



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS DE CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

LORENA DAMBISKI

SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE NABO
FORRAGEIRO EMPREGANDO METANOL
SUPERCRÍTICO

CURITIBA

14/12/2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

LORENA DAMBISKI

SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO EMPREGANDO METANOL SUPERCRÍTICO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientadora: Profa. Livia Mari Assis, Dra.

CURITIBA

14/12/2007

TERMO DE APROVAÇÃO

LORENA DAMBISKI

SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO EMPREGANDO METANOL SUPERCRÍTICO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Neri Volpato, Ph.D.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora

Profa. Livia Mari Assis, Dra.
(UTFPR/PPGEM/DAQBI)

Bill Jorge Costa, Dr.
(TECPAR/CERBIO)

Profa. Cássia Maria Lie Ugaya, Dra.
(UTFPR/PPGEM/DAMEC)

Prof. Paulo Roberto de Oliveira, Dr.
(UTFPR/DAQBI)

Prof. Pedro R. da Costa Neto, Dr.
(UTFPR/DAQBI)

Curitiba, 14 de dezembro de 2007.

*Dedico este trabalho aos meus pais
Iliane Valquíria do Rocio Dambiski
e Altevir Dambiski.*

AGRADECIMENTOS

- À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, principalmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais - PPGEM, pelo acolhimento e suporte às atividades desenvolvidas no curso, e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia DAQBI, pela infraestrutura laboratorial cedida;
- À orientadora Dra. Livia Mari Assis, pelo auxílio no direcionamento técnico do projeto, bem como pelo apoio, dedicação, incentivo e constante contribuição para a minha formação, tanto profissional quanto pessoal;
- Às alunas de Tecnologia em Química Ambiental Marianne Bernardes e Tássia Viol Moretti, pelo auxílio na realização de análises e interpretação de resultados;
- Aos funcionários e estagiários do DAQBI, especialmente àqueles que trabalham no Almoxarifado de Química, pelo pronto atendimento às necessidades relacionadas a materiais de laboratório e reagentes químicos;
- Ao Dr. Fernando Mauro Lanças do Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, pela doação do reator utilizado;
- Ao Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, pelo suporte técnico e contribuição na realização de análises e interpretação de resultados, por intermédio dos seguintes funcionários: Alexandre Akira Takamatsu e Anderson Cardoso Sakuma, da Divisão de Tecnologias Sociais; ao Bill Jorge Costa e Wellington Wagner Dias Vechiatto, do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis; à Claudine Labiak e Maria Luiza Marques Halila, do Laboratório de Análises Químicas de Medicamentos; ao Sandro Pinheiro de Souza e Maria Lenita de Rosso, do Laboratório de Alimentos; ao Marco Antonio Netzel e Guilherme Wiegand Zemke, do Laboratório de Química Industrial; ao Natalício Ferreira Leite do Laboratório de Pesticidas; ao Éder José dos Santos e Ronei da Paixão do Laboratório de Química Ambiental.

*“No olhar curioso do aprendiz, o potencial
da semente. Na habilidade do mestre que
ensina, a esperança do semeador.”*

Edival Perrini

DAMBISKI, Lorena, **Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 14 de dezembro de 2007.

RESUMO

Neste trabalho, o biodiesel foi produzido a partir do óleo de nabo forrageiro empregando o método de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico e, também, com a adição de 5% em massa de um catalisador heterogêneo, no caso, a zeólita. A partir da purificação dos produtos obtidos por cromatografia de adsorção em coluna, baseada na norma AOCS Cd 11c-93, observou-se que o processo de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico trouxe bons resultados, alcançando rendimentos de até 86,3%, em 75min, sob pressão e temperatura de 15MPa (148atm) e 430 °C. Porém, o emprego da zeólita influenciou negativamente a taxa de conversão de biodiesel, pois o maior rendimento alcançado foi de apenas 50,4%, sob essas mesmas condições de reação. As amostras de biodiesel purificadas foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC). Os resultados obtidos por estas técnicas mostraram que grande parte das insaturações das cadeias carbônicas dos ésteres metílicos foram quebradas durante as reações de transesterificação em metanol supercrítico, produzindo um biodiesel com maior quantidade de ésteres saturados, os quais são menos sujeitos a oxidação.

palavras-chave: ésteres metílicos, metanol supercrítico, zeólita.

DAMBISKI, Lorena, **Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 14 de dezembro de 2007.

ABSTRACT

The biodiesel produced in this experiment was obtained from radish oil. We used two methods, one with catalyst-free supercritical methanol and the other with 5% zeolite heterogeneous catalyst (based on its total mass). To obtain biodiesel purification we used column adsorption chromatography (AOCS Cd 11c-93) from which was observed that the catalyst-free supercritical methanol process gave good results demonstrated by conversion rates of up to 86.3% (75 minutes, 15MPa, 430°C). However, the zeolite addition had negative effects in the biodiesel production demonstrated by the conversion rate of 50.4%, under these same conditions stated above. The purified biodiesel samples had been characterized later by infrared spectroscopy (FTIR) and by high resolution gas chromatography (HRGC). The results obtained from these techniques had shown that the major percentage of unsaturated carbonic chains of methyl esters had been broken during the supercritical methanol reactions, producing biodiesel with higher percentage of saturated esters that are more stable.

keywords: methyl esters, supercritical alcohol, zeolite.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 O Biodiesel	4
3.2 Matérias-Primas	6
▪ Óleo de Nabo Forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.)	7
3.3.1 Aspectos que Influenciam a Reação de Transesterificação	13
3.3.2 Catalisadores	15
3.3.3 Catalisadores Heterogêneos	18
▪ Zeólitas	19
3.4 Produção de Biodiesel sem Catalisadores	22
3.4.1 Os Fluídos Supercríticos	24
3.4.2 Reação de Transesterificação com Metanol Supercrítico	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Materiais e Reagentes	34
4.1.1 Reagentes	34
4.1.2 Equipamentos	35
4.2 Procedimentos	37
4.2.1 Caracterização do Óleo de Nabo Forrageiro	37
4.2.2 Produção de Biodiesel com Metanol Supercrítico	38
▪ Procedimento para a Síntese do Biodiesel em Metanol Supercrítico	39
4.2.3 Monitoramento da Reação de Transesterificação	40
▪ Cromatografia em Camada Delgada	40
4.2.4 Purificação do Biodiesel	41
▪ Cromatografia de Adsorção em Coluna	41
▪ Determinação do Porcentual de Conversão de Biodiesel	41
4.2.5 Caracterização do Biodiesel	42
▪ Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	43
▪ Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC-FID)	43

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização do Óleo de Nabo Forrageiro	45
5.2	Monitoramento da Reação de Transesterificação	46
5.3	Distribuição do Biodiesel entre as Fases do Produto	48
5.4	Determinação dos Porcentuais de Conversão	49
5.4.1	Efeito das Variáveis e suas Interações	51
5.5	Caracterização do Biodiesel	54
5.5.1	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	54
5.5.2	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC-FID)	56
6	CONCLUSÕES	64
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE A – PROCEDIMENTO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL (AOAC 969.33)	76
	ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100	77
	ANEXO B - PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo de vida de produtos obtidos através de fontes renováveis.....	05
Figura 3.2 – Fotografia mostrando as flores e folhas do nabo forrageiro.....	07
Figura 3.3 - Equação geral para uma reação de transesterificação.....	10
Figura 3.4 - Reação de transesterificação de triglicerídeos por via metílica.....	11
Figura 3.5 - Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos.	11
Figura 3.6 – Fórmulas moleculares das espécies geralmente presentes no biodiesel.....	12
Figura 3.7 – Mecanismo da reação de transesterificação alcalina de triglicerídeos	16
Figura 3.8 – Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.....	17
Figura 3.9 - Estrutura de uma zeólita A.....	20
Figura 3.10 - Fórmula química por célula unitária das zeólitas mais comuns.....	21
Figura 3.11 - Diagrama de Fases (gás/sólido/líquido/fluído supercrítico).....	24
Figura 3.12 - Proposta de mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais/triglicerídeos em metanol supercrítico.....	28
Figura 3.13 – Diagrama esquemático de um sistema de transesterificação em condições supercríticas.....	29
Figura 4.1 – Diagrama esquemático mostrando todas as etapas empregadas para a produção do biodiesel, bem como para a caracterização da matéria-prima e quantificação do produto.....	33
Figura 4.2 – Diagrama esquemático mostrando as análises empregadas para a caracterização do biodiesel obtido, bem como das amostras de referência, tais como: óleo de nabo forrageiro e óleo de nabo forrageiro esterificado.....	34
Figura 4.3 – Ilustração da cela de reação de aço utilizada nos experimentos de síntese do biodiesel.....	36
Figura 4.4 – Ilustração do sistema utilizado nos experimentos de síntese do biodiesel.....	36
Figura 4.5 - Ilustração de um cromatograma obtido por CCD.....	40
Figura 4.6 - Determinação do percentual de conversão em biodiesel.....	42

Figura 5.1 - Cálculo da massa molar (MM) do óleo de nabo forrageiro de acordo com a reação de saponificação.....	46
Figura 5.2 - Cromatoplaça usada no monitoramento da reação de transesterificação.....	47
Figura 5.3 – Gráficos da distribuição do biodiesel entre as fases resultantes da reação de transesterificação do óleo de nabo forrageiro em metanol supercrítico não-catalítico e na presença de catalisador heterogêneo.....	49
Figura 5.4 – Gráfico comparativo entre o percentual de conversão das reações de transesterificação em metanol supercrítico sem catalisador e na presença de catalisador heterogêneo sob tempo e temperatura variáveis.....	51
Figura 5.5 – Análise visual dos efeitos, em porcentagem, da temperatura (T), do tempo (t) e das suas interações (Txt) sobre o rendimento das reações de transesterificação em metanol supercrítico.....	52
Figura 5.6 – Análise visual dos efeitos, em porcentagem, da temperatura (T), do tempo (t), da presença de catalisador (CAT) e suas interações sobre o rendimento das reações de transesterificação em metanol supercrítico.....	53
Figura 5.7 - Espectros de FTIR: óleo de nabo forrageiro; óleo de nabo forrageiro esterificado; biodiesel produzido em meio supercrítico não catalítico e catalítico....	55
Figura 5.8 - Perfis cromatográficos dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos e do biodiesel obtido por esterificação.....	57
Figura 5.9 - Perfis cromatográficos das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico sem catalisador e com catalisador heterogêneo.....	59
Figura 5.10 – Resultados da distribuição percentual de ésteres metílicos nas amostras de biodiesel produzidas com pela reação de esterificação e com metanol supercrítico.....	60
Tabela 5.11 – Resultados da distribuição percentual de ésteres saturados e insaturados nas amostras de biodiesel obtidas pela reação de esterificação e com metanol supercrítico sem catalisador e na presença de catalisador heterogêneo.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Vantagens e desvantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel....	04
Tabela 3.2 - Composição dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro.....	06
Tabela 3.3 - Características do nabo forrageiro.....	08
Tabela 3.4 - Características dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro.....	09
Tabela 3.5 - Características do metanol e do etanol anidro.....	14
Tabela 3.6 – Comparação entre as principais características dos catalisadores heterogêneos e homogêneos.....	19
Tabela 3.7 - Características gerais dos gases, líquidos e fluídos supercríticos.....	25
Tabela 3.8 - Propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas.....	26
Tabela 3.9 - Comparação entre a transesterificação supercrítica e a convencional	30
Tabela 3.10 – Condições normalmente empregadas na reação de transesterificação com metanol supercrítico.....	32
Tabela 4.1 - Composição química da zeólita A.....	35
Tabela 4.2 - Planejamento Fatorial 2^3 (três variáveis com dois níveis) empregado na síntese de biodiesel em metanol supercrítico sob pressão fixa de 15MPa e razão molar óleo: metanol de 1:45.....	38
Tabela 4.3 - Condições empregadas na determinação dos ésteres metílicos por HRGC-FID.....	44
Tabela 4.4 - Composição química do padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (C14-C22).....	44
Tabela 5.1 – Resultados obtidos pela caracterização físico-química do óleo de nabo forrageiro.....	45
Tabela 5.2 - Conversão em biodiesel (%) dos experimentos de transesterificação do óleo de nabo forrageiro com metanol supercrítico (Planejamento Fatorial).....	50
Tabela 5.3 - Composição química média (%) de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) dos óleos de soja, girassol e canola e das amostras de biodiesel de óleo de nabo forrageiro produzidas neste trabalho.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAS	Chemical Abstracts Service
CCD	Cromatografia em camada delgada
CERBIO	Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis
CFPP	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
HRGC	Cromatografia gasosa de alta resolução
DIN EN	Deutsches Institut für Normung e. V.
FID	Detector de ionização de chama
IA	Índice de acidez
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MM	Massa Molar
MSD	Detector de espectrometria de massas
R _f	Fator de retenção
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
TMCS	Trimetilclorosilano
TSIM	N-trimetilsililimidazole

LISTA DE SÍMBOLOS

Ha	Alqueire
C _x :y	Cadeia carbônica de ésteres onde x representa o número de carbonos e y representa o número de ligações duplas.
mm ² .s ⁻¹	Milímetro quadrado por segundo
kg.m ⁻³	quilograma por metro cúbico
MJ.kg ⁻¹	Mega Joules por quilograma
B100	Biodiesel puro
m ² .g ⁻¹	Metro quadrado por grama
Å	Angstrons
TO ₄	Unidade tetraédrica primária na estrutura das zeólitas
ETS-10	Titanosilicato-10
ZnO	Óxido de zinco
g.mL ⁻¹	Grama por mililitro
cm ² .seg ⁻¹	Centímetro quadrado por segundo
MPa	Megapascal
cal.g ⁻¹	Caloria por grama
NO _x	Óxidos de nitrogênio
atm	Atmosfera
μL	Microlitro
C14	Éster constituído por 14 átomos de carbono
C22	Éster constituído por 22 átomos de carbono
mL.min ⁻¹	Mililitro por minuto
mg.g ⁻¹	Miligrama por grama
CaO	Óxido de cálcio
MeOH	Metanol

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por combustíveis alternativos tem se expandido rapidamente, devido, principalmente, à necessidade de diminuir a dependência de combustíveis não-renováveis derivados de petróleo, e à crescente preocupação ambiental, visto que o uso do petróleo como fonte energética representa uma das maiores causas da poluição atmosférica, e sua combustão causa o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo assim para o indesejável efeito estufa.

Os combustíveis provenientes de fontes renováveis, como a biomassa, constituem uma das alternativas mais promissoras, principalmente nos países com grandes extensões territoriais e com clima propício para a atividade agrícola, como é o caso do Brasil.

O Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), adotado em 1975 para abastecer os veículos com o etanol, de forma extensiva, é um exemplo da viabilidade de experiências deste tipo. Quanto à utilização de óleos vegetais, um grande impulso foi dado pelas crises do petróleo ocorridas na década de 70, quando surgiram diversas iniciativas, principalmente utilizando biodiesel (MIRAGAYA, 2005).

Em 2002, foi lançado no Brasil o Programa Brasileiro de Biocombustíveis, com o objetivo de viabilizar a utilização do biodiesel, em virtude da contribuição ao equacionamento de questões fundamentais para o País, como geração de emprego e renda, inclusão social, redução das emissões de poluentes e da dependência de importações de petróleo, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, estratégica, econômica e ambiental (MIRAGAYA *et al.*, 2005).

O biodiesel é um combustível constituído da mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado como combustível, puro ou misturado ao óleo diesel, em motores ciclo diesel sem que sejam requeridas alterações nas estruturas do motor (CANAKCI *et al.*, 1999). Este combustível vem sendo produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais por catálise básica

homogênea, que consiste na reação do óleo vegetal com um álcool de cadeia curta, normalmente usando metanol ou etanol, na presença de catalisadores, tais como o hidróxido de sódio ou potássio, onde é obtido biodiesel e glicerina. O processo é simples e rápido, e permite a utilização de baixas temperaturas, em torno de 40 a 70 °C, alcançando conversões próximas a 100%.

Apesar do processo de transesterificação empregando catálise alcalina estar consolidado, ainda existem alguns problemas que devem ser solucionados. Dentre eles, a dificuldade de separação do catalisador, o qual pode causar a contaminação do combustível. Usualmente a separação deste contaminante é realizada por meio da lavagem do biodiesel com água contendo neutralizantes ácidos, o que resulta na geração de águas residuárias e na introdução de umidade no combustível, o que exige uma etapa posterior de secagem.

O processo de transesterificação com álcool supercrítico é considerado uma tecnologia alternativa promissora para a produção de biodiesel. A principal vantagem deste processo é a simplificação das etapas de produção em comparação com o processo de transesterificação tradicional, em virtude da eliminação das etapas de pré-tratamento do óleo-vegetal a ser utilizado como matéria-prima e separação do catalisador após a reação de transesterificação, o que contribui para a obtenção de um combustível de qualidade, menos sujeito à contaminações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol no estado supercrítico, na ausência de catalisador e na presença de catalisador heterogêneo, sob condições variadas de tempo e temperatura;
- Purificar as amostras de biodiesel e determinar os percentuais de conversão, usando Cromatografia de Adsorção em Coluna;
- Caracterizar as amostras de biodiesel através de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC);
- Verificar a possibilidade de produção de biodiesel com menor índice de iodo, ou seja, menor quantidade de insaturações na sua cadeia carbônica;
- Comparar e avaliar a eficiência dos diferentes experimentos de transesterificação em metanol supercrítico empregados para a produção de biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Biodiesel

O biodiesel é definido pela Resolução 42 de 24/11/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP como um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. Por ser renovável e apresentar grandes quantidades de carbono, o biodiesel é considerado um combustível alternativo potencial, apresentando propriedades similares ou até superiores às do óleo diesel convencional. Tabela 3.1 apresenta as principais vantagens e desvantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel.

Tabela 3.1 – Vantagens e desvantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel.

Ambientais	- livre de enxofre e aromáticos; - caráter renovável e biodegradável; - reduz as emissões de material particulado, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, hidrocarbonetos policíclicos e aromáticos, porém, apresenta maiores emissões de gases nitrogenados quando comparado com o óleo diesel; - possibilita o aproveitamento de óleos já utilizados em frituras.
Técnicas	- tem alto número de cetanas, o que torna melhor a combustão; - apresenta boa lubricidade; - possui ponto de fulgor mais elevado quando comparado ao óleo diesel, portanto é mais seguro; - mistura-se prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável.
Econômicas	- reduz a dependência do óleo diesel importado; - possibilita o fortalecimento do agronegócio; - induz um desenvolvimento regional sustentado; - gera créditos de carbono via Projetos de MDL.
Sociais	- gera empregos diretos e indiretos em áreas rurais; - contribui para a fixação do homem no campo.

Fonte: COSTA NETO *et al.*, 2000 e PARENTE *et al.*, 2003.

Com relação aos aspectos ambientais, o biodiesel é uma alternativa interessante no intuito de reduzir as emissões causadas pelo uso de combustíveis fósseis. Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando a reabsorção pelas plantas (LIMA *et al.*, 2004), o que possibilita o acesso ao mercado de créditos de carbono vinculado a Projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL).

É importante ressaltar que esta análise deve considerar todo o ciclo de vida, não se restringindo somente ao uso final do produto, ou seja, devem ser considerados aspectos relativos a todas as etapas do processo produtivo, iniciando-se pelo cultivo da oleaginosa até a produção e comercialização do combustível (MIRAGAYA *et al.*, 2005). O biodiesel, sendo um produto proveniente de fontes renováveis, permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, no qual o dióxido de carbono (CO_2) é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (LIMA *et al.*, 2004). A Figura 3.1 apresenta um esquema do ciclo de vida dos produtos provenientes de fontes renováveis (CORDEIRO *et al.*, 2003).

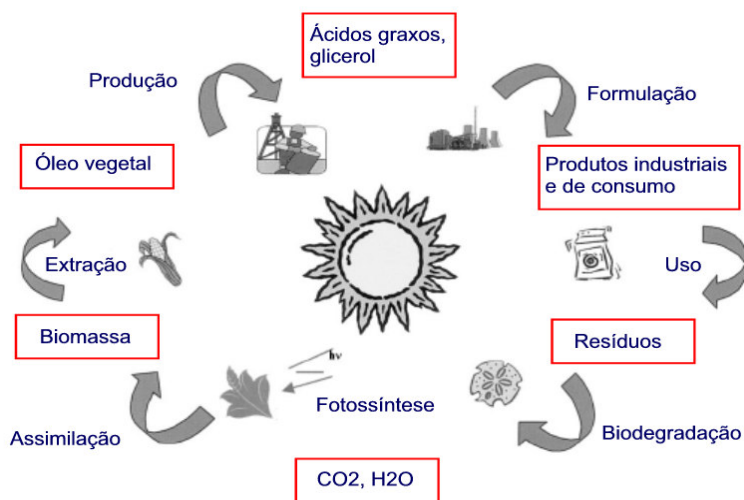


Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo de vida de produtos obtidos através de fontes renováveis (CORDEIRO *et al.*, 2003)¹.

¹ WAGNER, H.; LUTHER, R. MANG T. Lubricant Base Fluids Based on Renewable Raw Materials Their Catalytic Manufacture and Modification. *Applied Catalysis*. V. 221, p. 429-442, 2001.

3.2 Matérias-Primas

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos e gorduras residuais provenientes de frituras. Os óleos vegetais e as gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerina e ácidos graxos, sendo que o termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de ácidos graxos na cadeia. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (COSTA NETO *et al.*, 2000).

A Tabela 3.2 apresenta uma comparação entre a composição dos ácidos graxos dos óleos de soja, girassol, que são os óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel no Brasil, e do óleo de nabo forrageiro, que foi utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel neste trabalho.

Tabela 3.2 – Composição dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro*.

Ácido Graxo (%)	Óleo de Soja	Óleo de girassol	Óleo de nabo forrageiro
Mirístico (C14:0)	-	0,1	6,0
Palmítico (C16:0)	10,8	6,2	7,9
Esteárico (C18:0)	3,2	4,1	3,1
Vacênico (C18:1 cis9)	-	-	1,4
Oléico (C18:1)	23,7	23,5	29,1
Linoleico (C18:2)	55,3	63,0	16,3
Linolênico (C18:3)	7,0	0,5	12,7
Araquídico (C20:0)	-	-	8,2
Behênico (C22:0)	-	-	14,1
Erúcico (C22:1)	-	-	1,2

Fonte: CERBIO, 2007.

Observa-se que o óleo de nabo forrageiro apresenta uma quantidade bem menor de ácidos graxos insaturados. O ácido graxo predominante na composição do óleo de nabo forrageiro é o oléico (C18:1), que contém somente uma ligação dupla em sua cadeia carbônica, já o ácido graxo predominante na composição do óleo de soja e do óleo de girassol é o linoleico (C18:2), que contém duas ligações duplas em sua cadeia carbônica. Logo, em comparação com o óleo de soja e girassol, o óleo de nabo forrageiro é vantajoso no que diz respeito à estabilidade química, pois um elevado número de insaturações pode provocar inconvenientes no motor devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível, ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos, se inadequadamente armazenado ou transportado.

- **Óleo de Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus* L.)**

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma planta bastante resistente a doenças e pragas e não requer muito preparo do solo para seu cultivo, podendo ser cultivado em climas temperado, continental e tropical, sendo também resistente à geadas (ZANELLA *et al.*, 2005). A Figura 3.2 mostra uma fotografia desta espécie.



Figura 3.2 – Fotografia mostrando as flores e folhas do nabo forrageiro.

O nabo forrageiro apresenta crescimento inicial extremamente rápido, sendo que aos 60 dias promove a cobertura de 70 % do solo (CALEGARI *et al.*, 1990).

A massa foliar do nabo forrageiro geralmente é utilizada para adubação verde, pois apresenta elevada capacidade de reciclagem de nutrientes no solo, como o nitrogênio e o fósforo. É indicada para a rotação de culturas, como cobertura do solo durante o inverno e, eventualmente, para a alimentação animal. Embora o teor de óleo extraído registre uma média de 35% em relação ao peso da semente, inferior ao de outras culturas, esse óleo ganha pontos por ser uma alternativa aos óleos vegetais considerados *commodities* da indústria alimentícia.

A Tabela 3.3 apresenta um resumo das principais características do nabo forrageiro.

Tabela 3.3 – Características do nabo forrageiro.

Extração de óleo	35% (média por semente)
Ciclo de produção	Curto, o que facilita associação com a soja
Clima de cultivo indicado	Frio e úmido
Altura	Média (menor que 1m), o que facilita a mecanização
Viscosidade	Baixa, o que melhora o desempenho do motor
Rendimento de biodiesel	284L/ha
Desvantagem	Baixa produtividade (volume colhido por hectare)

Fonte: ZANELLA *et al.*, 2005.

A Tabela 3.4 apresenta uma comparação entre as características físico-químicas dos óleos de nabo forrageiro, soja e girassol.

O valor do índice de iodo, que representa a quantidade de insaturações das cadeias carbônicas dos triglicerídeos, é mais baixo para o óleo de nabo forrageiro em comparação com os outros óleos. Outra vantagem apresentada pelo óleo de nabo forrageiro é o ponto de fulgor mais alto em comparação com os óleos de soja e girassol, o que indica que este óleo se torna inflamável sob uma temperatura mais elevada e, portanto, é mais seguro no transporte, armazenamento e manuseio.

Tabela 3.4 – Características dos óleos de soja, girassol e nabo forrageiro*.

Parâmetros	Óleo de soja	Óleo de Girassol	Óleo de nabo forrageiro
Ponto de fulgor (°C)	254,0	274,0	288,0
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	32,6	37,1	38,1
Massa específica a 20°C (kg.m ⁻³)	919,0	918,0	918,0
Enxofre total (% massa)	ND*	ND*	ND*
Índice de iodo	129,2	130,0	104,0
Estabilidade à oxidação (h)	5,5	4,5	5,2
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	39,5	39,4	39,9
Ponto de névoa (°C)	-3,9	7,2	0
Ponto de fluidez (°C)	-12,2	-15,0	-15,0

* ND- não detectado. Fonte: CERBIO, 2007.

3.3 Produção de Biodiesel

A transesterificação ou alcóólise tem sido o método mais adequado para a produção de biodiesel, pois a partir dele é possível diminuir consideravelmente os problemas associados à combustão de óleos vegetais *in natura*, tais como a baixa qualidade de ignição, ponto de fluidez elevado e altos índices de viscosidade e massa específica, gerando um biocombustível bastante semelhante ao óleo diesel convencional.

A transesterificação é uma reação orgânica onde um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, podendo ser representada pela equação mostrada na Figura 3.3.

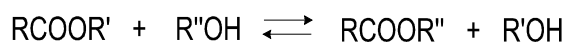


Figura 3.3 - Equação geral para uma reação de transesterificação (CORDEIRO, 2003).

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, os triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente na presença de catalisador, produzindo uma mistura de ésteres e glicerina (co-produto da reação), como demonstrado na Figura 3.4, onde o metanol é o agente transesterificante. Dois tipos de reações ocorrem neste método para formação de ésteres: a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos (WARABI *et al.*, 2004).

Como demonstrado na Figura 3.5, a reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis (i a iii), nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (SUAREZ *et al.*, 2007).

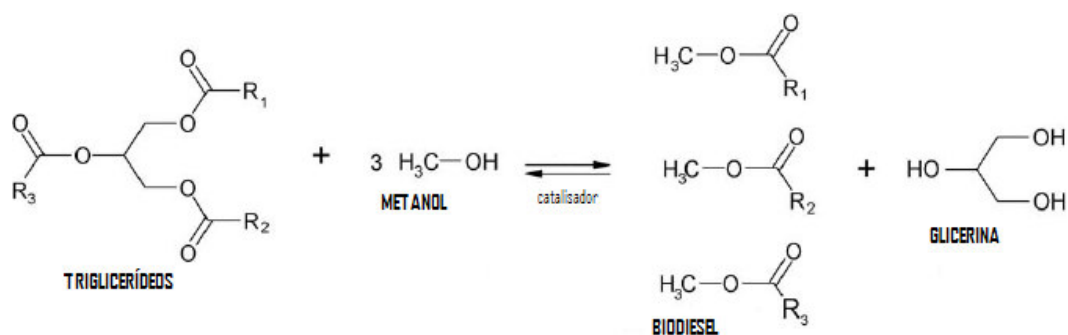


Figura 3.4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos por via metílica (adaptada de KASTEREN, 2007).

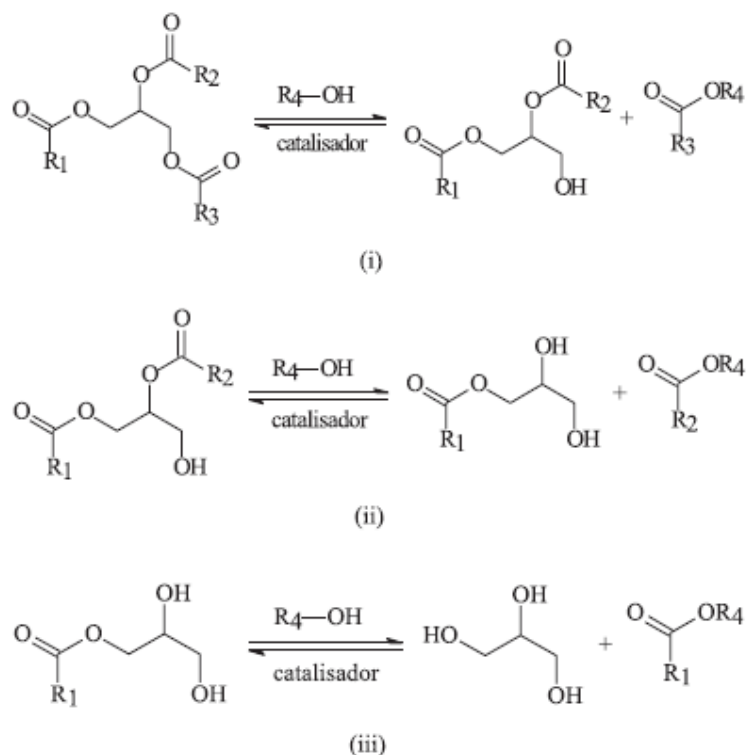


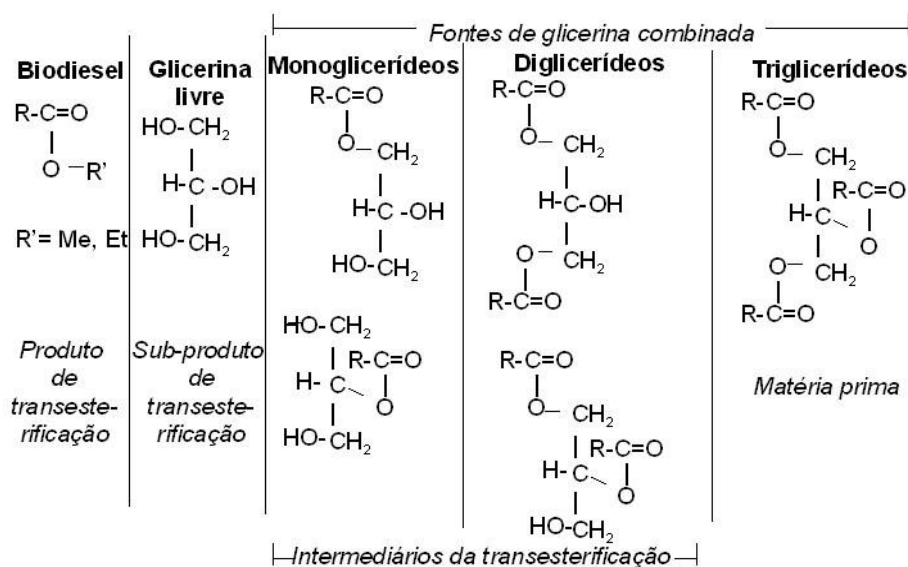
Figura 3.5 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos (SUAREZ, 2007).

A separação de fases é uma etapa importante no processo de produção de biodiesel. Se a reação atingir um alto nível de conversão, o produto formará duas fases líquidas e uma fase sólida se for usado um catalisador sólido. A fase inferior será a glicerina e a fase superior será uma mistura de álcool e ésteres (LIMA *et al.*, 2004).

A mistura típica do produto da reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerina, álcool e catalisador, em várias concentrações. Uma quantidade alta de glicerina no combustível pode causar problemas durante o armazenamento ou no motor, devido à separação da glicerina, ou pode criar problemas no sistema de injeção e aumentar a emissão de aldeídos. Uma alta quantidade de triglicerídeos, pode causar a formação de depósitos no motor. Logo, a separação de fases é um procedimento indispensável (MITTELBACH *et al.*, 1996).

O biodiesel apresenta duas fontes principais de contaminação: (a) glicerina livre, em virtude da separação insuficiente da glicerina do produto da reação transesterificação; (b) glicerina combinada, decorrente da reação de transesterificação incompleta dos triglicerídeos que compõe os óleos vegetais, o que forma compostos intermediários, tais como diglicerídeos e monoglicerídeos, que ainda estão ligados às moléculas de glicerina.

A Figura 3.6 ilustra as fórmulas moleculares das espécies que geralmente estão presentes no biodiesel.



*Me (metanol) e Et (etanol)

Figura 3.6 – Fórmulas moleculares das espécies geralmente presentes no biodiesel (MENEZES *et al.*, 2005).

3.3.1 Aspectos que Influenciam a Reação de Transesterificação

Embora sendo reversível, o equilíbrio geralmente tende a favorecer a formação do éster. A reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém, o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação pode ser influenciado por uma série de aspectos que podem atuar isoladamente ou em conjunto (MA *et al.*, 1999), sendo eles:

- (a) pureza dos reagentes;
- (b) tempo e temperatura de reação;
- (c) razão molar álcool:óleo;
- (d) tipo de catalisador.

A pureza dos reagentes é um fator importante que afeta significativamente o rendimento da conversão de biodiesel. O meio reacional deve estar isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triglicerídeos e a formação de sabões que acabam consumindo o catalisador, levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação da glicerina (SRIVASTAVA *et al.*, 2000).

A composição química do álcool também interfere na reação de transesterificação, o processo ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular ou constituídos por cadeias alquílicas menores (FREEDMAN *et al.*, 1986), tais como metanol e etanol.

A tecnologia convencional de produção de biodiesel por via metílica está consolidada em virtude das características físico-químicas do metanol, como cadeia curta e polaridade, e pela menor dificuldade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (LIMA *et al.*, 2004). Contudo, vêm sendo desenvolvidas várias pesquisas para a produção de biodiesel empregando o etanol como agente transesterificante, em virtude, principalmente, das suas vantagens ambientais, pois, ao contrário do metanol, o etanol é derivado da biomassa e é biodegradável (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

No Brasil, é vantajoso usar o etanol, já que este é produzido em larga escala, enquanto que o metanol tem que ser importado. A Tabela 3.5 apresenta uma comparação entre as principais características do metanol e do etanol anidro.

Tabela 3.5 – Características do metanol e do etanol anidro.

	Metanol	Etanol
Teor alcoólico	99,99% (0,01%)	Min. 99,4% (0,6%)
Separação de fases ésteres-glicerina	Rápida*	Mais lenta*
Para 100kg de óleo utilizando-se razão molar 6:1 álcool:óleo	18,3kg = +/- 23L	24,4kg = +/- 31L
Desidratação	Destilação simples	Destilação azeotrópica
Origem	Predominantemente fóssil	Renovável
Periculosidade	Maior	Menor

* depende da razão molar.

Fonte: DOMINGOS, 2007.

A taxa de conversão da reação de transesterificação aumenta com o tempo de reação. Freedman *et al.* (1984) verificaram que o aumento do tempo de reação fez com que a taxa de conversão em biodiesel aumentasse consideravelmente, alcançando valores de até 98%, sob relação molar metanol:óleo de 6:1, 0,5% do catalisador metóxido de sódio à 60 °C, usando os óleos de soja e girassol como matéria-prima.

A temperatura é uma das variáveis que mais influencia a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, em torno de 40 a 70 °C, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica. Contudo, um aumento na temperatura de reação, especialmente a temperatura supercrítica do álcool, traz uma influencia favorável na conversão dos ésteres (KUSDIANA *et al.*, 2001).

Outra importante variável que afeta o rendimento de ésteres é a razão molar. Estequiometricamente, a reação de transesterificação de óleos vegetais exige 3 mols do agente transesterificante para cada mol de triglicerídeo, de

onde se formam 3 mols de éster e 1 mol de glicerina. Apesar de estarem associadas ao tipo de catalisador utilizado, em geral, quanto maior o excesso de álcool, maiores serão as taxas de conversão e menor é o tempo de reação, devido ao aumento da superfície de contato entre o álcool e os triglicerídeos (KUSDIANA *et al.*, 2001).

Reações de transesterificação metálica catalisadas por álcali requerem razões molares álcool:óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1, enquanto que em reações catalisadas por ácidos, a razão molar pode chegar a valores como 30:1 (FREEDMAN *et al.*, 1984).

3.3.2 Catalisadores

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007).

A catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação². O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes^{2,3} (SUAREZ *et al.*, 2007).

No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para a produção de biodiesel, pois, além da reação de transesterificação ocorrer mais rapidamente (COSTA NETO *et al.*, 2000) estes catalisadores são menos corrosivos quando comparado aos catalisadores ácidos e são eliminados com mais facilidade do meio reacional por neutralização com ácidos orgânicos com a conseqüente formação de sais insolúveis (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

² MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3768.

³ LIU, K. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994, 71, 1179.

Os compostos mais usados como catalisadores básicos são os alcóxidos e os hidróxidos. Os alcóxidos de metais alcalinos são catalisadores mais efetivos, porém, a baixa sensibilidade à umidade e o menor custo dos hidróxidos correspondentes faz destes os preferidos em transesterificações em larga escala (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Na Figura 3.7 é mostrado o mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do álcool com a base, conforme a reação (i). No caso dos catalisadores básicos mais utilizados industrialmente, os hidróxidos de sódio e potássio, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que, como já discutido, levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão, melhores rendimentos são sempre encontrados quando são usados alcóxidos de sódio e potássio diretamente^{4,5}. Então, uma carbonila sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário formam-se o éster e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina (SUAREZ *et al.*, 2007).

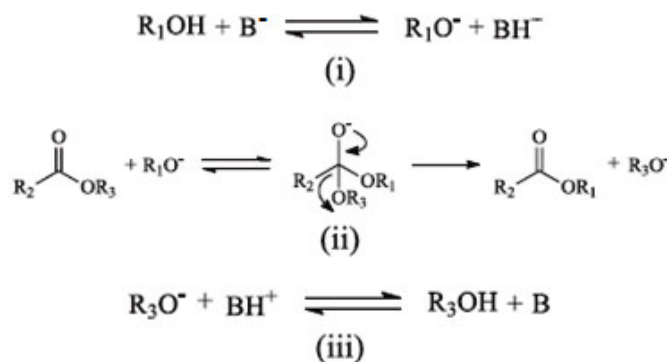


Figura 3.7 – Mecanismo da reação de transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base (SUAREZ *et al.*, 2007).

⁴ MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 810.

⁵ VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; *Bioresour. Technol.* 2004, 92, 297.

Na Figura 3.8 é mostrado o mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido. Uma carbonila sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (ii). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoglicerídeos e a glicerina (SUAREZ *et al.*, 2007).

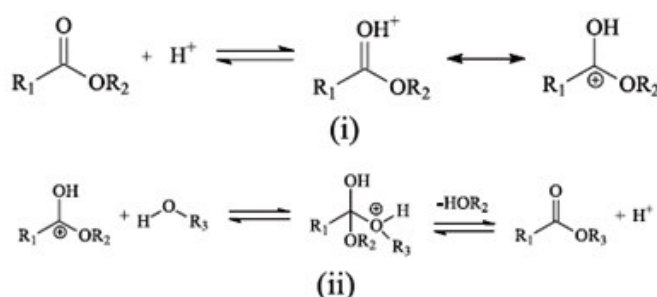


Figura 3.8 – Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido (SUAREZ *et al.*, 2007).

As reações catalisadas por ácido, apesar de apresentarem bons rendimentos, têm sido abandonadas, pois são muito lentas e requerem temperaturas acima de 100°C e tempos maiores do que 3 horas. Além disso, na produção industrial os catalisadores ácidos são evitados, pois corroem os equipamentos. A catálise ácida é eficiente para óleos que possuem teor de ácidos graxos livres superior a 1%, por como é o caso dos óleos de frituras, os quais não podem ser transformados em biodiesel por catálise alcalina, visto que os ácidos graxos livres reagem com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação do éster da glicerina na lavagem com água (CANAKCI *et al.*, 1999).

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos, no final da reação, e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores (SUAREZ *et al.*, 2007).

3.3.3 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos, tais como aluminossilicatos, óxidos, carbonatos e resinas, apesar de apresentarem baixas atividades quando comparados com os catalisadores tradicionais, vem sendo largamente estudados como catalisadores da reação de transesterificação de triglicerídeos (SUAREZ *et al.*, 2007), principalmente em virtude da facilidade de separação do catalisador do meio reacional e da possibilidade de reutilização deste catalisador, o que resulta em benefícios técnicos, econômicos e ambientais. A Tabela 3.6 apresenta uma comparação entre as principais características dos catalisadores heterogêneos em relação aos catalisadores homogêneos.

Outro ponto importante a ser considerado é que alguns óleos e gorduras que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, como os óleos residuais de frituras e a gordura animal, têm altos teores de ácidos graxos livres, o que dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea, pois estes ácidos precisam, primeiramente, serem neutralizados. Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovem simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores básicos (SCHUCHARDT *et al.*, 2006).

Tabela 3.6 – Comparação entre as principais características dos catalisadores heterogêneos e homogêneos.

Homogêneos	Heterogêneos
• Catalisadores alcalinos são facilmente manipuláveis.	• Podem ser utilizados na reação de transesterificação de óleos vegetais que possuem altos teores de ácidos graxos livres.
• Maior número de etapas na produção do biodiesel.	• Redução significativa do número de etapas de purificação.
• Não podem ser reutilizados	• Podem ser reutilizados.
• Maior produção de resíduos provenientes da neutralização do catalisador, da purificação do produto e recuperação da glicerina	• Evita a corrosão da planta. • Facilita a purificação do biodiesel. • Requer maior tempo de reação, temperaturas mais elevadas e plantas industriais mais sofisticadas.

Fonte: SCHUCHARDT *et al.*, 2006.

Por outro lado, os sistemas de catálise heterogênea podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Catalisadores mesoporosos, com propriedades ácidas ou básicas, vêm sendo largamente estudados e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Esses catalisadores heterogêneos apresentam-se como potenciais candidatos a esse tipo de processo (CORMA *et al.*, 1995).

▪ Zeólitas

As zeólitas, ou peneiras moleculares, são sólidos porosos com uma superfície interna muito grande, capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 3.9. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita à outra (LUNA *et al.*, 2001).

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise⁶(LUNA *et al.*, 2001).

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma à melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalítica. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas “peneiras redox” (LUNA *et al.*, 2001).

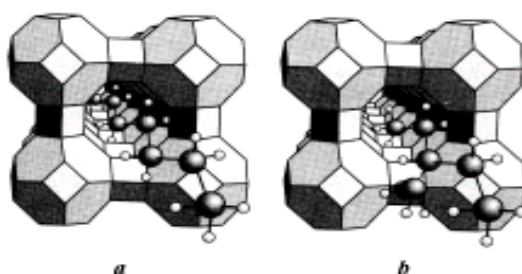


Figura 3.9 - Estrutura de uma zeólita A, na qual (a) moléculas lineares são adsorvidas, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b) (LUNA *et al.*, 2001).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária está apresentada na Figura 3.10 (BAPTISTA *et al.*, 2003).

⁶ BOND, G. C.; Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, 2nd ed, Clarendon, Oxford, 1987.



onde: M = cátion de valência n;

m = número de moléculas de água;

x + y = número de tetraedros por célula unitária.

Figura 3.10 - Fórmula química por célula unitária das zeólitas mais comuns (BAPTISTA *et al.*, 2003).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais como as relacionadas à seguir:

- (a) grande área superficial e capacidade de adsorção⁷;
- (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas⁸;
- (c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada⁹;
- (d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria¹⁰;
- (e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade, tais como seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA *et al.*, 2001)¹¹. Esta seletividade pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas.

A literatura apresenta várias pesquisas relacionadas à aplicação das zeólitas como catalisadores de reações de transesterificação. A seguir, são apresentados alguns exemplos.

As zeólitas produzidas com faujasita (NaX) e com estrutura titanossilicato-10 (ETS-10), foram usadas no estudo de Suppes *et al.* (2004) como catalisadores da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol (120-150°C, 24h), obtendo-se conversões em ésteres metílicos maiores de

⁷ FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

⁸ OLSON, D. H.; HAAG, W.O.; Lago, R.M.; *J. Catal.* 1980, 61, 390.

⁹ CORMA, A. [in] *Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, Holanda, 1992.

¹⁰ GIANETTO, G; *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Ed. Caracas, 1990.

¹¹ SMART, L.; MOORE, E.; *Solid State Chemistry, An Introduction*, Chapman & Hall, Londres, 1992.

90%. Observou-se que o catalisador ETS-10, quando ativado à 500 °C, durante 4h, tem sua atividade catalítica aumentada. Para reações em fases líquidas, esse pré-tratamento é um passo crítico do processo, já que remove toda a umidade da estrutura porosa do catalisador. Os catalisadores de zeólita foram reutilizados sem nenhuma perda observada de sua atividade, isso mostra que esses catalisadores apresentam vantagens competitivas em comparação aos processos convencionais, baseados na catálise homogênea (SUPPES *et al.*, 2004).

Karmee *et al.* (2005) produziram biodiesel metílico de óleo de *Pongamia pinnata* na presença de catalisadores heterogêneos sólidos ácidos, como a H β -zeólita, a montmorillonita (K-10) e o óxido de zinco (ZnO). A conversão máxima em biodiesel foi de 83%, usando o ZnO à 120 °C, durante 24h de reação.

Kim *et al.* (2004) empregaram diferentes catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, usando razão molar 1:9, respectivamente, 10mL de n-hexano, como co-solvente e 1g do catalisador. A temperatura da reação foi de 60 °C e o tempo de residência de 2h. Observou-se que o catalisador mais ativo foi o Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, com rendimento de 94% na produção de biodiesel.

3.4 Produção de Biodiesel sem Catalisadores

Como mencionado anteriormente, a reação de transesterificação utilizando catalisadores, principalmente os convencionais, como bases ou ácidos, apresenta algumas desvantagens, tais como: tempo de reação relativamente alto; impossibilidade de reutilização do catalisador; dificuldade na separação do catalisador (KUSDIANA *et al.*, 2001); e, sensibilidade a água e aos ácidos graxos livres, os quais, no caso de catálise básica, podem reagir com o catalisador causando a saponificação dos ésteres e consumindo o catalisador, fazendo com que a eficiência da reação de transesterificação diminua (KASTEREN *et al.*, 2007).

Por estes motivos, para a obtenção de um biodiesel de qualidade, isento de contaminantes, a maioria das indústrias necessitam executar, além da reação de transesterificação propriamente dita, etapas de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres (KASTEREN *et al.*,

2007) e purificação do biodiesel para separação do catalisador e de produtos saponificados. Logo, este processo convencional ainda requer um alto custo de produção e energia (KUSDIANA *et al.*, 2001).

Uma alternativa a estes problemas é a reação de transesterificação não-catalítica de óleos vegetais com álcool supercrítico, ou seja, álcool submetido a extremas pressões e temperaturas (CAO *et al.*, 2005).

A principal vantagem deste método em relação ao método convencional é a ausência de procedimentos de remoção do catalisador e produtos saponificados após a reação, bem como a ausência do pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres, pois este método não é sensível a estes contaminantes (KASTEREN *et al.*, 2007). A eliminação destes procedimentos reduz consideravelmente os custos de uma planta de biodiesel, fazendo com que, do ponto de vista econômico, o processo de transesterificação supercrítica possa competir com os processos tradicionais de transesterificação que usam catalisadores homogêneos ácidos ou básicos (KASTEREN *et al.*, 2007).

Apesar de contraditório, Medeiros *et al.* (2006) afirmam que a reação de transesterificação com álcool supercrítico necessita de menos energia no processo global, visto que o custo do equipamento mais elevado é compensado pela rapidez da reação, melhor rendimento e menor custo de purificação¹².

Estima-se que o custo da energia necessária para produção do biodiesel no método convencional seja 17,9 MJ/L de biodiesel. O processo de transesterificação sozinho (convencional) consome 4,3 MJ/L, enquanto que o método supercrítico o consumo é de 3,3 MJ/L (redução de 1 MJ/L por cada litro de biodiesel produzido). Em relação aos custos do processo (utilizando óleo de canola com metanol), o processo supercrítico apresenta um custo de US\$0,59/L, enquanto que o convencional apresenta um custo de cerca de US\$0,63/L (MEDEIROS *et al.*, 2006).

Em virtude das vantagens citadas, várias pesquisas sobre a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool supercrítico vêm sendo desenvolvidas. No Brasil, o primeiro pedido de patente industrial para o

¹² KUSDIANA, D. e SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, v 80, 693-698, 2001.

processo de obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando álcoois em estado supercrítico foi depositado por Ronaldo Farias Castiglioni (RJ), em 20/04/2005, um ano após o início deste trabalho.

3.4.1 Os Fluidos Supercríticos

Os fluidos supercríticos são produzidos pelo aquecimento de um gás, acima de sua temperatura crítica ou compressão de um líquido acima de sua pressão crítica. A temperatura crítica de uma substância é a temperatura acima da qual a fase líquida não pode existir, independente da pressão. A pressão de vapor de uma substância em sua temperatura crítica é sua pressão crítica. Sob pressões e temperaturas superiores, porém próximas de sua temperatura e pressão críticas, ou seja, o ponto crítico, uma substância é conhecida como fluido supercrítico (ASSIS, 2006). A Figura 3.11 apresenta um diagrama de fases, o qual ilustra a relação entre pressão e temperatura e as fases de determinada substância.

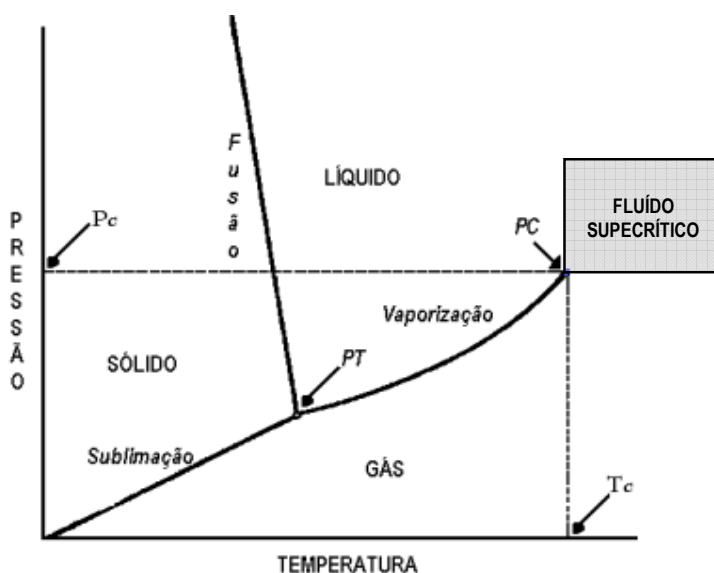


Figura 3.11 – Diagrama de Fases (gás/sólido/líquido/fluído supercrítico); onde PT= ponto triplo, PC= ponto crítico, Pc= pressão crítica e Tc= temperatura crítica (adaptada de CARRILHO *et al.*, 2001).

Os fluídos supercríticos exibem várias propriedades incomuns, sendo elas de gases e líquidos, tais como difusividade e solvatação, respectivamente. Estas substâncias não são gases nem líquidos, porém são compressíveis e comportam-se como um gás (ASSIS, 2006). Sob tais condições, o volume molar é o mesmo, quer a forma original tenha sido líquido ou gás. Na Tabela 3.7 é mostrada uma comparação entre algumas propriedades físico-químicas de gás, líquido e fluído supercrítico.

Tabela 3.7 – Características gerais dos gases, líquidos e fluídos supercríticos.

Propriedade	Gás	Fluído supercrítico	Líquido
Densidade (g/mL)	$10^{-4}/10^{-3}$	0,2/0,9	≈ 1
Difusibilidade (cm^2/seg)	$10^{-2}/1$	$10^{-4}/10^{-3}$	$<10^{-5}$
Viscosidade (poise)	$\approx 10^{-4}$	$10^{-4}/10^{-3}$	10^{-2}

Fonte: CARRILHO *et al.*, 2001.

A densidade de um fluído supercrítico é maior que a dos gases e muito próxima a dos líquidos. Existe um relacionamento direto entre a densidade de um fluído supercrítico e seu poder de solvatação a qual, devido à sua alta compressibilidade, é extremamente dependente da pressão (CARRILHO *et al.*, 2001). Conseqüentemente, a programação de pressão é uma ferramenta importantíssima para auxiliar no controle da variação da densidade do fluído. A viscosidade do fluído supercrítico é muito similar a dos gases, e com isso ele apresenta boas características dinâmicas.

Os coeficientes de difusão dos solutos são maiores em fluídos supercríticos que nos líquidos, porém é menor que nos gases (CARRILHO *et al.*, 2001). Então, a transferência de massa é mais rápida em fluídos supercríticos do que em líquidos. Além disso, a tensão superficial extremamente baixa confere uma boa penetrabilidade para os fluídos supercríticos.

3.4.2 Reação de Transesterificação com Metanol Supercrítico

O princípio do tratamento com fluido supercrítico está no efeito da relação entre a pressão e a temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, no caso, o metanol, tais como a constante dielétrica, a viscosidade, a densidade específica e a polaridade (KUSDIANA *et al.*, 2004). Por exemplo, o produto iônico, que é um parâmetro importante para as reações químicas, pode ser melhorado consideravelmente aumentando a pressão¹³(KUSDIANA *et al.*, 2004). Conseqüentemente, na reação de transesterificação do óleo vegetal empregando metanol no estado supercrítico, além do metanol atuar como um reagente, ele atua também como um catalisador ácido.

Além disso, a constante dielétrica altera drasticamente, chegando a um valor muito próximo a do óleo vegetal, permitindo que ocorra uma mistura homogênea metanol/óleo vegetal em condições supercríticas^{14,15}(KUSDIANA *et al.*, 2004). A Tabela 3.8 apresenta uma comparação entre algumas propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas.

Tabela 3.8 – Propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas^{16,17,18}.

Propriedades	Condições normais (25 °C, pressão atmosférica)	Condições supercríticas (250 °C, 20MPa)
Densidade, kg/L	0,7915	0,2720
Viscosidade, Pa s	$5,4 \times 10^{-4}$	$0,58 \times 10^{-4}$
Ligações de hidrogênio, número	1,93	<0,7

Fonte: KUSDIANA *et al.*, 2004.

¹³ BROLL, D., KAUL, C., KRAMER, A., KRAMMER, P., RICHTER, T., JUNG, M., VOGEL, H., ZEHNER, P., 1999. Chemistry in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2998–3014.

¹⁴ FRANCK, E.U., DEUL, R., 1978. Dielectric behavior of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66, 191–198.

¹⁵ PANAYIOTOU, C., 1997. Solubility parameter revisited: an equation-of-state approach for its estimation. *Fluid Phase Equilibria* 131, 21–35.

¹⁶ FRANCK, E.U., DEUL, R., 1978. Dielectric behavior of methanol and related polar fluids at high pressures and temperatures. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66, 191–198.

¹⁷ PANAYIOTOU, C., 1997. Solubility parameter revisited: an equation-of-state approach for its estimation. *Fluid Phase Equilibria* 131, 21–35.

¹⁸ YAMAGUCHI, T., BENMORE, C.J., SOPER, A.K., 2000. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis. *Chem. Phys.* 112, 8976–8987.

Segundo Cao *et al.* (2005), o metanol líquido, por ser um solvente polar, tem sua solubilidade aumentada sob condições supercríticas, podendo solubilizar mais facilmente um óleo vegetal se forem empregadas temperatura e pressão apropriadas¹⁹. A solubilidade de óleos vegetais em metanol é aumentada numa taxa de 2-3% a cada 10°C aumentados na temperatura da reação²⁰. Como resultado, o tempo de reação pode ser diminuído consideravelmente (CAO *et al.*, 2005).

O mecanismo da reação de transesterificação do óleo vegetal com metanol supercrítico, apresentado na Figura 3.12, foi proposto baseado no mecanismo desenvolvido por Krammer e por Vogel (2000)²¹ para a hidrólise de ésteres em água no estado sub/supercrítico (KUSDIANA *et al.*, 2004). Na reação de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico, supõe-se que uma molécula do álcool ataca diretamente o a carbonila do triglicerídeo devido à elevada pressão. No estado supercrítico, dependendo da pressão e da temperatura, a ligação do hidrogênio é significativamente mais fraca, permitindo que o metanol se torne um monômero livre. Como mostrado na Tabela 3.8, a ligação do hidrogênio é enfraquecida de 1,9 em condições normais a 0,7 no estado supercrítico. A reação de transesterificação é completada através da transferência do metóxido, formando éster metílico e diglicerídeo. De maneira similar, o diglicerídeo é transesterificado formando éster metílico e monoglicerídeo que é convertido em mais uma molécula de éster metílico e glicerina na última etapa (KUSDIANA *et al.*, 2004).

¹⁹ DESLANDES, N.; BELLENGER, V; JAFFIOL, F; VERDU, J. Solubility parameters of a polyester composite material. *J Appl Polym Sci* 1998;69:2663–71.

²⁰ MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:3768–71.

²¹ KRAMMER, P., VOGEL, H., 2000. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Supercrit. Fluids* 16, 189–206.

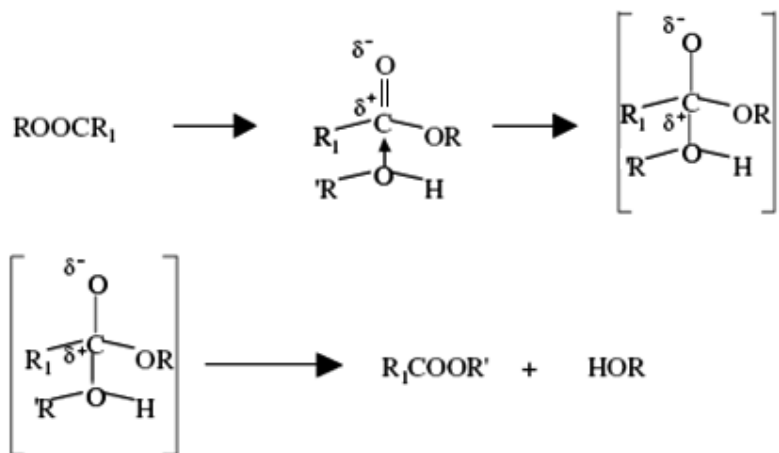


Figura 3.12 – Proposta de mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais/triglicerídeos em metanol supercrítico (KUSDIANA *et al.*, 2004).

Na maioria das reações de transesterificação com álcool supercrítico é empregada uma alta relação molar de metanol para óleo vegetal, normalmente em torno de 42:1. Segundo He *et al.* (2007), o elevado índice de metanol em relação ao óleo vegetal faz com que o equilíbrio da reação se desloque para o sentido da produção de biodiesel, aumentando a taxa de conversão da reação. Além disso, esta condição possibilita que o óleo se dissolva completamente no álcool, formando uma mistura homogênea, o que traz um elevado rendimento em um curto espaço de tempo. Porém, após a dissolução completa do óleo vegetal no metanol, um aumento desta relação molar álcool:óleo não contribuirá mais para o aumento do rendimento, e a reação é contida pelo seu equilíbrio reacional (HE *et al.*, 2007).

Sob condições supercríticas, afirma-se que a reação está completa em aproximadamente 4 minutos. Normalmente, a reação é extinta rapidamente, por meio de resfriamento, de forma que os produtos não se decomponham, já que a reação é reversível (GERPEN *et al.*, 2004-b). A Figura 3.13 apresenta o esquema de um sistema de transesterificação em condições supercríticas.

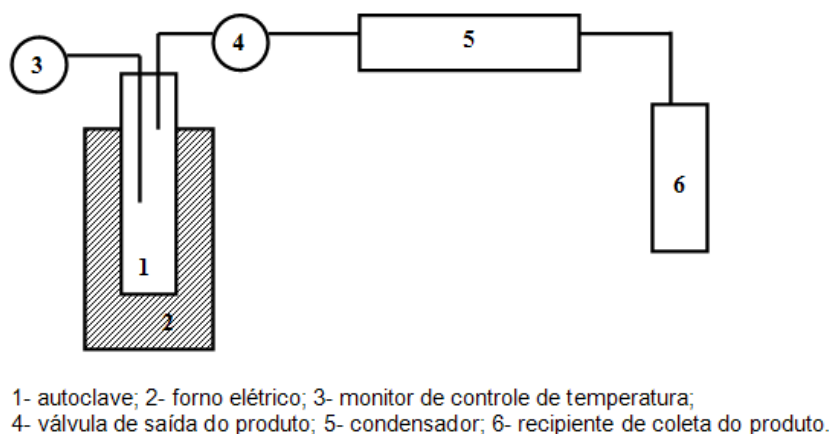


Figura 3.13 – Diagrama esquemático de um sistema de transesterificação em condições supercríticas (adaptada de DEMIRBAS *et al.*, 2002).

Comparando com os processos catalíticos, além da purificação do biodiesel ser bem mais simples e ambientalmente correta, os ésteres produzidos por este processo são basicamente iguais aos obtidos pelo método convencional, com o uso de um catalisador básico, sendo que o método do metanol supercrítico, geralmente, alcança um maior rendimento. O maior rendimento neste processo pode estar relacionado à conversão de ácidos graxos livres em ésteres metílicos a partir da reação de esterificação, já no processo comum, estes compostos são saponificados pelo catalisador alcalino (SAKA *et al.*, 2001).

Outra vantagem é a possibilidade da utilização de uma grande variedade de reagentes na reação de transesterificação supercrítica, pois esta não apresenta sensibilidade à acidez e ao índice de água dos insumos. Por exemplo, o óleo residual de fritura, o qual possui uma composição complexa e elevado índice de acidez e de água, pode facilmente ser transformado em biodiesel pela reação de transesterificação em metanol supercrítico sem que a reação seja prejudicada por estes contaminantes (HE *et al.*, 2007).

A Tabela 3.9 mostra uma comparação entre a transesterificação supercrítica e a convencional. Saka *et al.* (2001) afirma que apesar da reação requerer elevadas temperaturas e pressões, o tratamento com metanol supercrítico é um processo promissor para a conversão de óleo vegetal em biodiesel.

Tabela 3.9 - Comparação entre a transesterificação supercrítica e a convencional.

Propriedades	Supercrítico	Convencional
Necessidade de catalisador	Não	Sim
Tempo de reação	Segundos-minutos	Minutos – horas
Temperatura (°C)	200-300	50-80
Pressão (MPa)	10-20*	0,1**
Sensibilidade à ácidos graxos livres	Não	Sim
Sensibilidade à água	Não	Sim
Pré-tratamento	Não	Sim
Remoção de catalisador	Não	Sim
Remoção de produtos saponificados	Não	Sim

* 10-20MPa = 98,69-197,38atm; ** 0,1MPa = 0,98atm.

Fonte: adaptada de Kasteren *et al.*, 2007.

Kusdiana e Saka (2001) realizaram o estudo cinético da reação de transesterificação não-catalítica de óleos vegetais em metanol supercrítico sob diferentes condições de tempo e temperatura, bem como diferentes razões molar metanol:óleo. As observações mais importantes deste estudo estão relacionadas a seguir:

- (a) a reação de transesterificação em metanol supercrítico à 350°C, empregando uma relação molar metanol:óleo de 42:1, trouxe uma conversão quase completa em 30min, com um rendimento de 95% de ésteres metílicos. Porém, quando foram empregadas relações molares mais baixas foi obtido um baixo rendimento de ésteres metílicos. Logo, as relações molar álcool/óleo mais altas favorecem o curso da reação, devido, provavelmente, ao aumento da superfície de contato entre o metanol e os triglicerídeos;
- (b) a reação de transesterificação com metanol no estado subcrítico (200 e 230°C), empregando uma alta relação molar álcool:óleo (42:1), não trouxe bons resultados. Nestas condições, as conversões de ésteres metílicos foram de no máximo 68 e 70%, à 200 e 230°C, respectivamente, durante 1 hora de reação;

- (c) à 300°C ocorreu uma mudança considerável na taxa de conversão da reação de transesterificação. Foram produzidos aproximadamente 80% de ésteres metílicos em apenas 240 segundos;
- (d) a partir de 400°C a reação de transesterificação se completou em 120 segundos e quase todo o óleo residual foi convertido a ésteres metílicos. Entretanto foi observado o aparecimento de novos compostos, indicando decomposição térmica dos ésteres produzidos (SAKA *et al.*, 2001).

Madras *et al.* (2004) e Demirbas *et al.* (2002) também constataram que o rendimento da reação de transesterificação empregando metanol supercrítico aumenta significativamente com o aumento da temperatura. De acordo com Madras *et al.* (2004), a taxa de conversão de óleo de girassol em biodiesel aumentou de 78 para 96% elevando-se a temperatura de 200 a 400°C, à 20MPa e relação molar álcool:óleo de 40:1. Por outro lado, Demirbas *et al.* (2002) alcançaram uma taxa de conversão de biodiesel de quase 100%, à 250°C, sob 100MPa, em apenas 300 segundos.

Warabi *et al.* (2004) utilizaram diversos tipos de álcoois, à 300°C, empregando uma relação molar álcool:óleo de 42:1, sob diferentes pressões críticas, dependendo do tipo de álcool utilizado. Observou-se que maiores tempos de reação favorecem a conversão de biodiesel, e que, num mesmo tempo de reação os álcoois constituídos de cadeias alquílicas menores apresentaram uma melhor conversão, de quase 100%, em 15 minutos.

A Tabela 3.10 apresenta uma revisão bibliográfica sucinta das condições normalmente empregadas na reação de transesterificação com metanol supercrítico. Observa-se que é possível alcançar altos rendimentos a partir de 4 minutos de tempo de reação.

Tabela 3.10 – Condições normalmente empregadas na reação de transesterificação com metanol supercrítico.

Fonte	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão molar (MeOH:óleo)	Conversão em biodiesel (%)
Cao, 2005	10	280	12,8	24:1	98
Madras, 2004	-	400	20	40:1	96
Warabi, 2004	15	300	-	42:1	100
Demirbas, 2002	5	250	100	41:1	100
Kusdiana, 2001	4	350	14	42:1	95

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta um diagrama esquemático das etapas empregadas para a produção do biodiesel com metanol supercrítico, através de processos não-catalíticos e catalíticos, bem como para a caracterização da matéria-prima utilizada e quantificação do produto obtido. A Figura 4.2 apresenta um diagrama detalhado das análises empregadas para a caracterização do biodiesel obtido, já purificado por Cromatografia de Adsorção em Coluna, sendo elas: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC). Os resultados obtidos foram comparados com amostras de referência, tais como: óleo de nabo forrageiro (utilizado como matéria-prima) e óleo de nabo forrageiro esterificado (Norma AOAC 969.33).

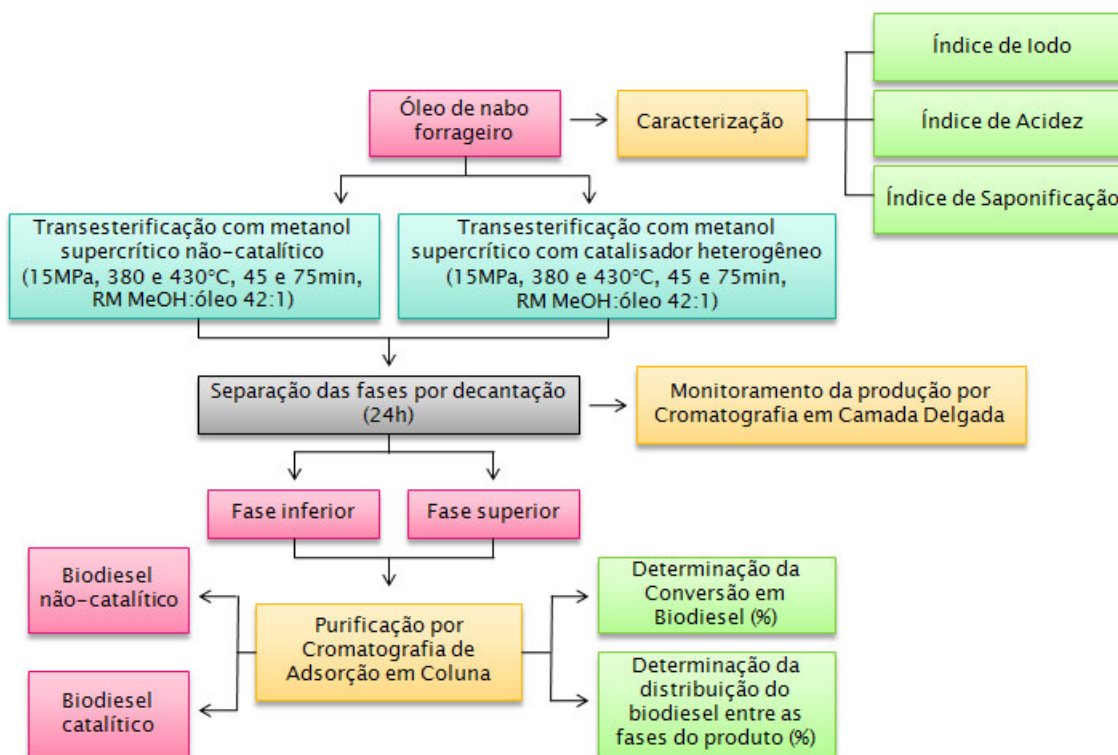


Figura 4.1 – Diagrama esquemático mostrando todas as etapas empregadas para a produção do biodiesel, bem como para a caracterização da matéria-prima e quantificação do produto obtido.

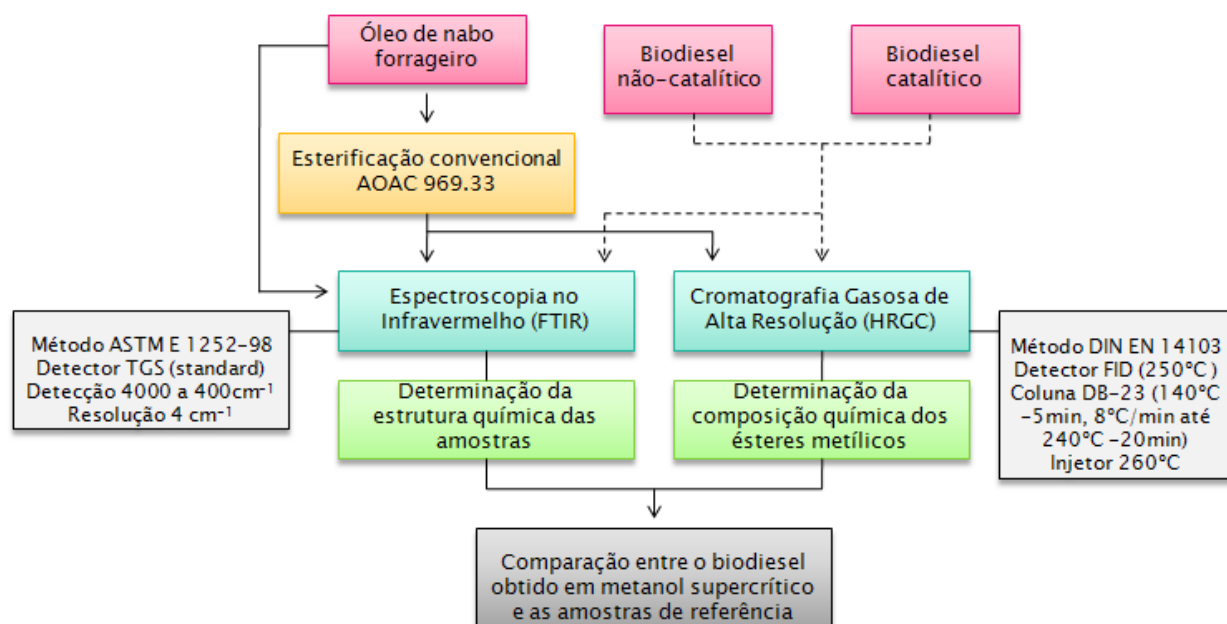


Figura 4.2 – Diagrama esquemático mostrando as análises empregadas para a caracterização do biodiesel obtido, bem como das amostras de referência, tais como: óleo de nabo forrageiro e óleo de nabo forrageiro esterificado (Norma AOAC 969.33).

4.1 Materiais e Reagentes

4.1.1 Reagentes

Para a produção de biodiesel foi escolhido o óleo de nabo forrageiro como matéria-prima por este ser uma alternativa interessante aos óleos vegetais considerados *commodities* da indústria alimentícia, tais como o óleo de soja e girassol. Além disso, na literatura científica existe uma quantidade muito limitada de estudos referentes ao óleo de nabo forrageiro.

Para as reações de síntese de biodiesel em metanol supercrítico foi utilizado basicamente metanol e óleo de nabo forrageiro. Sendo que, o metanol (CAS n° 67-56-1) da marca Biotec foi utilizado como agente transesterificante e a amostra de óleo de nabo forrageiro foi gentilmente fornecida pelo Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis - CERBIO, do Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR.

O catalisador heterogêneo empregado nas reações de transesterificação, em metanol supercrítico, catalíticas foi a zeólita A. Sendo que este catalisador foi pré-tratado a partir da secagem em mufla à 500 °C durante 30min, para ativação de seus sítios ativos (SUPPES *et al.*, 2004). A Tabela 4.1 apresenta a composição química da zeólita utilizada, determinada por fluorescência de raios-x.

Tabela 4.1 – Composição química da zeólita A.

Constituintes	%
SiO ₂	59,13
Al ₂ O ₃	36,67
P ₂ O ₅	1,41
La	1,13
SO ₃	0,58
Fe ₂ O ₃	0,52
Na ₂ O	0,44
Ce	0,10
Sr	0,05
CaO	0,02
K ₂ O	0,02
TiO ₂	0,21
Cu	0,01

Fonte: BORGES *et al.*, 2005.

4.1.2 Equipamentos

As reações de transesterificação ocorreram numa cela de reação de aço, de 100mL, acoplada a um sistema de agitação *home made*, doada pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Neste trabalho, a cela de reação era carregada com óleo vegetal, metanol e, em alguns experimentos, com catalisador heterogêneo, pressurizada à 15MPa com nitrogênio, lacrada e levada ao forno pré-aquecido sob temperatura controlada. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam ilustrações da cela de reação e do sistema completo, respectivamente.

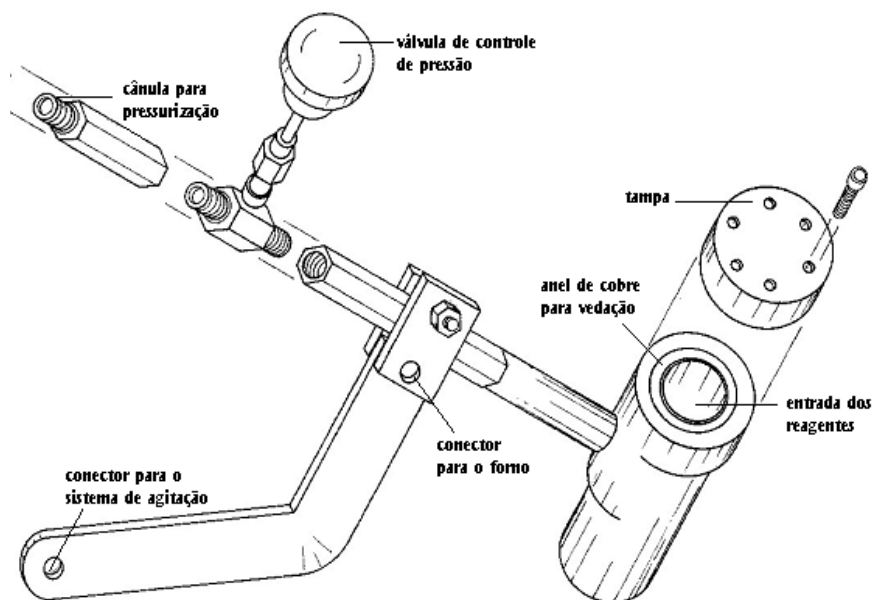


Figura 4.3 – Ilustração da cela de reação de aço utilizada nos experimentos de síntese do biodiesel (ASSIS, 2000).

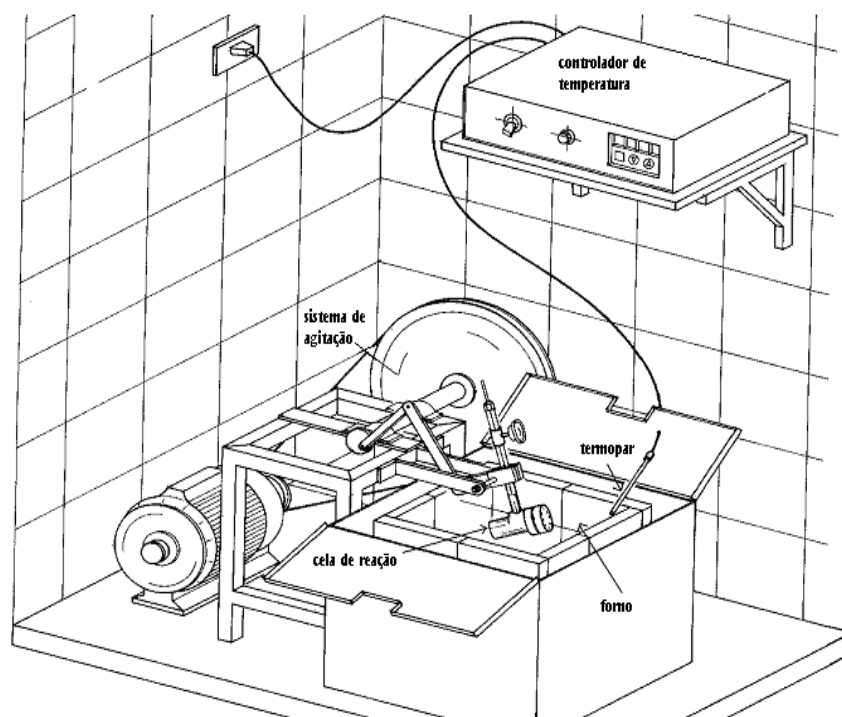


Figura 4.4 – Ilustração do sistema utilizado nos experimentos de síntese do biodiesel (ASSIS, 2000).

4.2 Procedimentos

4.2.1 Caracterização do Óleo de Nabo Forrageiro

A caracterização físico-química do óleo de nabo forrageiro, utilizado como matéria-prima nas reações de transesterificação, foi realizada empregando métodos normatizados, conforme descrito a seguir:

- (a) Índice de Iodo (II), pelo método AOCS Cd-1-25, similar ao ASTM D5554-95 (2006), o qual permite a determinação do grau de insaturação de um óleo pela porcentagem de iodo absorvido pela amostra;
- (b) Índice de acidez (IA), pelo método AOCS Cd-3d-63, similar ao ASTM D664-06a, que está associado ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em um grama de amostra;
- (c) Índice de Saponificação (IS), pelo método AOCS Cd-3-25, similar ao ASTM D5558-95 (2006), o qual pode ser definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. O IS foi usado para calcular a massa molar média (MM) da amostra de óleo de nabo forrageiro que, posteriormente, foi empregada para o cálculo da quantidade de reagentes e quantificação dos produtos das reações de transesterificação.

4.2.2 Produção de Biodiesel com Metanol Supercrítico

As condições experimentais empregadas na produção do biodiesel com metanol supercrítico estão apresentadas no planejamento fatorial mostrado na Tabela 4.2. Estas condições foram definidas após a execução de uma série de experimentos preliminares de transesterificação em metanol supercrítico, variando-se a temperatura e o tempo de residência.

Em todas as reações de transesterificação foram mantidas a razão molar álcool:óleo vegetal de 45:1 (12,01g de metanol e 7,52g de óleo de nabo forrageiro) e a pressão interna do reator de 15MPa (aproximadamente 148atm), obtida por pressurização com Nitrogênio 5.0. Os parâmetros tempo de residência, temperatura e presença de catalisador foram variados visando a determinação da influência destes sobre o rendimento do processo.

Tabela 4.2 - Planejamento Fatorial 2^3 (três variáveis com dois níveis) empregado na síntese de biodiesel em metanol supercrítico sob pressão fixa de 15MPa e razão molar óleo:metanol de 1:45.

Parâmetros	Níveis	
	(-)	(+)
T - Temperatura (°C)	380	430
t - Tempo de residência (min)	45	75
CAT - Catalisador/zeólita (%)	0	5*

Experimento	T	t	CAT
1	-	-	-
2	-	+	-
3	+	-	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	-	+	+
7	+	-	+
8	+	+	+

Metanol (P crítica = 8,09 MPa e T crítica = 239°C), (Kusdiana et al., 2001).

* Equivalente à 0,98g de zeólita.

▪ Procedimento para a Síntese do Biodiesel em Metanol Supercrítico

Os experimentos de síntese do biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico foram realizados conforme o procedimento disposto a seguir:

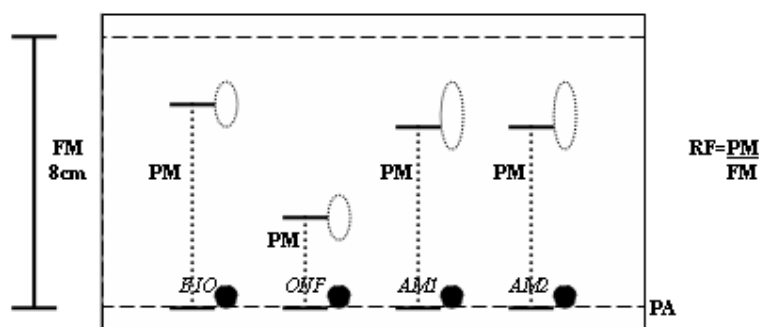
- (a) adicionou-se os reagentes no interior da cela de reação;
- (b) a cela de reação contendo os reagentes foi tampada e parafusada, sendo que entre a tampa e a cela foi colocado um anel de vedação de cobre, o qual possui um maior coeficiente de dilatação do que o aço, promovendo uma melhor vedação;
- (c) conectou-se a cânula de pressurização do cilindro de nitrogênio na cânula da cela de reação;
- (d) abriu-se o registro do cilindro até a pressão desejada;
- (e) a válvula de controle de pressão da cela de reação foi fechada, e em seguida o registro do cilindro de gás foi fechado e desconectado das cânulas de pressurização;
- (f) verificou-se a existência de possíveis vazamentos;
- (g) a cela de reação foi então conectada no forno pré-aquecido à temperatura desejada, então o forno foi tampado e o sistema de agitação foi acionado;
- (h) transcorrido o tempo pré-determinado, a reação de transesterificação foi cessada levando-se a cela de reação sob água corrente, e, após o resfriamento, a cela de reação foi despressurizada lentamente com o auxílio da válvula de controle de pressão;
- (i) após despressurizada completamente, abriu-se a tampa da cela de reação e, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, o produto obtido foi transferido para um funil de separação, deixando decantar por 24h para a separação de fases. No caso das reações catalisadas pela zeólita, o produto obtido foi primeiramente filtrado para remoção do catalisador;
- (j) após o período de decantação, transferiu-se cada fase do produto para béquers tarados e deixou-se evaporar em capela até peso constante. O peso obtido foi posteriormente anotado.

4.2.3 Monitoramento da Reação de Transesterificação

▪ Cromatografia em Camada Delgada

Por ser simples, rápida, visual e econômica, a cromatografia em camada delgada (CCD) é a técnica predominantemente escolhida para o acompanhamento de reações orgânicas (DEGANI *et al.*, 1998), tais como as reações de transesterificação.

A CCD foi utilizada no monitoramento da conversão de óleo de nabo forrageiro em biodiesel. Como fase estacionária utilizou-se placas de sílica-gel 60F₂₅₄ da Merck, com espessura de 0,25mm, na qual foram aplicados os padrões (óleo de nabo forrageiro e biodiesel) e as amostras obtidas pelos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico. A fase móvel utilizada foi uma mistura de hexano, acetato de etila e ácido acético, na proporção de 90:10:1, respectivamente. Após a corrida cromatográfica, o cromatograma foi revelado em câmara contendo vapor de iodo, pois o iodo complexa-se com compostos insaturados formando pontos escuros nas placas de sílica-gel. Então, os Rf's (fatores de retenção) das manchas dos padrões e dos componentes da amostra foram determinados e comparados para identificação, conforme ilustrado na Figura 4.5. Para o biodiesel, o Rf geralmente está em torno de 0,75.



FM- corrida da fase móvel; PM- ponto médio (corrida cromatográfica do analito); RF- fator de retenção; PA- ponto de aplicação da amostra; BIO- padrão de biodiesel; ONF- padrão de óleo de nabo forrageiro; AM1- amostra 1 (fase superior do produto obtido) AM2- amostra 2 (fase inferior do produto obtido)

Figura 4.5 – Ilustração de um cromatograma obtido por CCD.

4.2.4 Purificação do Biodiesel

▪ Cromatografia de Adsorção em Coluna

A purificação do biodiesel foi realizada por cromatografia de adsorção em coluna baseada na metodologia AOCS Cd 11c-93. Como colunas cromatográficas, foram utilizadas colunas de vidro com dimensões de aproximadamente 40x1,5cm, com controlador de fluxo, as quais foram empacotadas com 10g de sílica-gel 60 (70-230mesh) da marca Vetec Química Fina, com aproximadamente 5% de umidade, suspensa em éter de petróleo. Como fase móvel foi utilizado 70mL da mistura de éter etílico em éter de petróleo (1:9 em volume). O biodiesel eluído foi coletado e deixado evaporando até peso constante.

▪ Determinação do Porcentual de Conversão de Biodiesel

A purificação do biodiesel por cromatografia de adsorção em coluna possibilitou calcular o porcentual de conversão de biodiesel de todos os experimentos de transesterificação em metanol supercrítico, bem como a distribuição do biodiesel entre as fases do produto.

A Figura 4.6 apresenta de forma detalhada o cálculo do porcentual de conversão de biodiesel, no qual foi considerado, não somente a massa obtida pela reação de transesterificação, mas também a pureza do produto obtido e os valores referentes ao cálculo da simulação de uma conversão completa do óleo de nabo forrageiro em biodiesel.

1- Cálculo da Pureza do Biodiesel

massa de biodiesel inicial (g) ----- 100%
 massa de biodiesel eluída (g) ----- x%

2- Cálculo da Conversão Completa (a partir das MMs)

1 óleo de nabo forrageiro + 3 metanol $\longleftrightarrow$ 3 biodiesel + 1 glicerina
 903,67g/mol 96g/mol 907,67g/mol 92g/mol

massa de óleo (g) ----- massa de biodiesel (g)
 903,67 ----- 907,67
 7,52 ----- x
 x = 7,55g

3- Cálculo da Conversão em Biodiesel em Massa

massa de biodiesel produzido (g) ----- 100%
 x (g) ----- pureza (%)

4- Cálculo do Porcentual de Conversão em Biodiesel

7,55g ----- 100%
 conversão de biodiesel (g) ----- x%

Figura 4.6 – Determinação do porcentual de conversão em biodiesel.

4.2.5 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel produzido foi caracterizado usando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) com detecção por ionização de chama (FID). Para estas análises, as amostras de biodiesel foram divididas em dois grupos, sendo o primeiro composto pela mistura de todas as amostras de biodiesel provenientes dos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico, e o segundo composto pela mistura de todas as amostras de biodiesel provenientes dos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico na presença de catalisador heterogêneo. Lembrando que todas as amostras foram previamente purificadas por cromatografia de adsorção em coluna.

Em ambos os ensaios, as amostras de biodiesel foram comparadas com uma amostra de biodiesel de óleo de nabo forrageiro obtida pela reação de esterificação, segundo a norma AOAC 969.33, o qual consiste na saponificação dos glicerídeos e fosfolipídeos e posterior liberação e esterificação dos ácidos graxos na presença de trifluoreto de boro (BF_3). O procedimento empregado para esta reação encontra-se descrito no Apêndice A. No caso da espectroscopia no infravermelho, foi analisado, também, o óleo de nabo forrageiro utilizado como matéria-prima nas reações de transesterificação.

▪ Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As amostras de biodiesel e óleo de nabo forrageiro foram analisadas no espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Jarca, equipado com um detector TGS, utilizando o método ASTM E 1252-98. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} , usando uma média de 64 varreduras por espectro. Foram obtidos os espectros de IV das seguintes amostras: (a) óleo de nabo forrageiro; (b) biodiesel obtido pela reação de esterificação; (c) biodiesel obtido pela reação de transesterificação em metanol supercrítico, na ausência de catalisador; (d) biodiesel obtido pela reação de transesterificação em metanol supercrítico, na presença de catalisador heterogêneo.

▪ Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC-FID)

A cromatografia gasosa de alta resolução foi empregada para a determinação do perfil cromatográfico dos ésteres metílicos do biodiesel produzido, baseando-se no método DIN EN 14103. Os ésteres metílicos foram identificados por HRGC usando um cromatógrafo gasoso GC HP 6890, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar DB-23 J&W Scientific, intermediária a polar, com 60m de comprimento; 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária, sendo esta composta por 50% de cianopropilfenil e 50% de metilpolisiloxano. A Tabela 4.3 apresenta as condições empregadas nesta análise.

Tabela 4.3 – Condições empregadas na determinação dos ésteres metílicos por HRGC-FID.

Injetor		
Volume de amostra injetado	2µL	
Temperatura	260°C	
Programação da temperatura da coluna		
Temperatura inicial	140 °C	Mantendo por 5min
Rampa	8 °C/min até 240 °C	Mantendo por 20min
Detector		
Tipo	Ionização de chama (FID)	
Temperatura	250 °C	
Gás de arraste		
Tipo	Hidrogênio	
Taxa de fluxo	1mL/min	

A identificação química dos picos cromatográficos baseou-se na comparação com uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos com 14 carbonos (C14) a 22 carbonos (C22), da marca Supelco, a composição química deste padrão está apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição química do padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (C14-C22).

Símbolo numérico	Nome sistemático	Nome trivial
C14:0	Tetradecanóico	Mirístico
C16:0	Hexadecanóico	Palmítico
C18:0	Octadecanóico	Estearico
C18:1	Trans-9-octadecanóico	Elaídico
C18:1	Cis-9-octadecanóico	Oléico
C18:2	Trans-9,trans-12-octadecadienóico	Linolelaídico
C18:2	Cis-9,cis-12-octadecadienóico	Linoléico
C18:3	9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico
C20:0	Eicosanóico	Araquídico
C22:0	Docosanóico	Behenico

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Óleo de Nabo Forrageiro

Os resultados da caracterização do óleo de nabo forrageiro são mostrados na Tabela 5.1.

O valor do grau de insaturação do óleo de nabo forrageiro de 110,6 g I₂/100g, determinado através do índice de iodo (II), encontra-se numa faixa desejável para a produção de biodiesel, podendo atender até a exigente especificação da norma europeia DIN 53241-1, que prevê valores na faixa de 100-120gI₂/100g. Valores acima de 135g/100g, levam à produção de um biodiesel de baixa qualidade, devido à tendência a formar depósitos de carbono (DANTAS *et al.*, 2006). Porém, a adição de antioxidantes no combustível pode amenizar o problema.

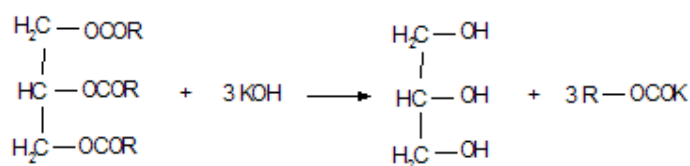
O elevado índice de acidez (IA) observado para a amostra (10,3 mgKOH/g) deve estar relacionado ao seu longo período de armazenamento, o que pode ter contribuído para a oxidação do produto, ocasionando assim, o aparecimento de produtos de natureza ácida.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos pela caracterização físico-química do óleo de nabo forrageiro.

Parâmetro	Método	Resultados
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	AOCS Cd 1-25	110,6
Índice de Acidez (mgKOH/g)	AOCS Cd-3d-63	10,3
Acidez (% massa/massa)	-	1
Índice de saponificação (mgKOH/g)	AOCS Cd 3-25	185,90
Massa molar média	-	903,7

* Fonte: CERBIO, 2007.

As substâncias saponificáveis podem ser definidas como substâncias passíveis de serem transformadas em ésteres monoalquilícos na reação de transesterificação. O índice de saponificação varia de acordo com a natureza dos ácidos graxos que constituem o óleo vegetal e, quanto menor for a massa molar do ácido graxo, maior será o seu índice de saponificação. Considerando o óleo de nabo forrageiro utilizado, o índice de saponificação encontrado foi de 185,91mg/g, indicando uma massa molar média (MM) de 903,67g/mol. A Figura 5.1 apresenta o cálculo da MM do óleo de nabo forrageiro.



1 Triglicerídeo + 3 Potassa $\longrightarrow$ 1 Glicerina + 3 Sabão

MMONF..... 3MMKOH(g)
1g ISONF(g)

MMONF..... (3x56)g
1g 0,18591g **MMONF= 903,67g/mol**

Onde: MMONF- massa molar do óleo de nabo forrageiro; MMKOH- massa molar da potassa; ISONF- índice de saponificação do óleo de nabo forrageiro.

Figura 5.1 – Cálculo da massa molar (MM) do óleo de nabo forrageiro de acordo com a reação de saponificação.

5.2 Monitoramento da Reação de Transesterificação

A técnica de cromatografia em camada delgada (CCD) permitiu um monitoramento efetivo da produção de biodiesel nos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico. Conforme descrito anteriormente, após a reação, os produtos removidos do reator foram transferidos para um funil de separação, onde aguardou-se a separação de fases por aproximadamente 24 horas. Como padrões, foram usados o óleo de nabo

forrageiro e uma amostra de biodiesel padrão. A Figura 5.2 mostra uma das placas de CCD utilizada no reconhecimento do biodiesel presente nas fases obtidas.

Observou-se que os ésteres metílicos estavam presentes tanto nas fases superiores (3) como nas inferiores (4) dos produtos obtidos nos experimentos de transesterificação com metanol supercrítico, o que indica a separação insuficiente das fases. Isto deve ter ocorrido em virtude do excesso de metanol ter solubilizado parte da glicerina, que por sua vez se solubiliza nos ésteres metílicos, como verificado nos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico do estudo de Kusdiana *et al.* (2004).

Em virtude do tamanho reduzido do reator utilizado e conseqüente produção de pequenas quantidades de biodiesel, optou-se por analisar as fases superior e inferior separadamente. Entretanto, quando produzidas maiores quantidades de biodiesel com metanol supercrítico, a remoção do excesso de metanol usando o processo de destilação, normalmente, é suficiente para promover a completa separação do biodiesel e da glicerina.

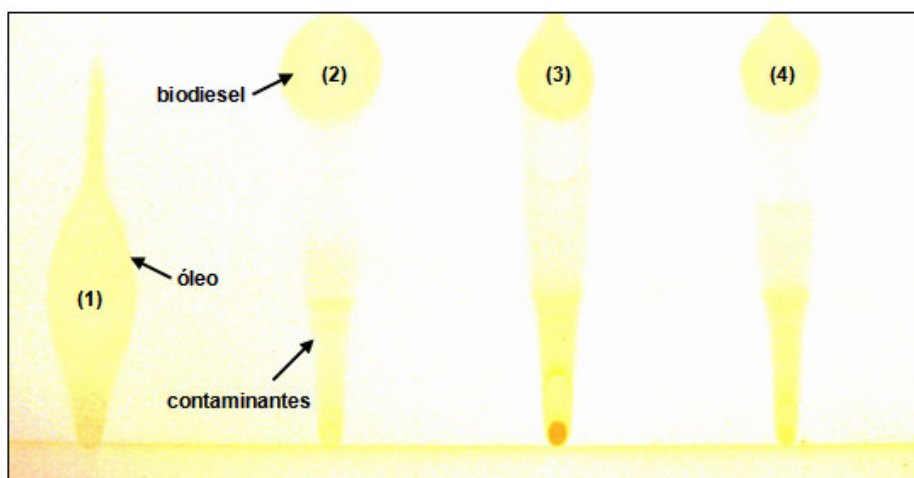


Figura 5.2 – Cromatoplaca usada no monitoramento da reação de transesterificação. Onde: (1) padrão de óleo de nabo forrageiro, (2) padrão de ésteres metílicos (biodiesel), (3) fase superior e (4) fase inferior da amostra obtida pela reação de transesterificação em metanol supercrítico.

Kusdiana *et al.* (2004) verificaram que a adição de água durante o processo de transesterificação com metanol supercrítico tornou a separação da glicerina dos ésteres metílicos muito mais fácil, pois como a glicerina é mais solúvel em água do que em metanol, após a reação, a separação da glicerina foi realizada diretamente através de lavagens com água, sendo desnecessária a separação prévia do metanol. Além disso, os resultados obtidos por Kusdiana *et al.* (2004) mostraram que a presença de água, durante a reação de transesterificação com metanol supercrítico, influenciou positivamente a formação de ésteres metílicos.

Ainda em relação à cromatoplaça, mostrada na Figura 5.2, foi possível observar a presença de contaminantes nas amostras de biodiesel (2, 3 e 4), tais contaminantes são, provavelmente, glicerina, mono-, di- e triglicerídeos, sendo que estes últimos são equivalentes à compostos intermediários da reação e ao óleo vegetal não convertido em biodiesel, respectivamente. Porém, na etapa de purificação do biodiesel, neste caso por cromatografia de adsorção em coluna, estes compostos são eliminados do produto.

5.3 Distribuição do Biodiesel entre as Fases do Produto

A purificação por cromatografia de adsorção em coluna permitiu determinar a distribuição do biodiesel entre as fases dos produtos obtidos pela reação de transesterificação do óleo de nabo forrageiro em metanol supercrítico não-catalítico e na presença de catalisador heterogêneo, os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 5.3.

Observa-se que, mesmo após 24h de decantação física, a maior parte do biodiesel ainda estava presente na fase inferior dos produtos, ao contrário do que ocorre nos processos convencionais de transesterificação (PARENTE *et al.*, 2003). Isto deve ter ocorrido em virtude da dificuldade de separação das fases de biodiesel e glicerina devido à provável solubilização da glicerina no metanol supercrítico, o qual se solubiliza nos ésteres metílicos, conforme comentado anteriormente (KUSDIANA *et al.*, 2004).

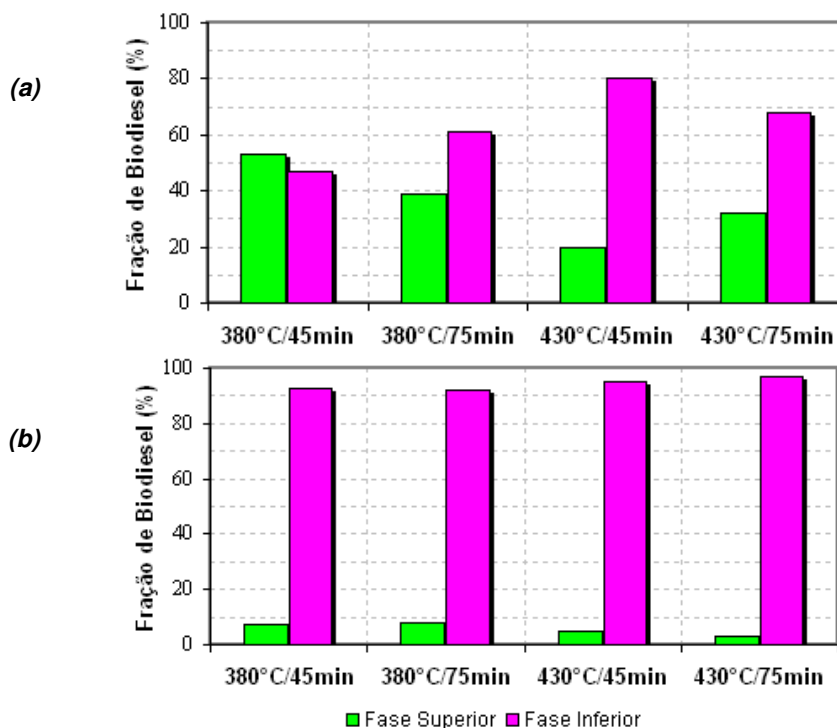


Figura 5.3 - Gráficos da distribuição do biodiesel entre as fases resultantes da reação de transesterificação do óleo de nabo forrageiro em (a) metanol supercrítico não-catalítico e (b) na presença de catalisador heterogêneo.

5.4 Determinação dos Porcentuais de Conversão

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da taxa de conversão em biodiesel das reações de transesterificação em metanol supercrítico, obtidos após a purificação por cromatografia de adsorção em coluna, empregando a norma AOCS CD 11C-93.

A obtenção do biodiesel com metanol supercrítico em escala laboratorial apresentou alguns problemas de natureza experimental, sendo que, os principais deles, certamente foram os vazamentos nas vedações do reator, também observados por Medeiros *et al.* (2006), em virtude do emprego de elevadas temperaturas e pressões. Porém, para evitar a inconsistência de resultados, foram realizadas repetições dos experimentos em que ocorreram estes problemas.

Tabela 5.2 – Conversão em biodiesel (%) dos experimentos de transesterificação do óleo de nabo forrageiro com metanol supercrítico (Planejamento Fatorial).

Parâmetros				Níveis		
				Inferior (-)	Superior (+)	
T - Temperatura (°C)				380	430	
t - Tempo de residência (min)				45	75	
CAT - Catalisador/zeólita (%)				0	5	
Exp*	T	t	CAT	Conversão de biodiesel (%)		
				FS**	FI***	Total
1	-	-	-	40,7	35,7	76,3
2	-	+	-	33,3	51,8	85,1
3	+	-	-	14,5	59,2	73,7
4	+	+	-	27,9	58,4	86,3
5	-	-	+	1,7	20,3	22,0
6	-	+	+	3,3	39,0	42,3
7	+	-	+	2,1	43,9	46,0
8	+	+	+	1,5	49,0	50,4

*Exp = experimento; **FS = fase superior; ***FI = fase inferior.

Mesmo com a dificuldade relatada acima, foi possível alcançar bons resultados. O rendimento máximo em biodiesel foi de 86,3%, obtido na condição (+++), ou seja, temperatura de 430 °C, tempo de residência de 75min, na ausência de catalisador. Observa-se também que no mesmo tempo reacional, na ausência de catalisador, em temperatura de 380 °C, na condição (--), o rendimento foi praticamente o mesmo, sendo este de 85,1%.

Na presença de catalisador heterogêneo (CAT) o maior percentual de conversão de biodiesel das reações de transesterificação foi de apenas 50% sob as condições mais drásticas de reação, ou seja, temperatura e tempo de 430 °C e 75min, respectivamente, condição (+++).

A Figura 5.4 apresenta um gráfico comparativo entre os dois processos utilizados, a partir do qual é possível observar nitidamente a superioridade do método de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico em relação ao método de transesterificação em metanol supercrítico na presença de catalisador heterogêneo, sob todas as condições de reação empregadas.

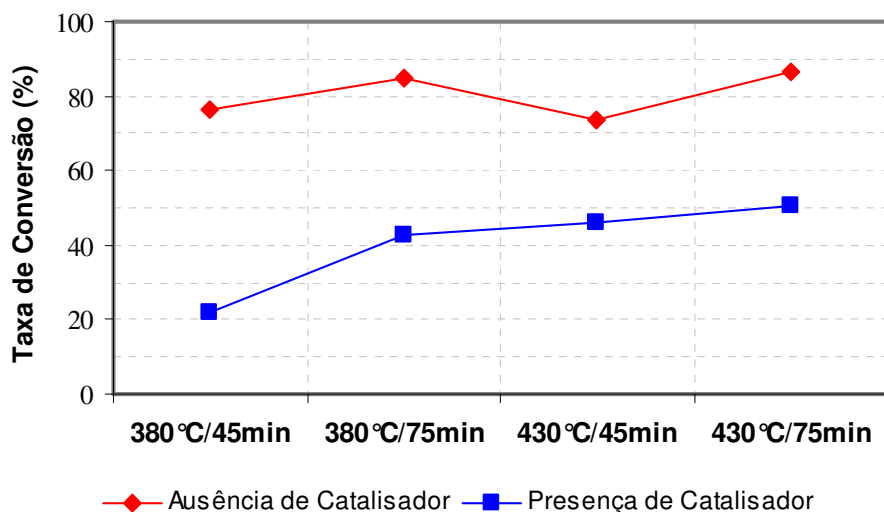


Figura 5.4 – Gráfico comparativo entre o percentual de conversão das reações de transesterificação em metanol supercrítico sem catalisador e na presença de catalisador heterogêneo sob tempo e temperatura variáveis.

5.4.1 Efeito das Variáveis e suas Interações

Os efeitos da variação da temperatura, do tempo, da presença de catalisador e de suas interações sobre o rendimento das reações de transesterificação do óleo de nabo forrageiro em metanol supercrítico foram calculados empregando-se o método planejamento fatorial do programa *Statgraphics Vers. 6.1*.

Inicialmente, determinou-se o efeito da temperatura e do tempo sobre as reações de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico e na presença de catalisador. Posteriormente, foi incluída a análise do efeito do catalisador nas reações de transesterificação, possibilitando a comparação entre os dois processos.

A Figura 5.5 mostra a análise visual dos efeitos estimados, em porcentagem, da temperatura (T), do tempo (t) e das suas interações (T_{xt}) sobre o rendimento das reações de transesterificação em metanol supercrítico, não-catalítico e na presença de catalisador.

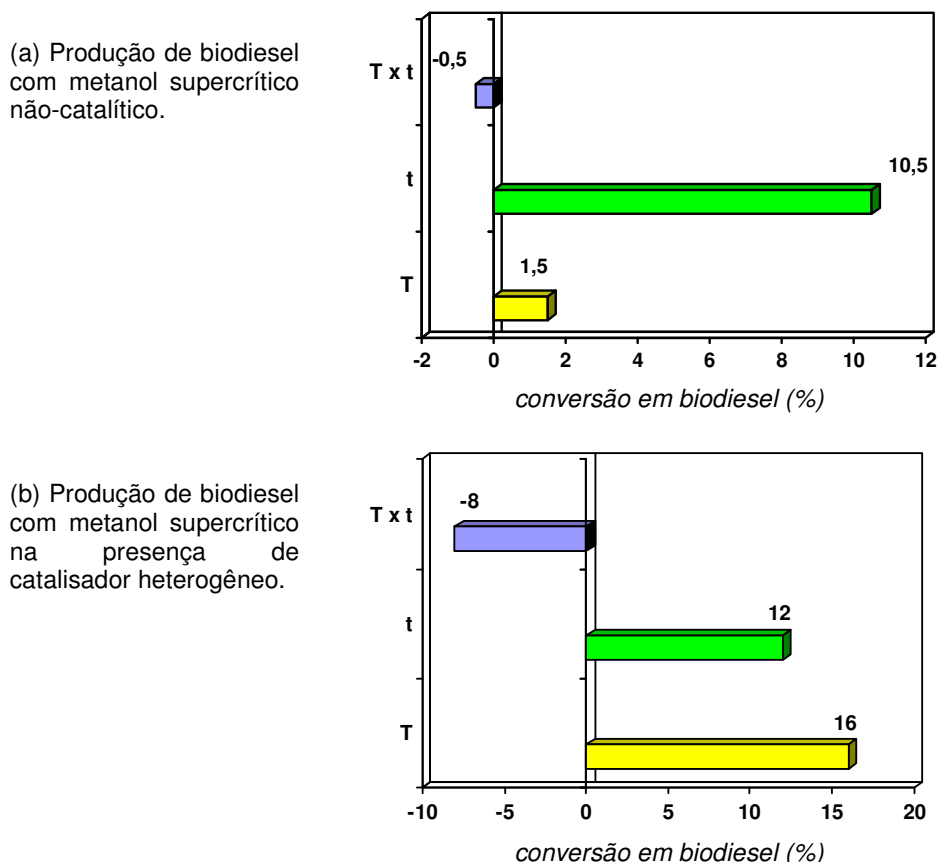


Figura 5.5 – Análise visual dos efeitos, em porcentagem, da temperatura (T), do tempo (t) e das suas interações (T_{xt}) sobre o rendimento das reações de transesterificação em metanol supercrítico, não-catalítico (a) e na presença de catalisador heterogêneo (b).

Observa-se que nas reações de transesterificação não-catalítica, o tempo foi a única variável que favoreceu significativamente a produção de biodiesel, promovendo um aumento de 10,5% no rendimento da reação. Nas reações de transesterificação em que o catalisador heterogêneo estava presente, tanto T como t favoreceram a produção de biodiesel, promovendo um aumento de, respectivamente, 16% e 12% no rendimento da reação. Porém, a interação entre estas duas variáveis (T_xt) desfavoreceu o curso da reação de transesterificação catalítica na ordem de -8%.

A Figura 5.6 mostra a análise visual dos efeitos estimados, em porcentagem, para a produção de biodiesel com metanol supercrítico, englobando, além das variáveis T e t, a aplicação do catalisador (CAT) e suas interações. Esta análise possibilitou inferir mais claramente sobre os efeitos do catalisador heterogêneo na produção de biodiesel com metanol supercrítico.

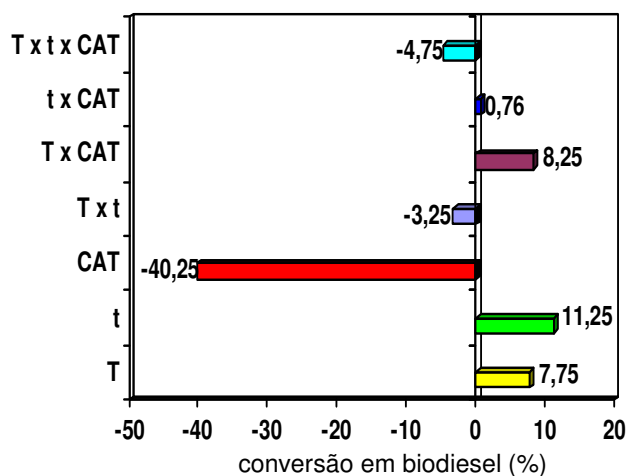


Figura 5.6 – Análise visual dos efeitos, em porcentagem, da temperatura (T), do tempo (t), da presença de catalisador (CAT) e suas interações sobre o rendimento das reações de transesterificação com metanol supercrítico.

Na avaliação global dos efeitos das variáveis sobre o rendimento das reações de transesterificação em metanol supercrítico, mostrada na Figura 5.6, o tempo reacional (t) foi a variável que mais beneficiou a reação de transesterificação, gerando um aumento de 11,25% no percentual de conversão de biodiesel.

Analogamente às interpretações descritas anteriormente, foi constatado que a presença do catalisador heterogêneo (CAT) nas reações de transesterificação com metanol supercrítico influenciou negativamente a conversão, na ordem de -40,25%. Entretanto, a sua interação com a temperatura (TxCAT) promoveu uma melhoria no percentual de conversão de 8,25%. Outro efeito que também favoreceu a conversão de biodiesel foi a temperatura (T), apresentando uma influência de 7,75%.

5.5 Caracterização do Biodiesel

5.5.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5.7 apresenta os espectros de infravermelho da amostra de óleo de nabo forrageiro (a), da amostra de biodiesel obtido a partir da reação de esterificação (b), a qual foi utilizada como padrão, e das amostras de biodiesel obtidas em metanol supercrítico não-catalítico (c) e na presença de catalisador heterogêneo (d).

Todos os espectros apresentam bandas nítidas e intensas na região de aproximadamente 1740cm^{-1} , referente à frequência de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico dos ésteres, e na região de aproximadamente 2920 e 2850cm^{-1} , referentes à ligação C-H de alcanos. Os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam também um padrão com três bandas próximas de 1200 a 1100cm^{-1} . A banda próxima a 1160cm^{-1} é a mais intensa e indica a ligação C-O-C em ésteres (GUARIEIRO *et al.*, 2005).

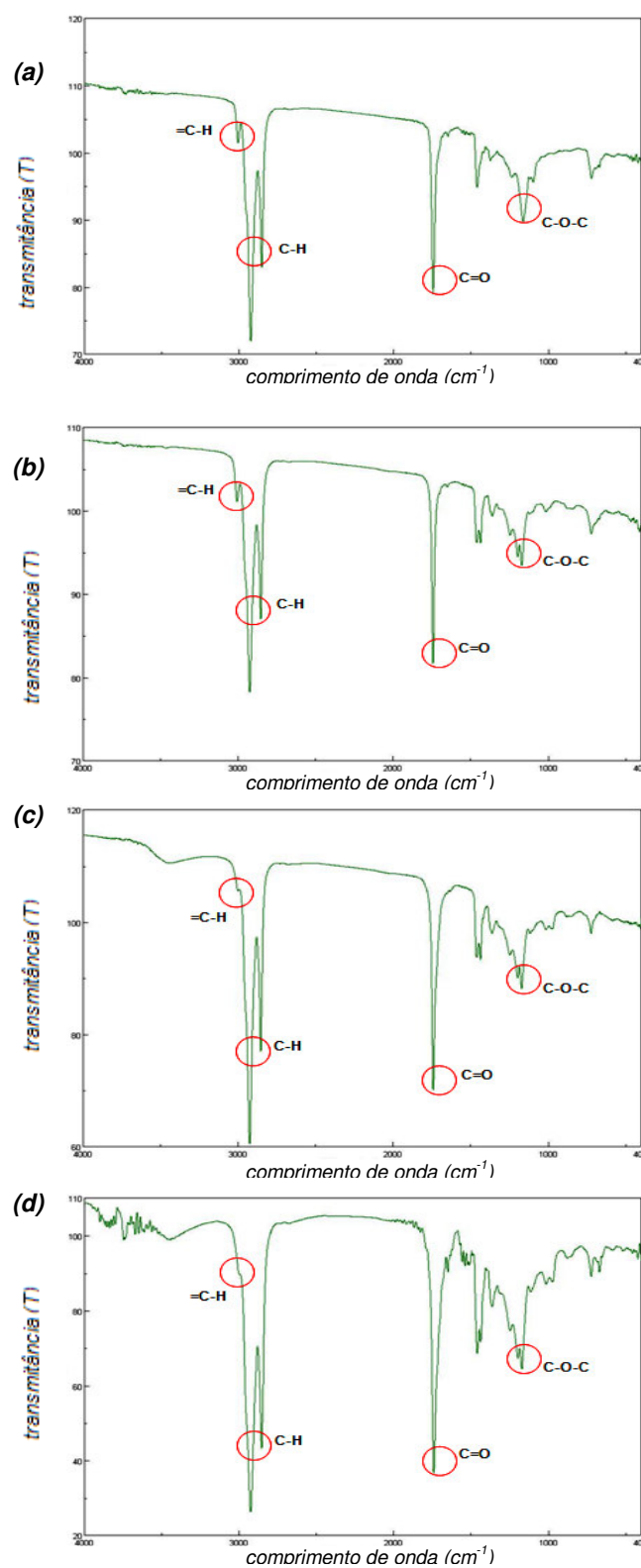


Figura 5.7 – Espectros de FTIR: (a) óleo de nabo forrageiro; (b) óleo de nabo forrageiro esterificado; (c) biodiesel em meio supercrítico não-catalítico e, (d) catalítico.

Observa-se uma diferença significativa na intensidade da banda da região de aproximadamente 3000cm^{-1} , referente ao estiramento do hidrogênio de carbono sp^2 , ou seja, carbono insaturado por ligação dupla ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$). Observa-se que este estiramento, originalmente presente nos espectros de FTIR do óleo de nabo forrageiro (a) e do biodiesel esterificado (b), praticamente desaparece nos espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico, (c) e (d). Isto pode ter ocorrido em virtude da extrema pressão empregada nas reações de transesterificação em metanol supercrítico, o que, provavelmente, afetou a cadeia carbônica dos triglicerídeos, fazendo com que as ligações duplas, por serem mais frágeis, fossem quebradas durante a reação.

Os espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas pelas reações de transesterificação em metanol supercrítico, (c) e (d), apresentaram uma banda de absorção na região de 3400 a 3300cm^{-1} , que caracteriza a deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio ($\text{O}-\text{H}$), o que sugere a contaminação do biodiesel com metanol ou ácidos graxos livres.

5.5.2 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC-FID)

A Figura 5.8 apresenta os perfis cromatográficos obtidos por HRGC-FID, dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (a) e dos ésteres metílicos presentes no biodiesel produzido por esterificação (b), o qual foi usado como referência.

A comparação entre os tempos de retenção dos compostos mais abundantes presentes no biodiesel esterificado, Figura 5.8 (b), com os dos compostos padrões, Figura 5.8 (a), possibilitou a identificação dos ésteres presentes no biodiesel de óleo de nabo forrageiro. Dentre estes, podemos citar os derivados dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico, linoléico, linolênico, araquídico e o erúico ($\text{C}_{22:1}$), identificado empregando a informação encontrada em Albuquerque *et al.* (2006).

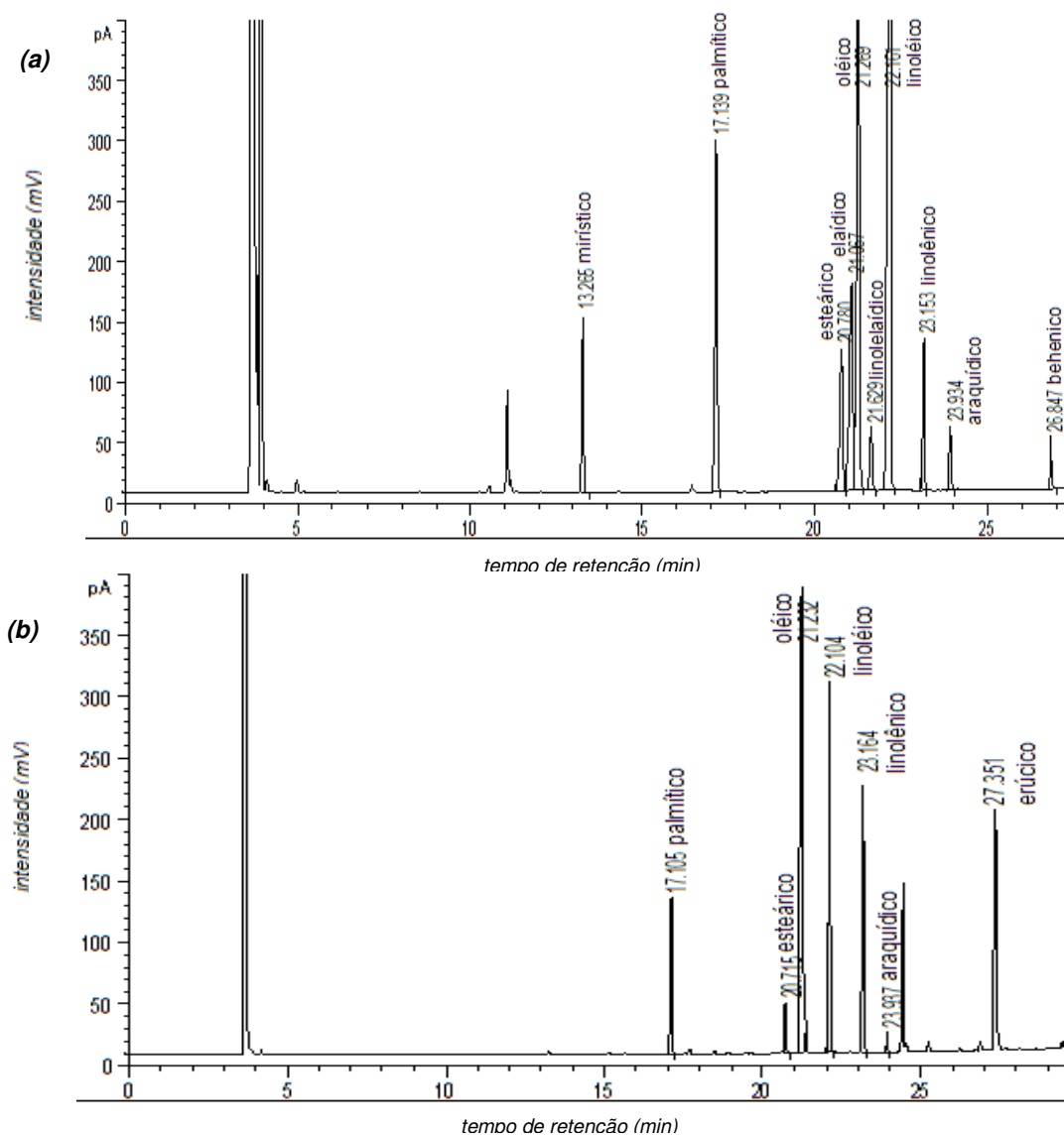


Figura 5.8 – Perfis cromatográficos dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (a) e do biodiesel obtido por esterificação (b).

Identificados os principais ésteres derivados de ácido graxos presentes no biodiesel obtido pela reação de esterificação do óleo de nabo forrageiro, foram analisadas as amostras de biodiesel obtidas pelas reações de transesterificação deste óleo com metanol supercrítico, na ausência de catalisador e na presença de catalisador heterogêneo. A Figura 5.9 apresenta os perfis cromatográficos dos ésteres encontrados nestas amostras.

Observa-se que os perfis cromatográficos das amostras de biodiesel produzidas com metanol supercrítico são semelhantes, independente do uso do catalisador heterogêneo. Os ésteres identificados são os derivados dos ácidos graxos mirístico, palmítico, esteárico, elaídico, oléico, linolelaídico, araquídico, behênico e erúico. Nestes cromatogramas, também é possível verificar a presença de picos com pequeno tempo de retenção e baixa intensidade, provavelmente resultantes de degradações ocorridas durante as reações de transesterificação com metanol supercrítico, conforme observado por Saka *et al.* (2001).

Entretanto, a comparação entre os perfis cromatográficos de ésteres metílicos da amostra de biodiesel esterificado, Figura 5.8 (b), e das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico, Figura 5.9, revelam uma mudança expressiva da composição deste.

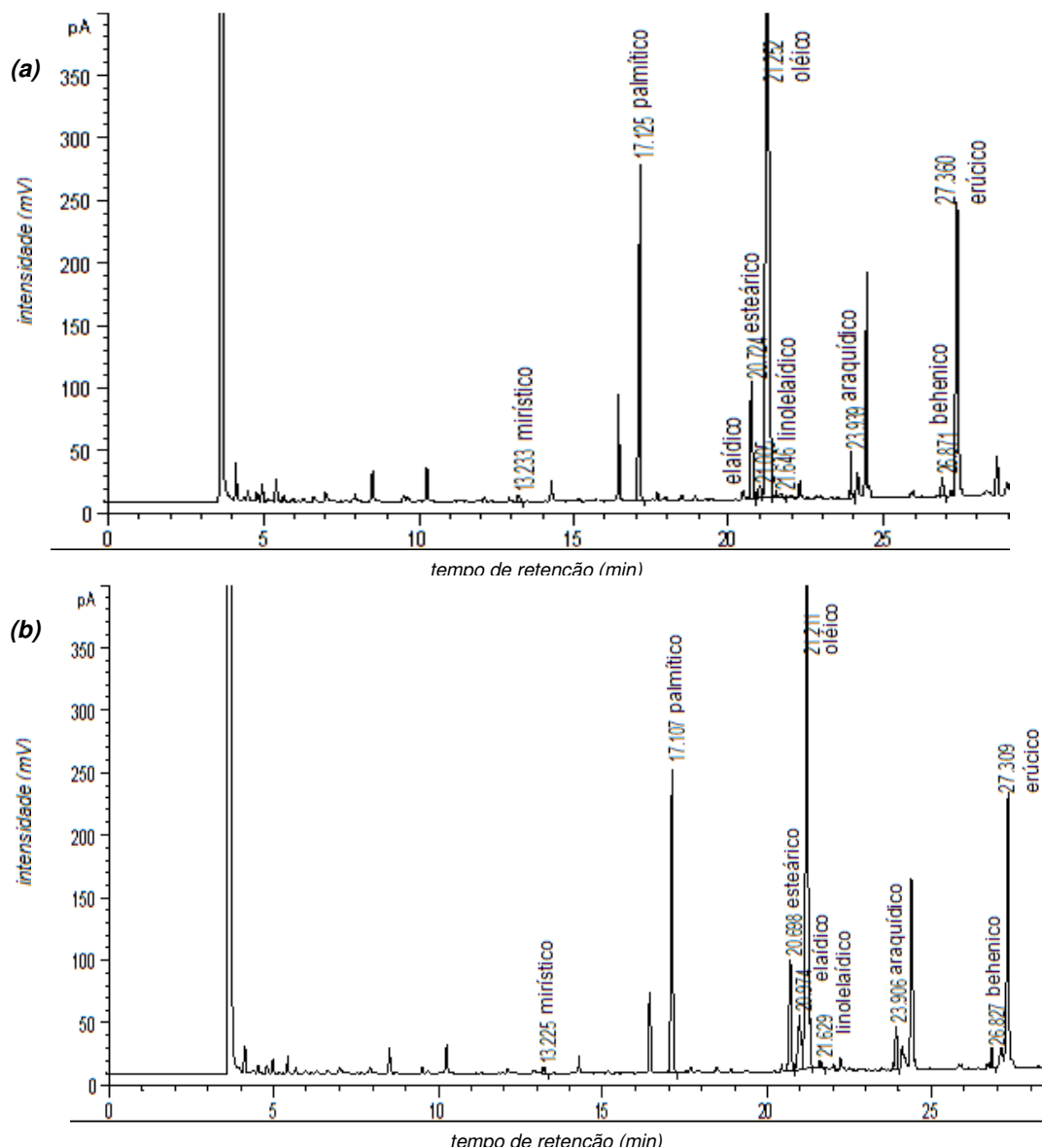


Figura 5.9 – Perfis cromatográficos das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico sem catalisador (a) e com catalisador heterogêneo (b).

▪ Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

A Figura 5.10 apresenta um gráfico comparativo da composição de ésteres metílicos, obtida por normalização das áreas dos picos cromatográficos, da amostra de biodiesel esterificado e das amostras de biodiesel produzidas pelas reações de transesterificação em metanol supercrítico sem catalisador e na presença de catalisador heterogêneo. Onde: C14:0 (mirístico), C16:0 (palmítico), C18:0 (esteárico), C18:1-trans (elaídico), C18:1-cis (oléico), C18:2-trans (linolelaídico), C18:2-cis (linoléico), C18:3 (linolênico), C20:0 (araquídico), C22:0 (behenico) e C22:1 (erúcico).

Observa-se que o éster mais abundante em todas as amostras é o oléico (C18:1), constituído por 1 ligação dupla em sua cadeia carbônica. Nas amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico não foi verificada a presença dos ésteres insaturados de ácidos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), os quais estão presentes no biodiesel esterificado na proporção de 22 e 15%, respectivamente.

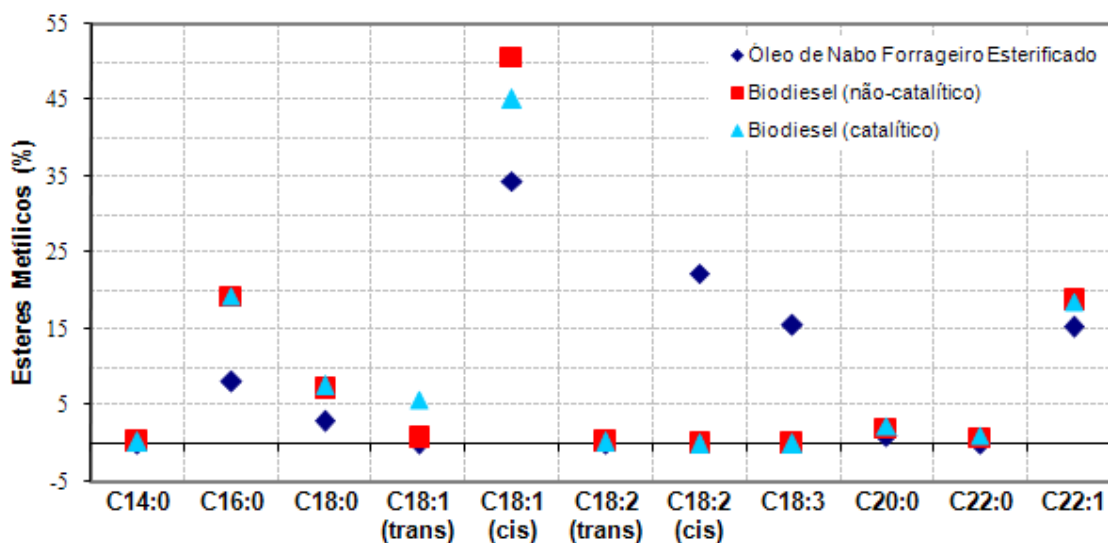


Figura 5.10 – Resultados da distribuição porcentual dos ésteres metílicos nas amostras de biodiesel produzidas pela reação de esterificação e com metanol supercrítico.

Para uma melhor visualização e comparação do perfil das cadeias carbônicas que compõem os ésteres metílicos obtidos por cada um dos processos, a Figura 5.11 mostra o percentual global de ésteres metílicos saturados e insaturados de cada amostra de biodiesel. Observa-se que as amostras de biodiesel produzidas com metanol supercrítico, (b) e (c), apresentam uma menor quantidade de insaturações, na ordem de 18%, em sua composição em relação ao biodiesel esterificado, (a). Conforme mencionado anteriormente, isto pode ter ocorrido em virtude da elevada pressão empregada nas reações de transesterificação em metanol supercrítico, o que, provavelmente, afetou a cadeia carbônica dos triglicerídeos, fazendo com que as ligações duplas, por serem mais frágeis, fossem quebradas durante a reação.

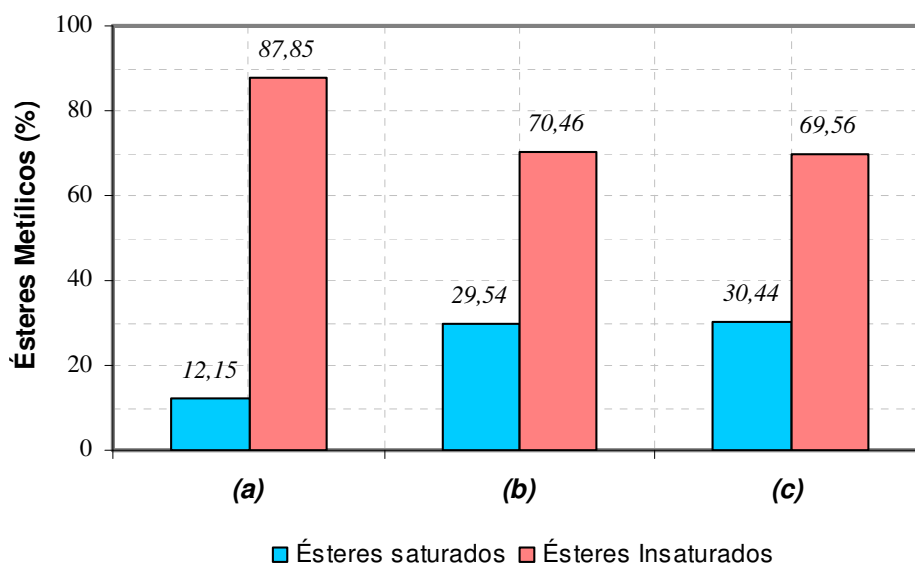


Tabela 5.11 – Resultados da distribuição percentual de ésteres saturados e insaturados nas amostras de biodiesel obtidas pela reação de esterificação (a) e com metanol supercrítico sem catalisador (b) e na presença de catalisador heterogêneo (c).

A Tabela 5.3 apresenta uma comparação entre a composição química média das amostras obtidas neste trabalho a partir do óleo de nabo forrageiro com os óleos de soja e girassol, que são os óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel no Brasil, e canola, que é o óleo vegetal mais utilizado para a produção de biodiesel na Europa (FAO *et al.*, 2007).

Observa-se que nas amostras provenientes dos óleos de soja e girassol, o éster mais abundante é o linoléico (C18:2), constituído por duas insaturações em sua cadeia carbônica. As amostras provenientes do óleo de canola e do óleo de nabo forrageiro, apresentaram uma composição bastante semelhante. O éster mais abundante nestas amostras é o oléico (C18:1), composto por uma insaturação, seguido pelo linoléico (C18:2), composto por duas insaturações, no caso do óleo de canola e do óleo de nabo forrageiro esterificado, e pelo palmítico (C16:0), que é saturado, no caso da transesterificação em metanol supercrítico.

A partir destes resultados é possível perceber que a produção de biodiesel com metanol supercrítico, sob o aspecto de redução das insaturações, permite vislumbrar a possibilidade de reduzir os índices de iodo do biodiesel, pois sabe-se que os ácidos graxos insaturados são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor (FERRARI *et al.*, 2005). Além disso, conforme Aranda (2007), quanto menor for a quantidade de insaturações nas cadeias carbônicas dos ésteres que compõe o biodiesel, menor será a emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) em sua queima, o que traz benefícios ambientais.

A redução do índice de iodo do biodiesel brasileiro torna-o mais competitivo tendo em vista a exportação, pois as especificações técnicas da União Européia para o biodiesel vêm dificultando a entrada do produto brasileiro nos países do bloco e podem representar mais um revés para a indústria nacional (DANTAS *et al.*, 2007). Porém, não é recomendável a excessiva redução do índice de iodo, visto que amostras de biodiesel que possuem um grau de insaturação muito baixo são instáveis quando submetidas a baixas temperaturas, podendo precipitar.

Tabela 5.3 – Composição química média (%) de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) dos óleos de soja, girassol e canola e das amostras de biodiesel de óleo de nabo forrageiro produzidas neste trabalho.

	símbolo numérico	Ésteres presentes nos óleos vegetais - Convencional**			Ésteres presentes no Óleo de Nabo Forrageiro		
		soja	girassol	canola	Esterificado	Metanol Supercrítico	
					esterificação	s/catalisador	c/catalisador
Láurico	C12:0	0,1	-	-	na*	na	na
Mirístico	C14:0	0,2	0,1	-	-	<0,5	<0,5
Palmítico	C16:0	11,0	5,5	4,7	8,1	19,4	19,4
Palmitoléico	C16:1	0,2	0,1	-	na	na	na
Esteárico	C18:0	4,2	4,7	1,8	3,0	7,1	7,6
Elaídico	C18:1 (trans)	na	na	-	-	0,8	5,7
Oléico	C18:1 (cis)	21,8	19,5	63,0	34,5	50,8	45,2
Linolelaídico	C18:2 (trans)	na	na	-	-	<0,5	<0,5
Linoléico	C18:2 (cis)	53,3	68,5	20,0	22,4	-	-
Linolênico	C18:3	7,5	0,1	8,6	15,5	-	-
Araquídico	C20:0	0,3	0,3	-	1,0	2,1	2,4
Gadoléico	C20:1	0,2	0,1	1,9	na	na	na
Behênico	C22:0	0,5	0,9	-	-	0,9	1,1
Erúcido	C22:1	0,3	-	-	15,4	18,8	18,7
Lignocérico	C24:0	0,4	0,2	-	na	na	na

*na (não analisado). **Fonte: FAO *et al.*, 2007.

6 CONCLUSÕES

O óleo de nabo forrageiro apresenta boas características para utilização como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel, evitando, assim, que os óleos vegetais considerados *commodities* da indústria alimentícia, tais como o óleo de soja e girassol, sejam usados para este fim.

O biodiesel de óleo de nabo forrageiro apresentou uma melhor composição química em relação aos óleos de soja e girassol, que são os óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel no Brasil, e uma composição química semelhante ao óleo de canola, que é o óleo vegetal mais utilizado para a produção de biodiesel na Europa.

O processo de transesterificação em metanol supercrítico, apesar de ter apresentado dificuldades em virtude das elevadas condições de temperatura e pressão e ineficiente separação de fases, trouxe bons resultados. Foi possível alcançar taxas de conversão em biodiesel de até 86,3%, na ausência de catalisador, em 75min, sob 430 °C e 15MPa. Porém, a aplicação da zeólita influenciou negativamente o curso da reação de transesterificação, pois a conversão máxima em biodiesel foi de apenas 50,4% essas mesmas condições.

Com relação ao efeito das variáveis na reação de transesterificação em metanol supercrítico, podemos afirmar que o tempo foi a variável que mais beneficiou a reação, gerando um aumento de 11,25% na conversão em biodiesel, quando aumentado de 45 para 75min.

Para a purificação do biodiesel produzido, a cromatografia de adsorção em coluna mostrou-se eficiente, não sendo necessário o procedimento convencional de lavagem do biodiesel com água, o que geralmente acaba contaminando o produto.

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a produção de biodiesel empregando metanol no estado supercrítico é tecnicamente viável, se realizados os devidos ajustes. A principal vantagem deste processo é a simplificação das etapas de produção de biodiesel, quando comparado com o processo convencional. Esta simplificação ocorre em virtude da ausência de catalisador e processos de pré-tratamento do óleo vegetal para neutralização dos ácidos graxos livres e à menor contaminação do combustível com catalisadores, sabão e água.

Outra observação importante foi a diminuição do índice de iodo do biodiesel, o que confere ao combustível maior estabilidade química, diminuição da emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). Além disso, a diminuição do índice de iodo pode trazer vantagens técnicas competitivas devido à possibilidade de adequar o biodiesel brasileiro na rigorosa especificação européia.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a reação de transesterificação com metanol e etanol supercrítico, visando o alcance de rendimentos elevados, sob temperatura e pressão mais amenas, num menor tempo de reação;
- Empregar outros catalisadores heterogêneos no processo, já que a aplicação da zeólita A não trouxe bons resultados;
- Otimizar o processo de separação das fases de biodiesel e glicerina;
- Executar a reação de transesterificação com álcool supercrítico de óleos vegetais com elevados índices de iodo e determinar a redução adequada deste parâmetro;
- Realizar estudo de viabilidade para a aplicação do processo em escala industrial, levando-se em conta aspectos técnicos, econômicos, ambientais e sociais.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP – Disponível em: www.anp.gov.br

ALBUQUERQUE, G.A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). Dissertação de Mestrado pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.

American Oil Chemists' Society; AOCS Official Method Cd 1-25; Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method.

American Oil Chemists' Society; AOCS Official Method Cd 3-25; Saponification Value; Reapproved 1997 • Revised 2003.

American Oil Chemists' Society; AOCS Official Method Cd 3d-63; Acid Value; Formerly Cd 3a-63 • Reapproved 1997 • Revised 2003.

American Oil Chemists' Society; AOCS Recommended Practice Cd 11c-93; Quantitative Separation of Monoglycerides, Diglycerides and Triglycerides by Silica Gel Column Chromatography; Reapproved 1997 • Revised 2003.

American Society for Testing and Materials; ASTM E1252-98; Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis (2002).

ARANDA, P.D. Desafios para o biodiesel no Brasil. Palestra ministrada na *Conferência Biodieselbr*, TECPAR, 2007.

ASSIS, L.M. Extração com fluídos supercríticos (SFE). Documento cedido por email. Contato: livia@utfpr.edu.br, 2007.

ASSIS, L.M. Extração e caracterização de carvão mineral brasileiro com alto teor de inertitas. Tese de Doutorado pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000.

BANCQUART, S.; VANHOVE, C.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts; I. Relationship between activity and basicity. *Applied Catalysis A: General*. V. 218, p. 1-11, 2001.

BAPTISTA, A. Avaliação do potencial de recuperação de níquel (Ni) de catalisadores equilibrados por remediação eletrocinética. Dissertação de Mestrado pelo Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, 2003.

BASHEER, S.; COGAN, U.; NAKAJIMA, M. Esterification kinetics of long-chain fatty acids and fatty alcohols with a surfactant-coated lipase in *n*-hexane. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 75, n. 12, p. 1785-1790, 1998.

BORGES JUNIOR, I.J.; ASSIS, L.M.; ROSSI, L.F.S.; Liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo. In *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, p.1-5.

BRENGARTNER, D.A. Analysis of common fatty acid glycerides by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 173 (1985) 177-183.

BRUNS, R.E.; SCARMINIO, T.S.; BARROS NETO, B.; Planejamento e otimização de experimentos; Série Mauais; Editora da UNICAMP; 1995.

CALEGARI, A.; Plantas para adubação verde de inverno no sudoeste do Paraná. *Boletim Técnico Instituto Agrônômico do Paraná*, n.35, p. 1-36, 1990.

CANAKCI, M; GERPEN, J.V. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. V. 42, p. 1203-1210, 1999.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84 (2005) 347–351.

CARRILHO, E.; TAVARES, M.C.H.; LANÇAS, F.M. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, 509-515, 2001.

CERBIO - Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis/ TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná. Relatório técnico interno de caracterização de óleos vegetais e biodiesel (2007).

CORDEIRO, C.S. Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores de ciclo diesel. Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2003.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* 1995, 95, 559-624.

COSTA NETO, P.R.; NASCIMENTO, M.G.; MAZZUCO, L.M. Biotransformação de óleos e gorduras. *Revista Biotecnologia*, ano III, n. 19, março/abril 2001.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DANTAS, H.J.; CANDEIA, R.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, M.C.D.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Caracterização físico-química e estudo térmico de biodiesel etílico de algodão. *Biodiesel O Novo Combustível do Brasil* (2006), 231-235.

DANTAS, I.; Barreiras técnicas da UE barram biodiesel brasileiro. (2007).

Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/barreiras-tecnicas-ue-barram-biodiesel-brasileiro-12-06-07.htm>

DEGANI, A.L.G.; CASS, Q.B.; VIEIRA, P.C. Cromatografia um breve ensaio. *Química Nova na Escola Cromatografia* n° 7, 1998.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide; *Process Biochemistry* 40 (2006) 3148-3151.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers Manage* 2002;43:2349–56.

Deutsches Institut für Normung e. V.; DIN EN 14103; Fat and oil derivatives - Fatty acid methylesters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methylester contents (2003).

DÖBEREINER, J.; BALDANI, V.L.D. Biocombustíveis – A Utilização de Combustíveis Biológicos ou Bioenergéticos, 2001.

DOMINGOS, A.K. Tecnologias de Produção de Biodiesel. Palestra ministrada na *Conferência biodieselbr*; TECPAR, 2007.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2007. Disponível em www.fao.org/docrep/meeting/005/W3963E/W3963E07.htm

FARIA, W.L.S.; CARVALHO, L.M.; MONTEIRO Jr, N.; VIEIRA, E.C. Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise* (2004).

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.A.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GC Derivation Procedures. *Copyright Regis Technologies*, July 2000.

GERPEN, J.V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. Biodiesel analytical methods. *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/SR-510-36240 (2004). (a)

GERPEN, J.V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. Biodiesel production technology. *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/SR-510-36244 (2004). (b)

GUARIEIRO, L.L.N.; RIBEIRO, N.M.; PINTO, A.C. Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás – IBP* (2005).

HE, H.; Wang, T.; Zhu, S.; Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process; *Fuel* 86 (2007) 442-447.

HEIDEN, R.W. Analytical methodologies for the determination of biodiesel ester purity – Determination of total methyl esters. *Associates / National Biodiesel Board*. NBB 520320-1 (1996).

KARMEE, S.K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology* (2005).

KASTEREN, J.M.N.; NISWORO, A.P.; A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification; *Resources, Conservation and Recycling* (2007).

KIM, H.; KANG, B.; KIM, M.; PARK, Y.M.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* 93–95 (2004) 315–320.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. *Fuel* 80 (2001) 693-698.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical metanol treatment. *Bioresource Technology* 91 (2004) 289-295.

LEITE, A. D. *A Energia do Brasil*. Editora Nova Fronteira, 1997.

LIMA, R.C.P. O biodiesel e a inclusão social. Câmara dos Deputados - Consultoria Legislativa (2004).

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U.L.F. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

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

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83 (2004) 2029–2033.

MEDEIROS, M.F; OLIVEIRA, H.N.; KURKA, P.; MEIRELES, A.; SOUSA, E.B.D. Proposta de um reator para produção de biodiesel em fluídos supercríticos. *Biodiesel O Novo Combustível do Brasil* (2006), 219-222.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* xx (2004) 1–21.

MENEZES, S.M.C.; FARIA, F.R.D.; TEIXEIRA, M.A.G. Metodologias analíticas específicas para biodiesel – Petrobrás/Cenpes/Química. *Seminário Temático de Caracterização e Controle de Qualidade de Biodiesel* (2005).

MIRAGAYA, J.C.G.; Biodiesel: Tendências no mundo e no Brasil; *Informe Agropecuário*, v.26, n.229, p.7-13, 2005.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* 56 (1996) 7-11.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; CASTRO, B.C.S.; CAITANO, M.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. *II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel* (2005).

NREL/SR-580-24089 UC Category 1503; *National Renewable Energy Laboratory*; Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus; SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPONI, H.; 1998.

Official Methods of Analysis of the AOAC Method 969.33; Fatty Acids in Oils and Fats; 17th edn; 2000.

OLIVEIRA, L.B. Biodiesel – Combustível Limpo para o Transporte Sustentável in RIBEIRO S.K. (coord). Transporte sustentável: alternativas para ônibus urbanos. COPPE/UFRJ, 2001.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, 2003.

PERES, T.B.; Noções básicas de cromatografia; *Biológico*, v.64, n.2, p.227-229, jul./dez., 2002.

PIANOVSKI, G. Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2002.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 697 (1995) 461-468.

PRATES, F.; GUIDONI, R. Biodiesel: solução ou problema? *Posto de Combustíveis e Conveniência*, Ano 3, nº 18, p. 30-37, agosto de 2004.

RAMOS, L.P.; In: *Anais do Congresso Brasileiro de Soja*; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; 1999; p. 233.

RITTNER, H.; Sabão: Tecnologia e utilização; São Paulo; H. Rittner, 1995.

SAKA, S; KUSDIANA, D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80 (2001) 225-231.

SANT'ANNA, J.P. Biodiesel alimenta motor da economia. *Revista Química e Derivados*, 414, 2003.

SAPUAN, S.M.; MASJUKI, H.M.; AZLAN, A. The use of palm oil as diesel fuel substitute. *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 1996.

SCHUCHARDT, U.L.F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 2006. Disponível em <http://www.ciagri.usp.br/~simpol/programa.htm>

SCHUCHARDT, U.L.F.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.* V. 9, p. 199-210, 1998.

SENA JR., F.C.; LIMA, S.M.; FERREIRA, C.V.; PIMENTEL, M.F.; STRAGEVITCH, L. Previsão da viscosidade do biodiesel de mamona e suas misturas com ésteres de outras oleaginosas utilizando espectroscopia no infravermelho. *Biodiesel O Novo Combustível do Brasil* (2006), 291-296.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora. 6a ed, 1998.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based Diesel Fuels. *Pergamon – Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quim. Nova*. Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213–223.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91 (2004) 283–287.

ZANELLA, J.; Biodiesel. *Jornal UNESP*, Ano XIX, n° 202, 2005.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL (AOAC 969.33)

- (a) em um balão de vidro de fundo chato de 100mL com boca esmerilhada, foi pesado 0,1g da amostra de óleo de nabo forrageiro;
- (b) adicionou-se 4mL da solução de hidróxido de sódio 0,5M em meio metanólico e homogeneizou-se a mistura;
- (c) foram adicionadas pérolas de vidro e o balão foi conectado no condensador, então o conjunto foi levado à chapa aquecedora;
- (d) manteve-se a mistura em refluxo por 10min;
- (e) o balão foi retirado da chapa aquecedora e adicionou-se 5mL de trifluoreto de boro (BF_3) 20% em meio metanólico;
- (f) o balão foi conectado novamente no condensador e o conjunto foi levado à chapa aquecedora;
- (g) manteve-se a mistura em refluxo por 2min;
- (h) o balão foi retirado da chapa aquecedora e deixado em temperatura ambiente até o resfriamento da mistura;
- (i) foi adicionado 10mL de hexano e 20mL de cloreto de sódio 1%;
- (j) a mistura foi agitada e transferida para uma proveta de 50ml;
- (k) deixou-se a mistura em repouso até a separação de fases, sendo que a fase de interesse é a superior, pois nela se encontram os ésteres metílicos a serem analisados;
- (l) com o auxílio de uma pipeta, a fase superior foi transferida para um frasco, o qual foi devidamente tampado, para posterior análise do seu conteúdo por FTIR e HRGC.

ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100
(RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação (90% vol. recuperados, máx.)	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	4294 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	EN 14104 (8) EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)

Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Resolução ANP nº42 - Notas:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas.
- (2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.
- (5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.
- (9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

ANEXO B - PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO (2006-2007)

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- DAMBISKI, Lorena; LANÇAS, Fernando Mauro; ASSIS, Livia Mari. Síntese de Biodiesel com Álcool Supercrítico e Caracterização Empregando Cromatografia. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2006, Santos-SP;
- DAMBISKI, Lorena; ASSIS, Livia Mari. Produção de Biodiesel com Álcool Supercrítico. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável - ICTR, 2006, São Pedro-SP.

Resumos publicados em anais de congressos

- DAMBISKI, Lorena; ASSIS, Livia Mari. Síntese do Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico e Caracterização Através de Técnicas Cromatográficas. In: II Congresso Internacional de Bioenergia, 2007, Curitiba-PR.

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](#)