturação da gordura suína foi utilizado o método Cd 1-25 da AOCS.

Reagentes:

Tetracloroeto de carbono;

Solução aquosa de iodeto de potássio 10%;

Solução aquosa indicadora de amido;

Solução de Wijs – solução de iodo/cloro dissolvido em solução de ácido acético glacial/ tetracloroeto de carbono;

Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 mol.L⁻¹.

Procedimento:

Dissolveu-se uma amostra da gordura em 15 mL de tetracloroeto de carbono e, sob agitação, adicionou-se 25 mL de solução de Wijs. A solução foi tampada e guardada ao abrigo da luz na temperatura aproximada de 20°C. Após 30 min adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 100 mL de água destilada.

Titulou-se a amostra com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 mol. L⁻¹ sob agitação magnética constante até que a coloração inicial castanha passasse para amarelo esverdeado. Nesse momento interrompeu-se a titulação e adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido. Reiniciou-se a titulação até que a coloração azul índigo da solução desaparecesse. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições (BACCAN, 2003; SILVA, 2005). A EQ 4.5 descreve o cálculo para a determinação do índice de iodo.

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times M \times (B - S)}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad \text{EQ (4.5)}$$

Onde:

B = Volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL);

S = Volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra (mL);

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio (0,05 mol. L⁻¹);

4.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Utilizou-se um espectrômetro de Infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo 2000 FIT – IR. As amostras de óleo, gordura e biodiesel foram adicionadas entre janelas de KBR, utilizando pipetas descartáveis para permitir leve pressão do líquido. A resolução do espectro foi de 8 cm^{-1} . Neste estudo, a utilização da espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para uma avaliação qualitativa da conversão dos ácidos graxos livres em ésteres.

4.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As técnicas cromatográficas utilizadas nas análises dos produtos da (trans) esterificação apresentam resultados precisos nas determinações. Porém apresentam desvantagens, pois requerem um longo período de análise, além de um controle contínuo de fluxo da fase móvel e da temperatura; necessidade de calibração e da utilização de padrões para as análises, e muitas vezes, a necessidade de um pré-tratamento das amostras.

GELBARD (1995) mostrou que, para uma análise quantitativa, os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de RMN de ^1H , apresentaram uma boa concordância com os resultados obtidos através das técnicas cromatográficas, desde que as integrais dos sinais nos espectros de RMN de ^1H sejam feitas com precisão.

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em um espectrômetro da marca Varian, modelo Unity 300 MHz. Como solvente, utilizou-se clorofórmio deuterado. Tetrametil silano (TMS) foi usado como referência interna. As condições adotadas foram as seguintes: temperatura de 30°C , tubos de 5 mm de diâmetro, tempo de análise de 1 minuto e 20 segundos.

Para o cálculo da conversão em ésteres metílicos foi utilizado o método baseado no estudo realizado por KNOTHE, (2002) que consiste na integração dos hidrogênios glicéricos (G) e hidrogênios metilênicos (ME) destacados na FIG 4.3.

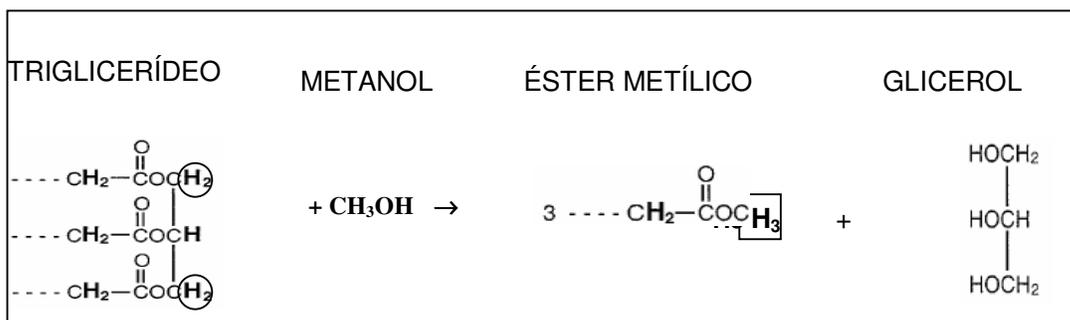


FIG 4.3 Esquema da reação de transesterificação de óleos com álcool metílico. O = hidrogênios glicéricos (G), □ = hidrogênios metílicos (ME)

A conversão em ésteres metílicos foi determinado pelos valores da integração dos hidrogênios do éster metílico (ME) que aparecem aproximadamente em 3,6 ppm e os hidrogênios glicéricos (G) que aparecem entre 4,0-4,4 ppm. A FIG 4.4 ilustra os sinais integrados para o cálculo da conversão em ésteres metílicos.

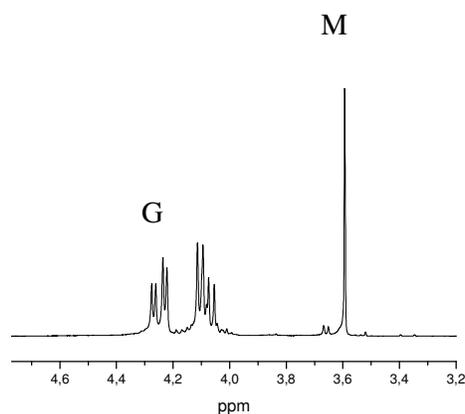


FIG 4.4 – Expansão do espectro de RMN de ¹H ilustrando os sinais utilizados para o cálculo da conversão em ésteres metílicos.

Considerou-se, portanto, a relação entre os hidrogênios ME e G como pode ser observado na EQ 4.6.

$$C_{ME} = \frac{100 \times 5 \times IME}{5 \times IME + 11,25 \times IG} \quad \text{EQ (4.6)}$$

O método utilizado para calcular a conversão em ésteres etílicos foi o método de CARVALHO (2006). A análise dos espectros foi concentrada na região a 4,4-4,0 ppm utilizando-se a abordagem já utilizada para reações de transesterificação com metanol (KNOTHE, 2002). Entretanto, os cálculos de conversão em ésteres etílicos (CBIO) basearam-se na integração dos sinais referentes aos hidrogênios destacados na FIG 4.5.

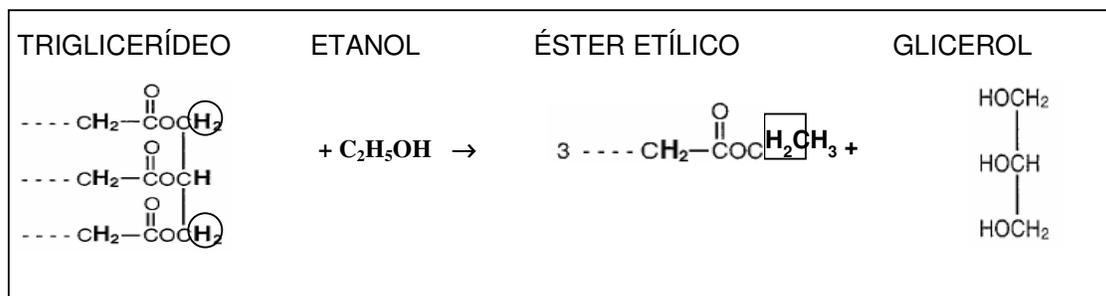


FIG 4.5 - Esquema da reação de transesterificação de óleos com álcool etílico. O = hidrogênios glicéricos (G), □ = hidrogênios etílicos (E)

Considerou-se, portanto, a relação entre os hidrogênios G e E como pode ser observado na EQ 4.7.

$$C_{BIO} = \frac{\frac{4 \times A_3}{3}}{\frac{4 \times A_3}{3} + \frac{A_1}{2}} \times 100 \quad \text{EQ (4.7)}$$

Na EQ 4.8 as áreas A1 e A3 referem-se àquelas destacadas na FIG 4.6 (a) e (c). Os picos referentes às áreas A1 e A3 foram escolhidos por apresentarem uma boa resolução e não serem perturbados por sobreposição. A FIG 4.6 (c) destaca a relação entre as áreas A2 e A3 que respeita a proporção 1:8, típica para este tipo de RMN.

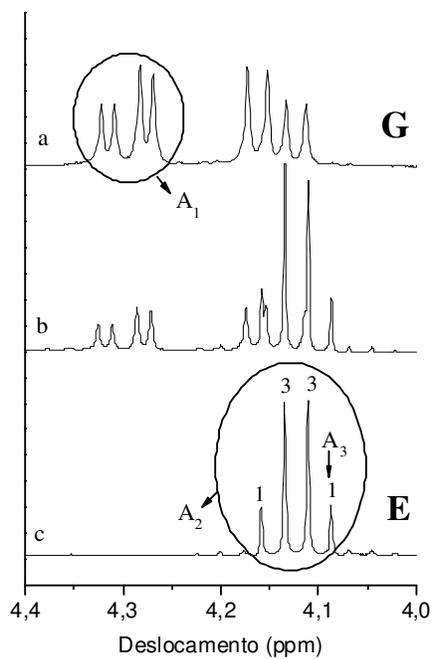


FIG 4.6 Espectros de RMN de ^1H ilustrando as etapas de uma transesterificação: (a) óleo de soja refinado; (b) Mistura padrão 40% biodiesel em óleo de soja; (c) Biodiesel padrão

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TESTES PRELIMINARES

A fim de se determinar às condições iniciais do estudo (sistema e álcool utilizado) foram realizados testes preliminares utilizando-se óleo de soja refinado e misturas de óleo de soja refinado e ácido palmítico, nas concentrações de 5, 10 e 15 % (p/p). Os índices de acidez das amostras estão indicados na TAB 5.1.

TAB 5.1 Acidez do óleo de soja com misturas de ácido palmítico.

Concentração de ácido palmítico (% p/p)	Acidez (mg KOH/g)
0	0,2
5	10,2
10	16,4
15	26,9

A transesterificação do óleo de soja foi realizada para avaliar o comportamento dos triglicerídeos em termos de conversão a ésteres metílicos e etílicos, utilizando-se da catálise ácida. As condições utilizadas foram temperaturas de refluxo, 65°C para metanol e 78°C para etanol, e 120°C para os testes em reator tipo autoclave, além de 3% (p/p) de H₂SO₄ e 2 horas de reação.

A FIG 5.1 mostra os resultados obtidos para o óleo de soja processado via catálise ácida. A conversão mais baixa foi obtida com metanol sob temperatura de refluxo (65°C). Este resultado é provavelmente função da menor temperatura de reação. Já com etanol, a conversão ficou em torno de 85 % na temperatura de

refluxo (78°C). Quando se comparam as reações com os dois álcoois na mesma temperatura, a 120°C, a conversão com etanol é superior a 98 %, sendo significativamente maior que a conversão obtida com metanol, que foi de 83 %.

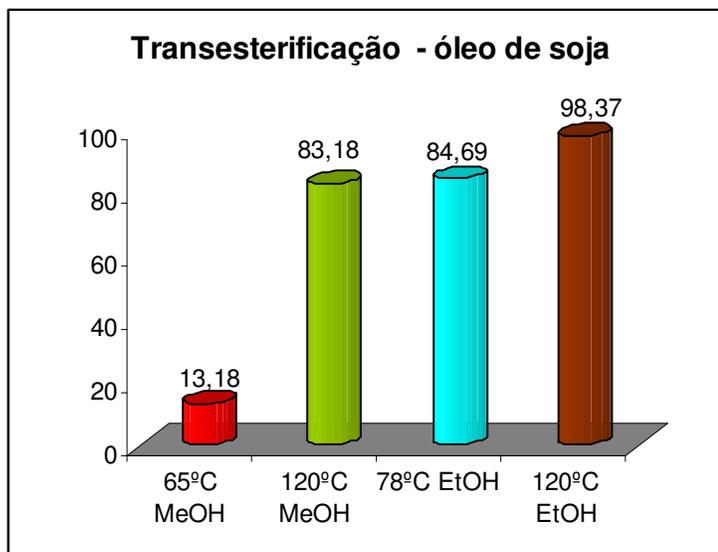


FIG 5.1 Conversão da transesterificação do óleo de soja via catálise ácida.

Os resultados obtidos nas reações entre misturas de óleo de soja refinado com ácido palmítico demonstraram que a reação se processa de forma mais significativa quando se utiliza temperatura elevada (TAB 5.2). Pôde-se observar também que quando se utiliza catálise ácida, a etanolise apresenta resultados mais satisfatórios do que os observados para a metanolise, corroborando com os resultados de FREEDMAN (1984). Além disso, as concentrações de ácido palmítico estudadas nessas reações apresentaram maior influência nos resultados de conversão em ésteres metílicos. Cabe ressaltar também que após atingindo o equilíbrio a tendência em relação a acidez é manter-se constante.

As conversões foram calculadas por dois métodos distintos a fim de se verificar o valor real de ésteres etílicos obtidos. O método denominado como método (I), baseou-se na integração dos sinais dos hidrogênios glicéricos presentes na molécula dos triglicerídeos que aparecem na região entre 4,0 - 4,4 ppm, conforme descrito no capítulo 4. O método (II) baseou-se na integração dos sinais dos hidrogênios α -CH₂ que aparecem na região de 2,3 ppm, que é comum aos

triglicerídeos e aos ácidos graxos. Esse método encontra-se justificado na seção 5.3. Os valores apresentados na TAB 5.2 concordam entre si, confirmando a validade dos métodos para o cálculo das conversões em ésteres metílicos e etílicos.

O uso do metanol apresenta como vantagem uma menor acidez do produto final, indicando uma maior conversão do ácido palmítico. Este resultado está de acordo com os resultados de PALMA (2006), que mostraram uma maior eficiência do metanol na reação de esterificação (conversão de ácidos graxos).

TAB 5.2 Testes realizados com misturas de óleo de soja refinado com 5, 10 e 15% (p/p) de ácido palmítico.

Ácido Graxo (% p/p)	Álcool	Temperatura (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão (I)	Conversão (II)
-	Metanol	65 (refluxo)	3,0	13,18	14,6
	Metanol	120 (autoclave)	2,7	84,69	86,0
	Etanol	78 (refluxo)	3,9	83,18	84,1
	Etanol	120 (autoclave)	3,3	94,17	96,5
	Metanol	65 (refluxo)	3,1	10,7	8,7
	Metanol	120 (autoclave)	2,4	59,0	62,9
	Etanol	78 (refluxo)	4,2	85,9	82,6
	Etanol	120 (autoclave)	3,0	97,2	95,6
5	Metanol	65 (refluxo)	3,4	11,0	13,0
	Metanol	120 (autoclave)	2,8	59,1	59,7
	Etanol	78 (refluxo)	6,6	65,0	69,6
	Etanol	120 (autoclave)	4,3	98,9	96,8
10	Metanol	65 (refluxo)	3,6	20,2	17,5
	Metanol	120 (autoclave)	2,9	51,9	54,2
	Etanol	78 (refluxo)	7,1	79,7	78,9
	Etanol	120 (autoclave)	5,3	95,8	96,4
15	Metanol	65 (refluxo)	3,6	20,2	17,5
	Metanol	120 (autoclave)	2,9	51,9	54,2
	Etanol	78 (refluxo)	7,1	79,7	78,9
	Etanol	120 (autoclave)	5,3	95,8	96,4

Condições: 3% H₂SO₄, razão molar álcool/óleo 6:1, 2 horas.

5.2. GORDURA SUÍNA

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO

A TAB 5.3 apresenta as características físico-químicas da gordura suína residual. O cálculo aproximado do peso molecular médio foi feito utilizando a metodologia descrita no capítulo 4. Por se tratar de uma matéria residual, os valores encontrados, principalmente em relação ao índice de acidez não estão em faixas adequadas para utilização do método clássico de transesterificação alcalina, optando-se assim pela (trans) esterificação ácida.

TAB 5.3 Características físico-químicas da gordura suína residual.

Características	Dados
Índice de Acidez	49,5 mg de KOH/g
Índice de Saponificação	190,8 mg de KOH/g
Índice de Éster	74,1%
Índice de Iodo	74,7 cg de I ₂ /g
Peso Molecular Médio	855,0 g/mol

O índice de saponificação encontrado para a gordura suína demonstra que o material possui uma grande concentração de matéria saponificável. O valor obtido na determinação do índice de éster reafirma que a catálise ácida é a rota mais adequada.

De acordo com O'BRIEN (1998), o índice de iodo da banha suína varia entre 46 e 70, enquanto para o CODEX ALIMENTARIUS (1999) esse valor varia de 55 a 65. O resultado calculado para a amostra de gordura suína utilizada situa-se um pouco acima das faixas citadas na literatura.

5.2.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A composição em ácidos graxos da gordura suína foi determinada através da técnica de cromatografia gasosa de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4. Os resultados obtidos encontram-se na TAB 5.4.

TAB 5.4 Distribuição de ácidos graxos da gordura suína.

Tempo de Retenção (min)	Ácido graxo	% de ácido na gordura suína	Massa Molar do éster (g/mol)
19,239	C 14:0 (mirístico)	1,8	242,4
23,683	C 16:0 (palmítico)	26,5	270,5
24,130	C 16:3 (palminoleico)	2,7	264,4
27,601	C 18:0 (esteárico)	10,3	298,5
28,116	C 18:1 (cis-oléico)	42,4	296,5
28,174	C 18:2 (trans-oléico)	3,2	294,5
29,028	C 18:3 (linolênico)	13,0	292,5

Os ácidos graxos insaturados constituem cerca de 60% da amostra, sendo predominante o ácido cis-oléico (mono insaturado). Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura (O'BRIEN, 1998; CODEX, 1999; DAVENEL, 1999; GLÄSER, 2004).

5.2.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de esterificação com catálise ácida proporcionou alterações significativas no aspecto da amostra:

- a) o estado físico da amostra tornou-se menos viscoso;
- b) ocorreu escurecimento da amostra em diferentes intensidades conforme as condições de temperatura e pressão empregadas;
- c) o odor da amostra tornou-se menos agressivo após a reação.

Essas alterações podem ser vistas na FIG 5.2.



FIG 5.2 (A) Gordura suína; (B) Éster etílico.

A caracterização da matéria graxa por infravermelho médio apresentou vibrações características dos triglicerídeos presentes (FIG 5.3 A). Na análise dos produtos observou-se a presença da banda em 1036 cm^{-1} , a qual é característica de vibrações de ligação C-O de ésteres de álcoois primários (biodiesel), e o deslocamento da banda característica das carbonilas de ésteres primários de 1745 cm^{-1} para 1739 cm^{-1} o que confirma a conversão da gordura a biodiesel, (FIG 5.3 B).

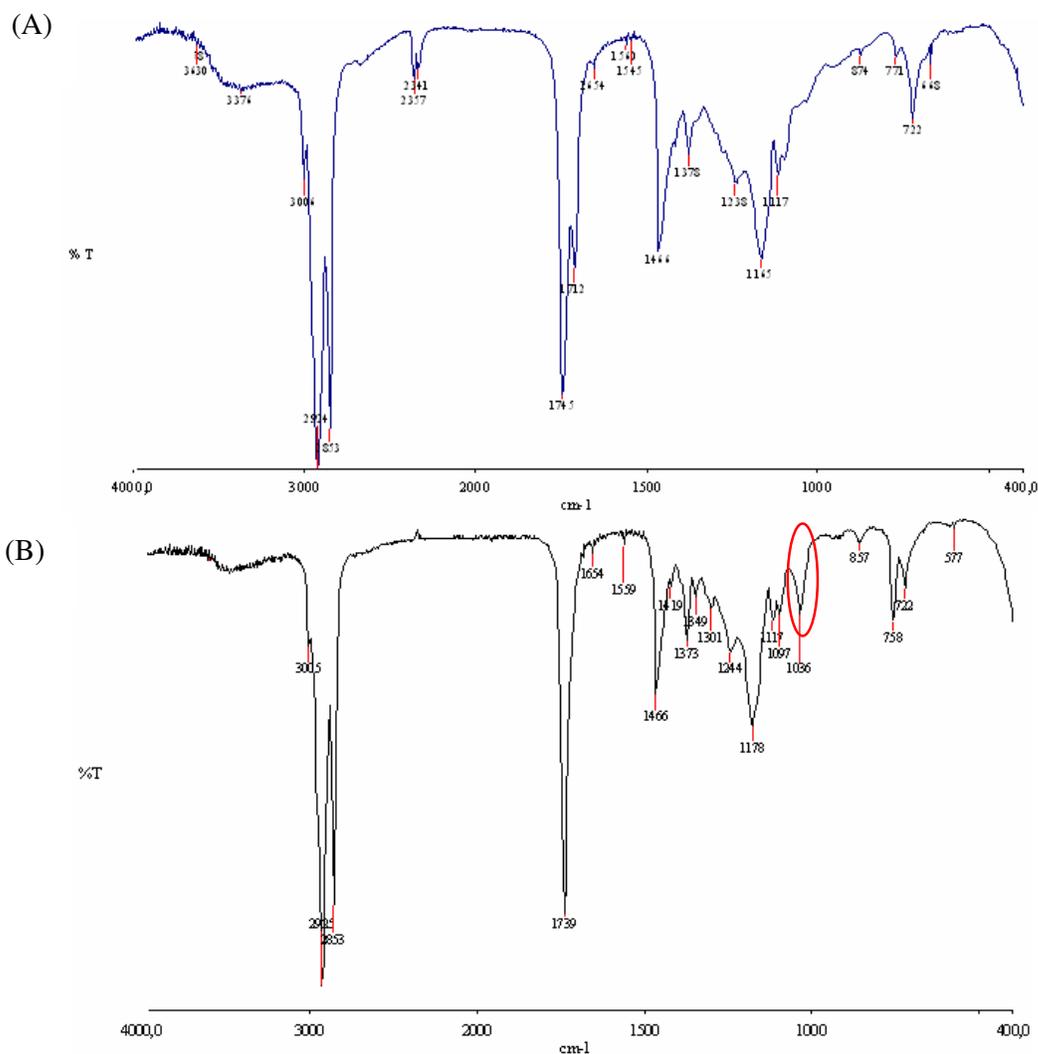


FIG 5.3 (A) Espectro de infravermelho da gordura suína residual; (B) Espectro após reação de esterificação.

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi empregada com a finalidade de complementar a caracterização dos ésteres etílicos obtidos neste trabalho e para o cálculo das conversões.

A análise do espectro da gordura suína permite afirmar que se trata basicamente de uma matéria composta por triglicerídeo, porém apresentando uma grande concentração de ácidos graxos livres, informação confirmada pela determinação do índice de acidez. O multiplete entre 4,0 - 4,4 ppm é característico dos hidrogênios glicéricos presentes na molécula dos triglicerídeos (FIG 5.4).

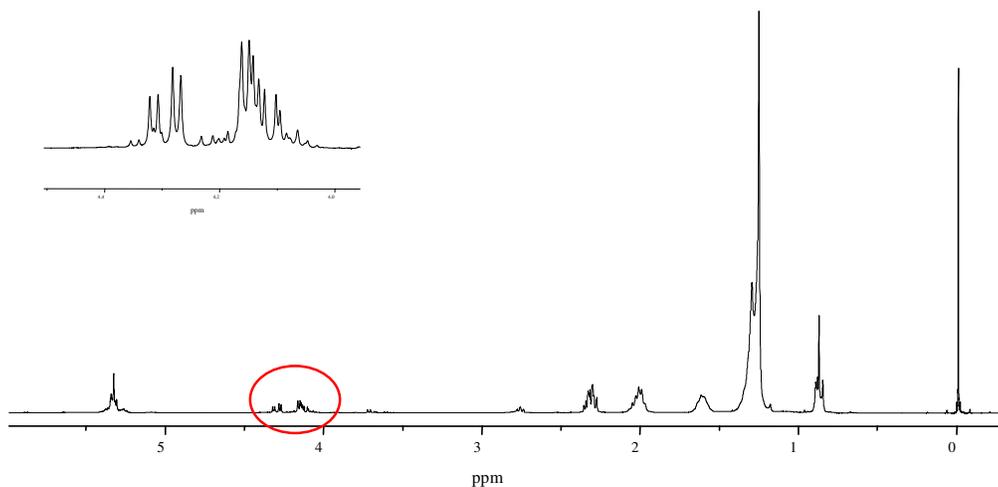


FIG 5.4 Espectro de RMN de ^1H , expansão da região dos triglicerídeos da gordura suína.

Com relação à análise por RMN após a reação, observa-se um quadrupeto entre 4,0 - 4,2 ppm, correspondendo aos hidrogênios metilênicos dos grupamentos etílico. Os resultados indicativos da formação dos ésteres etílicos foram confirmados por RMN de ^{13}C onde se observa à presença do metileno do grupo etila ligado ao grupamento éster em 60 ppm e da carbonila em 174 ppm, conforme pode ser observado na FIG 5.5.

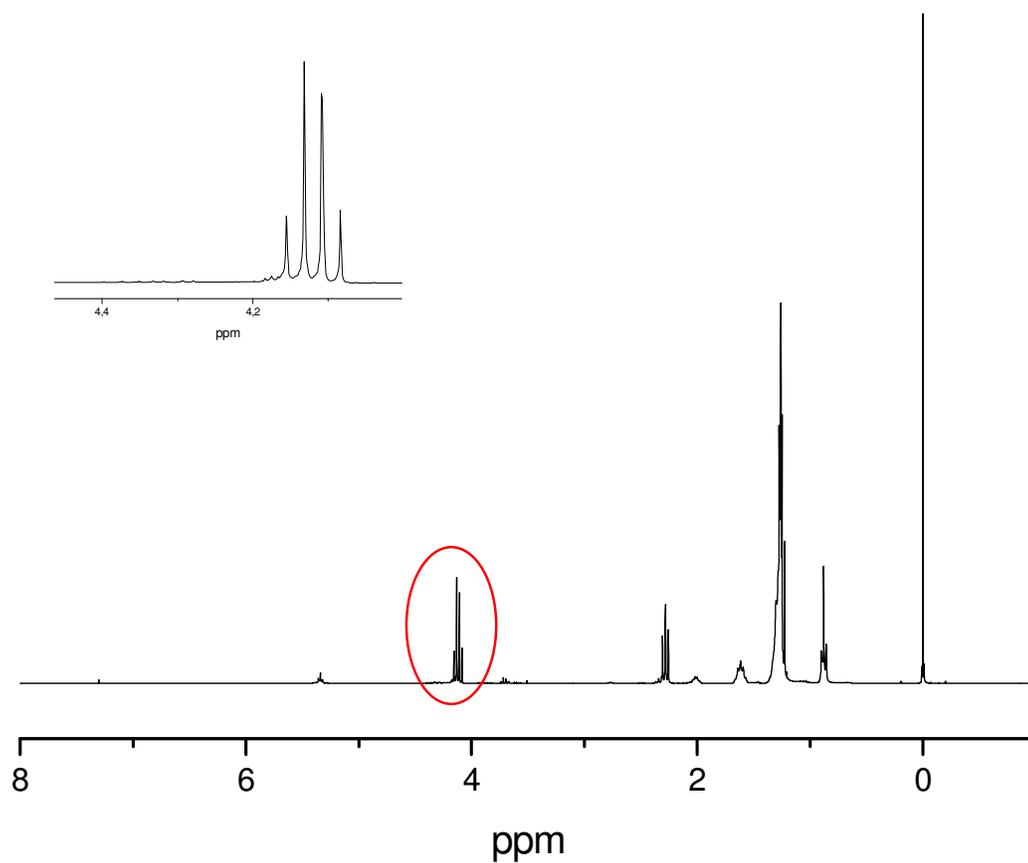


FIG 5.5 Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C após reação de esterificação da gordura suína (2h; 120°C ; 3% H_2SO_4).

5.2.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H₂SO₄

As concentrações de catalisador testadas foram de 1, 2, 3, 4 e 5% em relação à massa do óleo. Pela tabela observa-se que a melhor conversão foi obtida ao se utilizar 3% de catalisador. O aumento de 3% para 4% e 5% na concentração do catalisador não apresentou mudanças significativas com relação a conversão em ésteres. O índice de acidez do produto final variou pouco, com certa tendência a aumentar em função do aumento da quantidade de catalisador (TAB 5.5).

TAB 5.5 Influência da concentração de H₂SO₄ na produção de biodiesel etílico de gordura suína.

H ₂ SO ₄ (% peso de óleo)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
1	4,1	88,4
2	4,6	88,3
3	6,6	97,7
4	6,5	98,2
5	6,8	98,2

Condições: Razão molar etanol/gordura 6:1, 2 horas, 120 °C, reator autoclave.

5.2.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura sobre a conversão dos produtos da reação demonstrou que uma condição mais severa leva a uma maior conversão, porém não se verifica mudanças significativas na conversão e acidez, quando a temperatura é aumentada de 120°C para 150°C, conforme representado na TAB 5.6. O resultado na

temperatura de refluxo indica que, com todas as outras variáveis iguais, o método não é adequado para produção de biodiesel à pressão atmosférica (já que o ponto normal de ebulição do etanol é de 78°C).

TAB 5.6 Efeito da temperatura na produção do biodiesel etílico de gordura suína.

Temperatura (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
150 (autoclave)	6,1	98,0
120 (autoclave)	6,6	97,7
78 (refluxo)	8,2	61,0

Condições: Proporção molar etanol/gordura 6:1, 3% H₂SO₄, 120 °C, 2 horas.

5.2.6 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Outro fator determinante é o tempo de reação, como se observa na TAB 5.7. Até 1 hora de reação, a conversão foi pouco superior a 80% e com o aumento do período reacional para 2 horas houve uma elevação significativa na conversão. Contudo, o aumento do tempo de reação para 4 horas promoveu apenas um aumento marginal (0,5%) na conversão. Nas condições testadas, não foi observado mudanças significativas no índice de acidez do produto final, o que indica que o equilíbrio da reação de esterificação (conversão dos ácidos graxos livres) é atingido mais rapidamente que o equilíbrio da reação de transesterificação (conversão dos triglicerídeos).

TAB 5.7 Efeito do tempo de reação na produção do biodiesel etílico de gordura suína

Tempo Reacional (hora)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
0,5	6,2	60,2
1	6,2	81,5
2	6,6	97,7
4	6,5	98,2

Condições: Proporção molar álcool / óleo 6:1, 3% H₂SO₄, reator autoclave, 120 °C.

5.2.7 INFLUÊNCIA QUANTO A RAZÃO MOLAR

Em uma reação do tipo $A+B \rightleftharpoons C+D$, aumentando-se a quantidade de um dos reagentes (o álcool, por exemplo) estaremos aumentando a formação dos produtos. Sabe-se que para a conversão dos triglicerídeos e ácidos graxos em biodiesel, é necessário um excesso de álcool, porém existe uma quantidade “ótima”, acima da qual não mais se justifica a adição de álcool. Não ultrapassar este “ótimo” é de grande importância levando-se em conta os custos de produção.

Os dados exibidos na TAB 5.8 demonstraram que a conversão aumenta significativamente quando a razão passa de 4:1 para 6:1. A conversão obtida com a razão molar de 18:1 é praticamente idêntico à conversão obtida com a razão 6:1. Portanto, mesmo levando em conta a pequena redução obtida no índice de acidez do produto, a utilização de razões superiores a 6:1 não é justificada.

TAB 5.8 Influência da variação da razão molar na produção do biodiesel etílico de gordura suína

Razão Molar etanol/óleo	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
4:1	5,8	90,8
6:1	6,6	97,7
18:1	4,6	97,4

Condições: 3% H₂SO₄, 2 horas, 120 °C.

5.2.8 INFLUÊNCIA QUANTO AO TIPO DE ÁLCOOL

Foram testados preferencialmente álcoois de cadeia curta por serem mais efetivos na reação. Os álcoois testados foram metanol e etanol, que na prática são também os únicos materiais considerados economicamente viáveis. A TAB 5.9 apresenta os resultados observados.

TAB 5.9 Influência quanto ao tipo de álcool na produção do biodiesel de gordura suína

Álcool	Temperatura (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
Metanol	65 (refluxo)	5,3	12,3
Etanol	78 (refluxo)	8,2	61,0
Metanol	120 (autoclave)	4,0	61,5
Etanol	120 (autoclave)	6,6	97,7

Condições: Razão molar álcool/gordura 6:1, 3% H₂SO₄, 2 horas.

Os resultados mostraram que, nas condições reacionais adotadas, o etanol apresenta uma melhor conversão, o que torna o seu uso mais interessante para a produção de biodiesel, em particular no Brasil.

5.2.9 INFLUÊNCIA QUANTO AO TIPO DE CATALISADOR

As resinas tipo Amberlyst A-15 (Rohm & Haas) são resinas ácidas usadas para troca iônica e como catalisadores. São polímeros que contém grupos ácidos ativos. Tradicionalmente, esses compostos são aplicados em tratamentos de água, mas podem servir como catalisador heterogêneo para reações de esterificação e transesterificação (OTZ, 2002).

Cabe lembrar que o uso de catalisadores heterogêneos apresenta vantagens quanto a eliminação de etapas de separação do catalisador e tratamento de efluentes ácidos.

O objetivo destes testes foi comparar a atuação da resina em metanol e etanol frente ao catalisador clássico ácido sulfúrico (TAB 5.10). A quantidade de resina foi calculada para se ter o mesmo número de equivalentes utilizados nos testes com H_2SO_4 a 3 %.

TAB 5.10 Comportamento da resina A-15 em metanol e etanol

Álcool	Temperatura (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	Conversão por RMN (%)
Etanol	78 (refluxo)	11,5	51,2
Etanol	120 (autoclave)	9,7	82,8
Metanol	65 (refluxo)	48,3	-
Metanol	120 (autoclave)	4,8	54,3

Condições: Proporção molar álcool / óleo 6:1, A – 15 3% A (p/p), 2 horas.

Os testes demonstraram que o catalisador ácido mineral apresenta um melhor desempenho quando comparado à resina A-15, independente da temperatura e álcool adotados. Isso indica que esta resina não possui força ácida suficiente para levar as reações de (trans) esterificação a altas conversões.

5.3 RESÍDUO DA CAIXA DE GORDURA

Com o objetivo de complementar este estudo, realizou-se uma série de testes utilizando um material oriundo da caixa de gordura do IME. Não foi feito um estudo detalhado para seleção das condições mais favoráveis para a obtenção de biodiesel. Optou-se por empregar as melhores condições identificadas nos testes preliminares e nos testes com a gordura suína. Sendo assim, não se procedeu a um pré-tratamento específico; o material foi apenas filtrado e aquecido para que a água existente fosse evaporada. Cabe destacar que só foi possível filtrar o material em palha de aço, pois o mesmo é sólido à temperatura ambiente, não tendo sido possível efetuar uma filtração (mais fina) em papel de filtro. Cabe ainda mencionar que era visível a presença de material particulado nas amostras de biodiesel obtidas a partir do resíduo da caixa de gordura.

O índice de acidez e o índice de éster foram determinados para verificar o perfil da amostra. Determinou-se também o índice de saponificação, objetivando a obtenção do peso molecular médio dessa substância. Esses dados característicos da amostra utilizada podem ser observados na TAB 5.11.

TAB 5.11 Características físico-químicas do resíduo da caixa de gordura

Características	Dados
Índice de Acidez	167,0 mg de KOH/g
Índice de Saponificação	202,9 mg de KOH/g
Índice de Éster	35,9%
Peso molecular Médio	276,6 g/mol

O alto índice de acidez indica que o material é composto majoritariamente por ácidos graxos livres (aproximadamente 80 % p/p). Já o elevadíssimo índice de saponificação indica que o material constitui-se em uma excelente matéria-prima para produção de biodiesel (uma vez que a quase totalidade da amostra seria passível de conversão).

O espectro de RMN de ^1H apresentado na FIG 5.6 demonstra baixa resolução dos sinais, o que indica que a amostra apresenta muitas impurezas. Outra observação relevante, é que os sinais de triglicerídeos não são observados na região entre 4,0 – 4,4 ppm, corroborando os dados discutidos anteriormente, ou seja, o material apresenta um teor muito baixo de triglicerídeos.

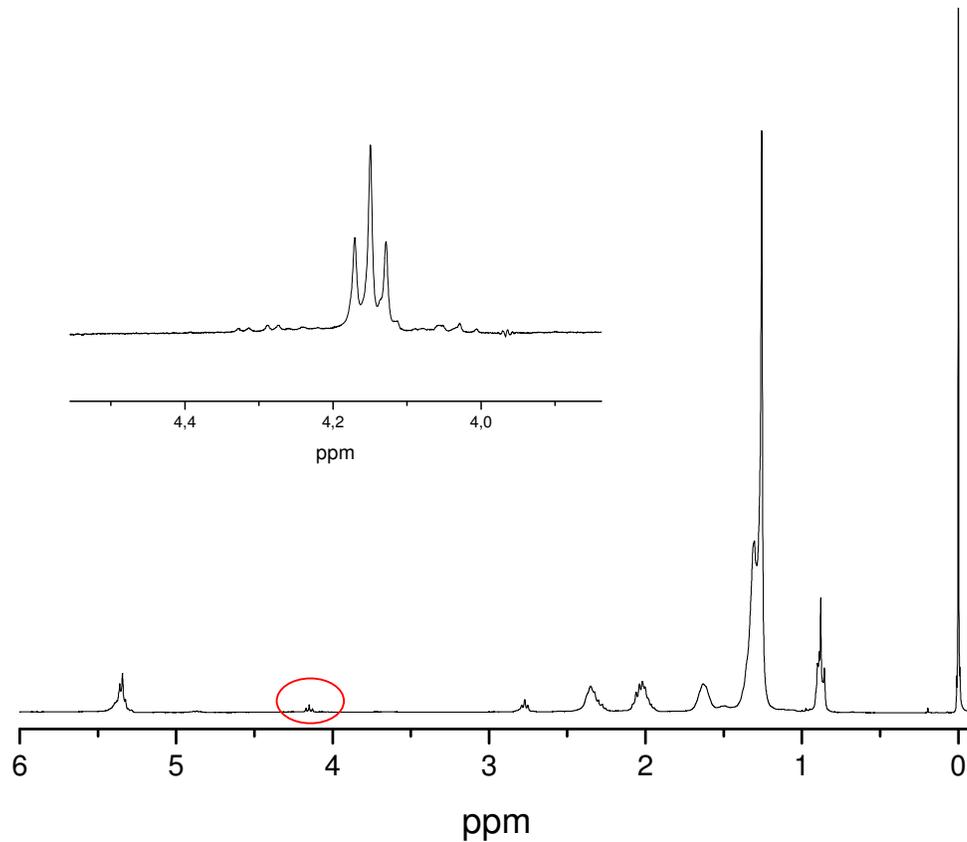


FIG 5.6 Espectro de RMN de ¹H do resíduo da caixa de gordura do IME

5.3.1 MÉTODO PARA CÁLCULO DA CONVERSÃO

Tais resultados indicaram que o material recolhido da caixa de gordura era composto em sua maioria por ácidos graxos livres, além dos triglicerídeos normalmente encontrados em óleos vegetais e gorduras animais. Como ambos podem ser convertidos a biodiesel através de reação de (trans) esterificação, o cálculo da conversão em ésteres por RMN só seria possível a partir da utilização do sinal de um hidrogênio que fosse comum tanto aos triglicerídeos quanto aos ácidos graxos livres. Neste caso escolheu-se o hidrogênio α -CH₂ que se apresenta como

um triplete bem resolvido com deslocamento químico em torno de 2,3 ppm. O sinal foi escolhido por apresentar uma boa resolução.

Os cálculos para a conversão deste resíduo oleoso a biodiesel etílico (C_{BIO}) basearam-se na integração dos sinais referentes aos hidrogênios metilênicos dos grupamentos etílico (Et), além dos hidrogênios α -CH₂. A FIG 5.7 destaca os hidrogênios utilizados para o cálculo das conversões.

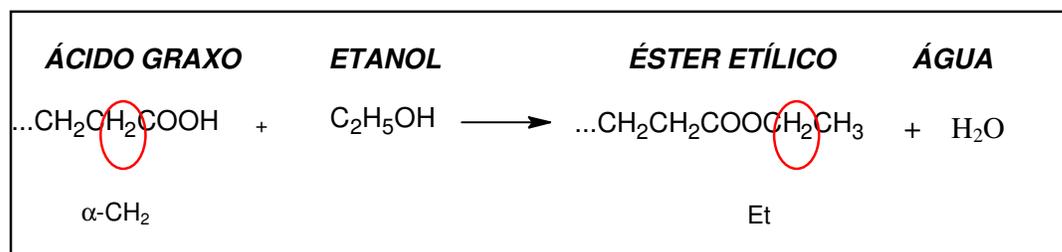


FIG 5.7 Esquema reacional entre ácido graxo e etanol

A Figura 5.8 mostra o espectro de RMN de hidrogênio onde pode ser observado na região em torno de 4,0 - 4,4 ppm o quarteto referente aos 2 hidrogênios metilênicos dos grupamentos etílico e a expansão do espectro na região em torno de 2,2 - 2,4 ppm onde se pode observar o triplete referente aos 2 hidrogênios α -CH₂. Como em alguns casos observou-se sobreposição na região em torno de 2,3 - 2,4 ppm optou-se por integrar apenas a região circundada destacada no detalhe da figura, e a partir da relação 1:2:1 existente entre os sinais do triplete para obter a área total do sinal referente ao hidrogênios α -CH₂ multiplicando o valor da área integrada (A) por 4.

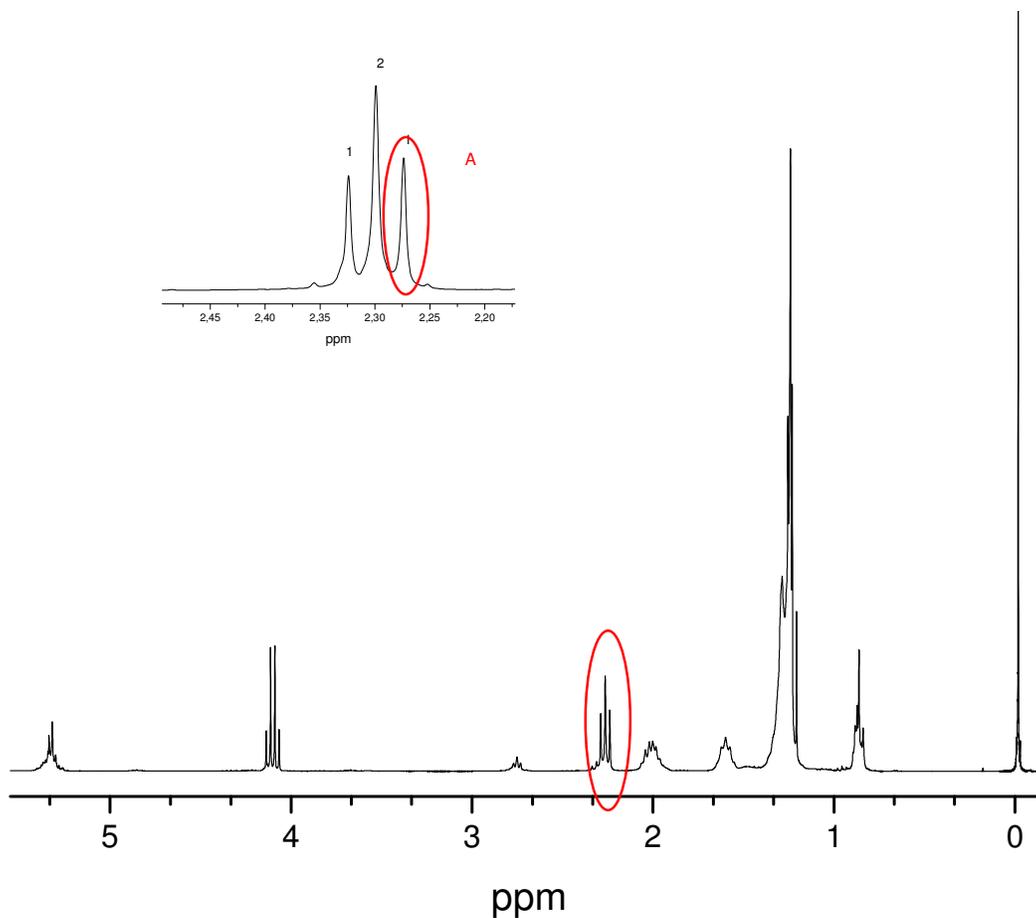


FIG 5.8 Espectro de RMN de ^1H nas condições de 2h, 120°C , 6:1 etanol/gordura suína - destaque para a área utilizada no cálculo da conversão em ésteres.

A EQ. 5.1 apresenta a fórmula utilizada para calcular a conversão em ésteres etílicos:

$$C_{\text{BIO}} = \frac{\text{Et}}{4A} \times 100 \quad \text{EQ (5.1)}$$

No caso do biodiesel metílico, integra-se além do triplete referente aos hidrogênios do carbono $\alpha\text{-CH}_2$, o singlete referente aos hidrogênios metilênicos que aparece na região 3,6 - 3,7 ppm, que está destacado na FIG 5.9.

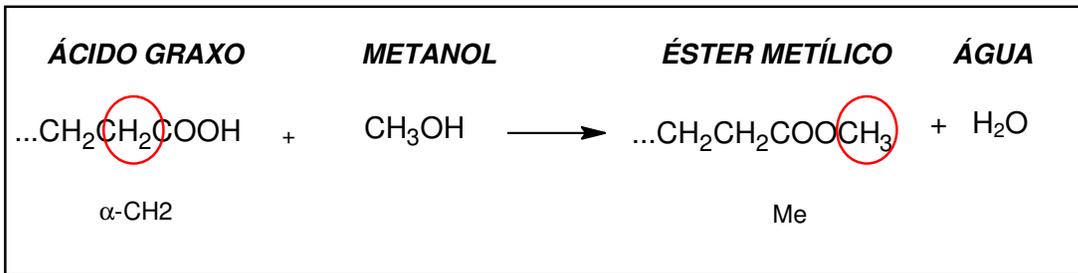


FIG 5.9 Esquema reacional entre ácido graxo e metanol

O singlete é referente a 3 hidrogênios e o triplete a 2 hidrogênios. Para um acerto de massas é necessário multiplicar por 2 e 3 respectivamente. Então:

$$C_{\text{BIO}} = \frac{2 \text{ Me}}{(4A)} \times 100 \quad \text{EQ (5.2)}$$

Assim:

$$C_{\text{BIO}} = \frac{\text{Me}}{6A} \times 100 \quad \text{EQ (5.3)}$$

O método modificado para a determinação da conversão em ésteres metílicos e etílicos, demonstrou-se eficaz, principalmente quando comparado ao método que envolve os sinais de triglicerídeos.

5.3.2 TESTES CATALÍTICOS

A TAB 5.11 resume os resultados obtidos nos testes realizados com os resíduos gordurosos oriundos da caixa de gordura do IME. Estudou-se a influência da temperatura de reação, do tempo de reação, do tipo de álcool e do tipo de catalisador. Para todos os testes utilizou-se uma concentração de catalisador de 3% (p/p).

Apesar dos resultados demonstrarem conversões em ésteres alquílicos

inferiores aos que foram obtidos com a gordura suína os comportamentos observados foram semelhantes: o etanol apresentou um melhor desempenho frente ao metanol, a exceção dos testes com resina A-15 onde o metanol foi superior, os melhores resultados foram obtidos na temperatura mais elevada de 120°C, o tempo de reação ideal foi de 2 horas, os índices de acidez dos produtos são menores ao se utilizar o metanol e o ácido sulfúrico é um catalisador mais eficiente que a resina A-15.

Apesar do alto índice de saponificação encontrado, menores conversões já eram esperadas quando comparado ao que foi obtido para a gordura suína, devido à presença de impurezas no material oriundo da caixa de gordura. Por exemplo, o fato de o metanol ter produzido melhores resultados que o etanol com a resina A-15 pode ser uma indicação de que o seu maior poder de solvência seja capaz de impedir que estas impurezas bloqueiem o acesso aos sítios da resina.

Outro fator que deve ser considerado é o procedimento de secagem do catalisador. Antes de sua utilização, a resina é colocada em estufa para que toda a umidade seja retirada. A diferença nos tempos de secagem das resinas utilizadas nos testes pode ser outra justificativa para os resultados obtidos a partir do resíduo da caixa de gordura, uma vez que não foi feito um estudo detalhado sobre o efeito do tempo de secagem da resina na conversão da reação. Supõe-se que quanto maior o tempo de secagem da resina maior a conversão em ésteres, em função da menor quantidade de água no sistema. Cabe lembrar que no caso da esterificação a água é o co-produto da reação e a reação é de equilíbrio.

Tabela 5.12 – Testes realizados com resíduo proveniente da caixa de gordura do IME.

Álcool	Catalisador	Tempo e Temperatura	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Conversão por RMN (%)
Etanol	H ₂ SO ₄	2h – 120°C	7,9	83,2
		3h – 120°C	7,0	83,0
		2h – 78°C	15,3	75,4
		3h – 78°C	15,7	75,6
	A - 15	2h – 120°C	46,3	47,8
		3h – 120°C	45,0	47,8
Metanol	H ₂ SO ₄	2h – 120°C	5,7	80,3
		3h – 120°C	5,7	81,4
		2h – 65°C	12,6	70,1
		3h – 65°C	11,9	74,0
	A - 15	2h – 120°C	15,02	67,9
		3h – 120°C	14,7	67,5

6 CONCLUSÕES

A utilização de resíduos gordurosos como matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel é, sem dúvida, muito interessante em termos econômicos e ainda contribui no aspecto ambiental. Nas condições deste trabalho, verificou-se que os melhores resultados para a conversão desse tipo de matéria prima são obtidos com temperatura de 120°C, 3 % em relação à massa de gordura de ácido sulfúrico como catalisador razão molar álcool/gordura de 6:1 e 2 horas de tempo de reação.

Quanto ao tipo de álcool, constatou-se que, para as condições listadas acima, o etanol apresentou os melhores resultados, o que aumenta a potencialidade do uso no Brasil da catálise ácida no processamento de matérias-prima com alto teor de ácidos graxos livres.

O uso de materiais mais degradados, como aquele obtido da caixa de gordura, requer uma maior atenção com os procedimentos de pré-tratamento (filtração, remoção de água). As impurezas presentes podem consumir, diluir ou, no caso de catalisadores heterogêneos, bloquear o catalisador utilizado.

A técnica proposta para o cálculo da conversão por RMN em ésteres metílicos e etílicos mostrou-se rápida e eficaz.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se a realização de testes catalíticos com outros catalisadores heterogêneos comerciais ou o desenvolvimento de um catalisador que atenda as condições necessárias para matérias-primas com alto teor de ácidos graxos. Outra sugestão é que se façam as análises necessárias para a obtenção das propriedades físico-químicas do combustível e comparar com as especificações da ANP.

7 REFERÊNCIAS

ALLEN,C.,WATTS,K.,(2000).Comparative analysis of the atomization characteristics of fifteen biodiesel fuel types. Transactions of the **ASAE** 43 (2),207 –211.

AL-WIDYAN M.I., AL-SHYOUKH A.O.; **Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel**; *Bioresource Technology* 85; 253-256; 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados Estatísticos, Página <http://www.anp.gov.br> em 15/09/2005.

ARANDA D.A.G.; ROSA L.P.; OLIVEIRA L.B.; COSTA A.O.; PIMENTEIRA C.A.P.; MATTOS L.B.R.; HENRIQUES R. M.; MOREIRA J. R.; **Geração de energia a partir de resíduos do lixo e óleos vegetais**: *Fontes Renováveis de Energia no Brasil*; Ed. Interciência, 2003.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J.S. **Química analítica quantitativa elementar**, 3ª ed., Edgard Blucher: São Paulo, 2003.

Cadernos NAE / **NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA - nº 2; BRASÍLIA, BRASIL; 2004.**

CANAKCI M. E VAN GERMEN J.; Biodiesel production oils and fats with high free fatty acids; **Transaction of the Asae** 44; 6: 1429-1436; 2001.

CANAKCI M.; Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. **Bioresource Technology** 98 (2007) 1167–1175

CARVALHO C.E.G., OTZ E.P., OLIVEIRA L.W., BORGES L.E.P., E GONZALEZ W.A.; **TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE ÁCIDA**; Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise; 2003

- CARVALHO, Carlos Eduardo Garçon de. **Preparação, caracterização e avaliação de catalisadores heterogêneos suportados em nióbia para produção de biodiesel.** 2006. 109 p. Tese (Doutorado em Química); IME - Instituto Militar de Engenharia, 2006.
- COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.; RAMOS, L.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras; **Química Nova**; 23, 4: 531-537; 2000.
- DABDOUB, M.J.; DABDOUB, V.B.; HURTADO, G.H.; AGUIAR, F.B.; BATISTA, A.C.F.; HURTADO, C.R.; FIGUEIRA, A.C.B.; Anais do Congresso internacional de Biodiesel, Ribeirão Preto, Brasil, 2003.
- DI LASCIO, M. A.; PINGUELLI, L. R.; MOLION, L. C. B. (1994). “Projeto de atendimento energético para comunidades isoladas da Amazônia”. COPPE/UFRJ, UNB, UFAL.
- DUNN R.O., BAGBY M.O. **Low- Temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: transesterified methyl esters and petroleum middle distillate / esters blends.** JAOCS 1995; 72 (8): 895-904.
- ENCINAR J.M.; GONZALÉZ J.F.; RODRÍGUEZ J.J. E TEJEDOR A.; **Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* l. oils with ethanol**; *Energy & Fuels*; 16: 443-450, 2002.
- FARIA W.L.S., CARVALHO L.M., JÚNIOR N.M., VIEIRA E.C., CONSTANTINO A.M., SILVA C.M., ARANDA D.A.G.; **Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel**; *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise* 2003
- FELIZARDO P., CORREIA M.J.N., RAPOSO I., MENDES J.F., BERKEMEIER R., BORDADO J.M.; **Production of biodiesel from waste frying oils**; *Waste Management* article in press; 2005.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO A. (2005). “**Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.**” *Química Nova*, 2005. 28, 1, p.19-23.
- FREEDMAN B., PRYDE E.H. E MOUNTS T.L.(1984). **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils**; *JAOCS*; 61; 10: 1638-1643, 1984.

- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. (1986). “**Transesterification kinetics of soybean oil**”. *Journal of American Oil Chemists’ Society*, v. 63, n. 10, p.1375-1380.
- FUKUDA H.; KONDO A., NODA H. *Biochemical Engineering Journal*. 2001, 92 (5) 405-416.
- GELBARD G., BRÉS O., VARGAS R.M., VIELFAURE F., SCHUCHARDT U. J. *Am. Chem. Soc.* 1995, 72 (10), 1239 – 1241.
- JÚNIOR N.M., SOUZA P.H.G., PEREIRA R.E., CARVALHO L.M., FARIA W.L.S., SALES A.S., BON E.P.S., ARANDA D.A.G.; **Produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de fritura e óleo de soja por catálise básica**. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise* 2003
- KUCEK K.T., RAMOS L.P.; **Recentes avanços na reação de transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**; *Anais do 1º Congresso Internacional de Biodiesel* 2003
- KNOTHE, G. Structure Indices in FA Chemistry. how Relevant is the Iodine Value?. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 2002, n° 79, v.9. p.847-854.
- LAGO R.C.A., SZPIZ R.R., JABLONKA F.H., PEREIRA D.A., E HARTMAN L.; **Extraction and transesterification of vegetable oils with ethanol**; *Oléagineux* 40;3; 147-151; 1985
- LANG. X., DALAI A. K., BAKHSHI N.N., REANEY M.J.; HERTZ P.B. *Bioresour. Technol.* 2001, 80, 53-62.
- LIU Y., LOTERO E., GOODWIN JR J.A.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; 245; 132–140, 2006.
- LIU Y., LOTERO E., GOODWIN JR J.G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis** 243 (2006) 221–228
- MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. “**The effect of mixing on transesterification of beef tallow**”. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 289-293, 1999.

- MA F. e HANNA M. A.; BIODIESEL PRODUCTION: A REVIEW; **Bioresource Technology**; 70; 1-15; 1999.
- McCORMICK, L. G; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. **Environ. Sci. Technol.** 2001, 44(6), 1465-1468.
- MEHER L.C.; VIDYA SAGAR D., NAIK S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review; **Renewable & Sustainable Energy Reviews; article in press**; 1-21, 2004.
- MEIRELLES, F. S. **Biodiesel 2003**. Brasília, 22p., setembro, 2003.
- MEIRELLES, F. S. **Biodiesel 2004 – O Biodiesel no Brasil e os seus impactos sobre a Agricultura**. Brasília, 2004. 18p.
- METZGER, O. J. “Organic reactions without organic and oils and fats as renewable raw materials for the chemists industry”. **Chemosphere**, v. 43, p. 83-87, 2001.
- MOLION, L. C. B. “**Projeto-piloto: Auto-suficiência energética para um núcleo populacional do município de Cruzeiro do Sul**”. Acre, Alagoas, Proplan – UFAL, 1994.
- MORETTO E.; FETT R.. **Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)**. 2ªed, Editora da UFSC, Florianópolis., 1989.
- National Biodiesel Board; In Anais do Congresso Internacional de combustíveis líquidos, Instituto de Tecnologia do Paraná, Secretaria de estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, Brasil, 1998, p.42.
- NOGUEIRA L. A. H. **Tendências de Evolução dos Combustíveis no Brasil**. Seminário: Mercado de Combustíveis no Brasil. Alternativas Energéticas e Opções Tecnológicas no Contexto de Mudanças Climáticas, AEA, MCT, Brasília, DF, 2001.
- OLIVEIRA L. B.; COSTA A. O. (2002). “**Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável**”. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Acesso em 15/01/2003. www.ivig.coppe.ufrj.br.

OTZ, Evandro Peclat. **“Transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea”**. 2002 .96p.Dissertação (Mestrado em Química); IME – Instituto Militar de Engenharia; 2002.

PALMA, Marcelo Munhoz de Souza. **Produção de Biodiesel a partir de óleo residual via catálise ácida**. 2006. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química); IME – Instituto Militar de Engenharia, 2006.

PARENTE, E. J. de Sá. **Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado**. Tecbio, Fortaleza, 2003.

PETROBRÁS/ CENPES. **“Estudo sobre o uso de óleos vegetais como combustível para motores diesel”**. Rio de Janeiro, 1980.

PETROBRAS (2004). www.petrobras.com.br

RAMOS, L. P; ZAGONEL, G. F. **Revista de Química Industrial**. V. 717, p.17, 2001.

ROCHAEL D. M. **Participação dos insumos e influência da venda dos subprodutos no custo do Biodiesel**. CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1., 2004, Varginha. 1 CD.

ROHM & HAAS - www.rohmhaas.com. Acessado em julho de 2006

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. “Transesterification of vegetable oils: A review”. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SANTOS T.P.R., TAPANES N.C.O., JOÃO R.R. **Esterificação Heterogênea para produção de biodiesel : estudo cinético**. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise, 2005

SILVA, F. M. *et al.* **Avaliação do desempenho do motor alimentado com duplo combustível – Biodiesel e Biogás**. In: CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1., 2004, Varginha. 1 CD.

- SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Dissertação. (Mestrado em Química) 2005. 78 p. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005
- SILVESTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** . 5 ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A.,1994. 387p.
- SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, C ra ig Bart o n (2002) **Química Orgânica**, 7 . e d . , Rio de Janei ro: LTC – L ivros Técnicos e Científ icos, V o I I , pp. 405-421, Vol . I I , p p . 8 5 -100.
- SONNTAG, Norman O. V. et al. **Bai ley’s Indust r ial Oi l and Fat Products**, 4 . ed . New York: Wi ley Int e rscience Publica t ion, Vol. I . , p p . 1 6 -38, 1979.
- SRIVASTAVA A.; Prasad R.; Triglycerides-based diesel fuels’ **Renewable & Sustainable Energy Reviews**; 4;111-133, 2000.
- STOUMAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A.; Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **Journal American Oil Chemists’ Society**. 1995, v.72, p. 433-437.
- TOMASEVIC A.V., MARINKOVIC S.S.; Methanolysis of used frying oils. **Fuel Process Technol**; 81; 1-6, 2003.
- TURATTI , J.M.; GOMES, R.A.R.; ATHIÉ , I. **Lipídeos – Aspectos Funcionais e Novas Tendências**, Campinas : ITAL, pp. 9-14, 58-61, 64-65, 2002.
- VALLE, F. M. do; ROCHAEL, D. M.; PINHEIRO, R. B. **O Biodiesel como alternativa no Planejamento Energético do Estado de Minas Gerais**. In: CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 1, 2004, Varginha. 1 CD.
- WU, W. H.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N.; PHILLIPS, J. G. “Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology” **Journal of American Oil Chemists’ Society**, v. 76, n. 4, p. 517-521, 1999.
- WUST, E. “**Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) 2004. 101p. FURB – Universidade Regional de Blumenau; 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)