

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LOUISE LINS DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS
DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA UTILIZANDO UM CATALISADOR BÁSICO
HOMOGÊNEO.**

FORTALEZA.

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

LOUISE LINS DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS
DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA UTILIZANDO UM CATALISADOR BÁSICO
HOMOGÊNEO.**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

**FORTALEZA.
2008**

S697o Sousa, Louise Lins de
Otimização da produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de mamona utilizando um catalisador básico homogêneo [manuscrito] / Louise Lins de Sousa
111 f. : il. color. ; enc.

Orientador: Fabiano André Narciso Fernandes
Área de concentração : Processos químicos e bioquímicos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

1. Biodiesel 2. Adsorção 3. Zeolito 3ª 4. Óleo de mamona
I. Fernandes, Fabiano André Narciso (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em engenharia Química III. Título

CDD 660

LOUISE LINS DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS
DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA UTILIZANDO UM CATALISADOR BÁSICO
HOMOGÊNEO.**

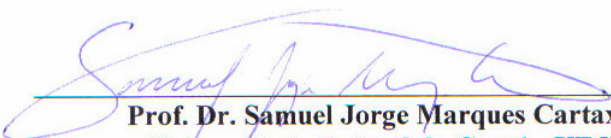
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 29 / 09 / 08

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará - UFC



Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente
Empresa Brasileira de Bioenergia - EBB

Aos meus pais, Bosco e Wilma,
exemplos de vida.

Aos meus irmãos, Demétrius, Denise,
Érika e Lourenzo. E ao meu noivo, Marcos
Bruno. Dedico com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Bosco e Wilma, por terem me dado um ambiente familiar de amor e carinho, por me educarem e por terem me incentivado e ajudado a chegar até aqui. Obrigada pela paciência, pelos conselhos, pelas palavras sábias e pela conduta exemplar. Vocês são meu exemplo de vida. Todas as palavras serão poucas para agradecer tudo o que vocês significam pra mim.

Aos meus irmãos, Demétrius, Denise, Érika e Lourenzo, pelo convívio diário e pela paciência. A Silvinha por cuidar do nosso lar e do meu ambiente de estudo e a Danielle, pelos jantares e pelas conversas descontraídas.

Ao meu amigo, companheiro e noivo, Marcos Bruno, pelas palavras de incentivo, por estar presente em todos os momentos, por me levantar nas horas de fraqueza e me mostrar que todos podemos alcançar qualquer objetivo, basta lutar. Obrigada por fazer parte da minha vida e por me amar incondicionalmente.

A minha segunda família, Edmar, Marli, Jorge, Simone e Marianna, pela companhia nos finais de semana, pelas palavras de incentivo e pelo carinho.

Aos meus GRANDES amigos, Kelly, Izabelly e Edilson por fazerem parte da minha vida, por me ensinarem a ser amiga, por estarem ao meu lado em todas as horas, boas e ruins, por todos os conselhos, pelos abraços, carinhos, sorrisos, lágrimas, simplesmente por tudo!!! Cada um, da sua maneira, me acrescentou algo bom. Os momentos que vivemos durante todos esses anos ficarão guardados e os levarei comigo onde quer que eu vá, porque vocês são pessoas muito especiais.

A todos aqueles que passaram na minha vida durante esse período e de alguma forma compartilharam esse momento comigo.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, pelas dúvidas tiradas, pelas piadas contadas em momentos de descontração, por ter sido um orientador presente nos momentos em que mais precisei. Pela confiança depositada em meu trabalho, obrigada!

As Professoras do Programa da Pós-Graduação Andréa Lopes de Oliveira, pela ajuda nos planejamentos e pelas conversas descontraídas e Luciana Rocha Barros Gonçalves, pela força dada durante os momentos difíceis.

Ao Engenheiro Químico Expedito Jr., pela oportunidade e incentivo para a realização deste trabalho.

Aos profissionais da TECBIO, Rosilene, pelo auxílio durante o desenvolvimento experimental do trabalho e pelas dúvidas esclarecidas, e ao Mário pela construção da coluna de adsorção e pelos outros quebra-galhos.

À Maria, secretária da pós-graduação, pela ajuda.

À CAPES e à TECBIO, pelo suporte financeiro.

“Um dia você aprende que, depois de algum tempo você descobre a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança.

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida”.

(William Shakespeare)

RESUMO

O objetivo desta dissertação foi otimizar o processo de produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de mamona via rota metílica, aplicando técnicas de adsorção para a remoção da água formada durante a reação de produção do catalisador básico homogêneo (hidróxido de potássio + metanol $\rightarrow$ metóxido de potássio + água) e reduzindo a acidez do óleo de mamona. A água, formada junto com o metóxido de potássio, quando em contato com os triglicerídeos do óleo, reage através de uma reação secundária de saponificação, produzindo sabão e reduzindo o rendimento da reação de transesterificação. Foram realizados estudos preliminares de adsorção com o sistema metanol/água para a determinação dos dados de equilíbrio e cinética de adsorção com o zeolito 3A. Realizou-se um planejamento experimental para estudar as variáveis que interferem na formação da água e do metóxido de potássio como: a concentração de KOH e a concentração de adsorvente colocado no meio reacional. Para a resposta quantidade de metilato formado, apenas a variável independente concentração de KOH mostrou-se estatisticamente significativa para um intervalo de confiança de 90 %. Para a resposta quantidade de água presente no meio reacional, apenas a interação entre a concentração de KOH e a concentração de adsorvente, ambos no modelo linear, foram estatisticamente significativos. Realizou-se também estudos de adsorção no catalisador em uma coluna de leito fixo, na qual avaliou-se a influência do tamanho do diâmetro da partícula (3,1 mm; 3,68 mm e 4,38 mm) e da vazão de alimentação (2 e 6 mL/min). A melhor condição dos parâmetros estudados foi para o menor diâmetro da partícula e para a maior vazão de alimentação, pois observou-se uma redução da resistência a transferência de massa ao nível externo da partícula adsorvente. Realizou-se reações de transesterificação em diferentes condições para avaliar o efeito da acidez do óleo de mamona e da remoção de água por adsorção no catalisador. O óleo de mamona tinha uma acidez de 4 mgKOH/g, considerada alta para ser utilizado na reação de transesterificação. Para reduzir esta acidez, realizou-se uma etapa de neutralização deste óleo utilizando o co-produto da reação, fase glicerínica. Obteve-se um bom resultado com a redução da acidez para 0,48 mgKOH/g. Observou-se que a maior conversão em ésteres metílicos foi de 93,79 % para o biodiesel preparado a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona neutralizado e com o catalisador oriundo do processo de adsorção. Observou-se que a adsorção no catalisador apresenta uma melhora de 12 % nos resultados de conversão e ésteres metílicos.

Palavras-Chaves: Biodiesel; água; óleo de mamona; adsorção; zeolito 3A.

ABSTRACT

This dissertation aimed to optimize the transesterification reaction for biodiesel production using castor oil, methanol and a basic homogeneous catalyst. Adsorption was applied to remove the water formed during the reaction catalyst production (sodium hydroxide + methanol $\rightarrow$ methoxide potassium + water), because water deactivates the catalyst and shifts the equilibrium towards the hydrolysis reaction, forming soap. The thermodynamic and kinetic study of liquid phase adsorption of methanol-water mixtures was carried out using zeolite 3A as adsorbent. An experimental design was carried out for the reaction for catalyst production. The variables concentration of KOH and adsorbent concentration in the reaction were investigated. The concentration of KOH was the most statistically significant response on the amount of methoxide formed during the production of the catalyst (within a 90% level of confidence). For the amount of water present in the reaction, just the interaction between the concentration of KOH and the adsorbent concentration, both in the linear term, were statistically significant. Tests for catalyst production in a porous bed were carried out. The studied factors were average particle size (3,1 mm; 3,68 mm and 4,38 mm) and flow rate (2 and to 6 mL/min). The best condition was the smallest diameter of the particle and the highest flow rate, because there was a reduction of resistance on mass transfer at the particle sorbent. The transesterification reaction was carried out in different conditions to evaluate the effect of the acidity of the castor oil and the effect of the removal of water by adsorption during the production of the catalyst. The castor oil presented an acidity of 4 mgKOH/g which can be considered high to be used in the transesterification reaction. To reduce the acidity, a neutralization step of oil using the co-product of the reaction (glycerin). The neutralization step with glycerin was able to reduce the acidity to 0,48 mgKOH / g. It was observed that the conversion into methyl esters was as high as 93,79 % for biodiesel prepared from the transesterification reaction of the castor oil neutralized with the catalyst produced using the adsorption process. It was observed that the use of adsorption of water in producing catalyst presented an improvement by 12% in the conversion of oil into methyl esters.

Keywords: Biodiesel, water, castor oil, adsorption, zeolite 3A.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Produção de biodiesel no Ceará (Fonte: ANP, 2008).....	25
FIGURA 2.2 Planta da <i>Ricinus communis</i> (mamona).....	28
FIGURA 2.3 Ácido ricinoléico.....	29
FIGURA 2.4 Reação de transesterificação.....	32
FIGURA 2.5 Mecanismo da reação de transesterificação.....	33
FIGURA 2.6 Reação de formação do catalisador básico homogêneo.....	34
FIGURA 2.7 Mecanismo da reação de saponificação.....	35
FIGURA 2.8 Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio.....	37
FIGURA 2.9 Diagrama das isotermas.....	43
FIGURA 2.10 Curva de ruptura.....	47
FIGURA 3.1 Óleo de mamona neutralizado com fase glicerina	61
FIGURA 3.2 Esquema do aparato experimental para os estudos de adsorção em leito fixo.....	67
FIGURA 4.1 Distribuição granulométrica retida para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.....	71
FIGURA 4.2 Parâmetros físicos do zeolito 3 A.....	73
FIGURA 4.3 Percentual de remoção de água ao longo do tempo de contato dsorvente.....	75
FIGURA 4.4 Curvas cinéticas de adsorção para remoção de água em batelada variando a concentração de adsorvente (30, 40 e 50 % m/m).....	76
FIGURA 4.5 Isotermas de adsorção de água em zeolito 3A com regressão linear segundo Henry.....	78
FIGURA 4.6 Gráfico de $\ln K$ versus $1000/T$ para os dados de equilíbrio.....	79
FIGURA 4.7 Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores observados experimentalmente para a resposta quantidade de metilato de potássio formado durante a reação.....	84
FIGURA 4.8 Superfície de resposta para a quantidade de metilato formado na reação.....	85
FIGURA 4.9 Cromatograma obtido por cromatografia gasosa (CG/MS) para o óleo de mamona.....	88

FIGURA 4.10 Reação de transesterificação em diferentes condições usando 1 % de catalisador no meio reacional.....	95
FIGURA 4.11 Influência do diâmetro da partícula na adsorção de água da solução catalítica utilizada na reação de transesterificação (curvas de ruptura).....	97
FIGURA 4.12 Curvas de ruptura para a influência de diferentes vazões de alimentação..	99

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Matérias-primas usadas na produção de biodiesel.....	26
TABELA 2.2 Composição de ácidos graxos em óleos vegetais.....	27
TABELA 2.3 Composição em ácidos graxos do óleo de mamona.....	30
TABELA 3.1 Fatores e níveis do planejamento fatorial 3^k	55
TABELA 3.2 Matriz do planejamento fatorial a três níveis e duas variáveis para a reação de formação do catalisador básico homogêneo com adsorção da água formada no processo.....	56
TABELA 3.3 Parâmetros do Cromatógrafo para identificação do óleo de mamona.....	60
TABELA 3.4 Parâmetros estudados na reação de transesterificação.....	64
TABELA 3.5 Condição de operação para a coluna.....	69
TABELA 4.1 Massa média das partículas adsorventes.....	72
TABELA 4.2 Parâmetros físicos do zeolito 3A.....	72
TABELA 4.3 Percentual de remoção de água em sistema batelada.....	74
TABELA 4.4 Valores de difusividade obtidos pelo modelo proposto por Crank.....	77
TABELA 4.5 Parâmetros do modelo de Henry.....	79
TABELA 4.6 Resultados do planejamento fatorial 3^2 para a quantidade de água presente no meio reacional e para quantidade de metilato formado.....	80
TABELA 4.7 Efeitos estimados para a quantidade de metilato formado.....	82
TABELA 4.8 Análise da variância (ANOVA) para a resposta quantidade de metilato de potássio formado durante a reação.....	83
TABELA 4.9 Efeitos estimados para a quantidade de água presente no meio reacional...	86
TABELA 4.10 Análise da variância (ANOVA) para a resposta quantidade de água no meio reacional.....	87
TABELA 4.11 Parâmetros físico-químicos do óleo de mamona.....	87
TABELA 4.12 Composição em ácidos graxos do óleo de mamona determinada por CG/MS ANOVA para a reação de esterificação com adsorção da água formada no processo.....	89
TABELA 4.13 Resultados de conversão para as análises de glicerina e de CCD.....	89
TABELA 4.14 Resultados de conversão em ésteres metílicos para as condições de reação estudadas.....	90

TABELA 4.15 Efeito da neutralização do óleo de mamona.....	91
TABELA 4.16 Glicerina livre e combinada para o óleo de mamona <i>in natura</i> e neutralizado.....	92
TABELA 4.17 Efeito do índice de acidez (I.A) do óleo de mamona.....	93
TABELA 4.18 Influência da remoção de água do catalisador.....	94
TABELA 4.19 Propriedades físicas do leite fixo.....	96

SÍMBOLOS GREGOS

ε_p	Porosidade das partículas
ε_L	Porosidade do leito
ρ_R	Densidade real (g/cm ³)
ρ_{ap}	Densidade aparente (g/cm ³)
ρ_a	Densidade água (g/cm ³)
ρ_E	Densidade de empacotamento do leito (g/cm ³)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Revisão Bibliográfica.....	22
2.1. Biodiesel no mundo.....	23
2.2. Matérias-primas.....	26
2.3. Rotas de produção.....	31
2.4. Tipos de catalisadores.....	34
2.5. O Processo de adsorção.....	38
2.6. Adsorventes.....	41
2.7. Equilíbrio de adsorção.....	43
2.7.1. Isotermas de Henry.....	44
2.7.2. Isoterma de Langmuir.....	45
2.7.3. Isoterma de Freundlich.....	45
2.8. Adsorção em leito fixo.....	46
3. Materiais e Métodos.....	48
3.1. Caracterização e preparação do adsorvente.....	48
3.1.1. Caracterização físico-química.....	48
3.1.2. Tratamento térmico do adsorvente.....	50
3.2. Estudos preliminares de adsorção.....	51
3.2.1. Cinética de adsorção.....	51
3.2.2. Equilíbrio de adsorção.....	52
3.2.3. Modelagem dos dados de cinética de adsorção.....	53
3.3. Estudo do catalisador básico homogêneo em sistema batelada.....	54
3.3.1. Planejamento experimental.....	55
3.3.2. Análises químicas.....	56
<i>Teor de água (método Karl Fischer).....</i>	<i>57</i>
<i>Alcalinidade Livre e combinada.....</i>	<i>57</i>
3.4. Caracterização e preparação do óleo de mamona.....	58
3.4.1. Caracterização físico-química do óleo de mamona.....	59
3.4.2. Tratamento do óleo de mamona.....	60
3.4.3. Análises químicas.....	61

<i>Índice de acidez</i>	61
<i>Índice de iodo</i>	62
<i>Índice de saponificação</i>	63
3.5. Reação de transesterificação do óleo de mamona	63
3.5.1. Análises químicas.....	66
<i>Glicerina livre e combinada</i>	66
3.6. Ensaio em coluna de leito poroso	67
3.6.1. Empacotamento do leito.....	68
3.6.2. Caracterização do leito.....	68
<i>Densidade de empacotamento</i>	68
<i>Porosidade do leito</i>	69
3.6.3. Desenvolvimento experimental.....	69
4. Resultados e Discussão	71
4.1. Caracterização e preparação do adsorvente	71
4.1.1. Caracterização físico-química.....	71
4.2. Estudos preliminares de adsorção	74
4.2.1. Cinética de adsorção.....	74
4.2.2. Equilíbrio de adsorção.....	77
4.3. Estudo do catalisador básico homogêneo	80
4.3.1. Planejamento experimental.....	80
4.3.1.1. <i>Quantidade de metilato formado na reação</i>	81
4.3.1.2. <i>Água presente no meio reacional</i>	85
4.4. Caracterização e preparação do óleo de mamona	87
4.4.1. Caracterização físico-química do óleo de mamona.....	87
4.5. Reação de transesterificação	89
4.5.1. Influência da neutralização do óleo.....	91
4.5.2. Influência do índice de acidez.....	93
4.5.3. Influência da remoção de água do catalisador.....	93
4.6. Ensaio em coluna de leito poroso	95
4.6.1. Caracterização do leito fixo.....	95
4.6.2. Influência do tamanho da partícula.....	96
4.6.3. Influência da vazão.....	98
5. Conclusões	101

5.1. Próximas etapas.....	103
6. Referências Bibliográficas.....	104
7. Anexos.....	110

1. INTRODUÇÃO

Durante a Revolução Industrial, o petróleo foi a principal fonte de energia devido a sua elevada densidade energética (duas vezes a do melhor carvão mineral), por ser líquido e assim muito mais fácil de ser transportado. Desse modo, o petróleo tornou-se a fonte de todos os combustíveis líquidos e matéria-prima de grande parte dos produtos modernos. Esse período ficou conhecido como a Era do Petróleo (Parente, 2003). Contudo, o petróleo é uma fonte limitada de energia. Estudos revelam que por volta dos anos de 2030 ocorrerá uma acentuada escassez do petróleo causando também o seu encarecimento (Faccio, 2004).

Nos últimos anos, o consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem gerado um impacto significativo ao meio ambiente. Outro fator importante a ser citado, devido ao uso do petróleo, é o elevado custo com importação destes insumos. Então, a busca por fontes de energia que tenham um menor impacto ambiental e que sejam originadas de fontes renováveis, tornou-se o foco principal das pesquisas científicas mundiais.

O primeiro uso de óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna foi proposto por Rudolf Diesel em 1900 (Pousa, 2007). Porém, nesta época, o petróleo ainda era uma fonte de energia de baixo custo e facilmente disponível e a proposta de Rudolf não foi aplicada. Só em 1930 e 1940, os óleos vegetais foram utilizados como combustível em situações de emergência (Ma e Hanna, 1999).

No Brasil, a primeira tentativa do uso de óleos e gorduras como combustível foi durante a década de 40. Desde então, diversas pesquisas estão sendo realizadas sobre o uso de diferentes tipos de óleos vegetais para produzir combustíveis alternativos, como óleo de babaçu, coco, soja, girassol, algodão, canola, andiroba, mamona e outros. Segundo Albuquerque (2006) o uso direto de óleo vegetais nos motores a diesel é problemático, devido à elevada viscosidade do óleo, gerado pela sua alta massa molar. Com isso, a sua combustão direta pode causar carbonização na cabeça do injetor, apresentar resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluir o óleo do cárter, contaminar o óleo lubrificante e outros. Com

o intuito de diminuir a massa molar do óleo e possibilitar a sua utilização como combustível, aplica-se o processo de transesterificação (Boocock et al., 1996).

O uso em larga escala de óleos vegetais e gorduras animais para a produção do biodiesel, através do processo citado acima, foi proposto na década de 80 pelo professor da Universidade Federal do Ceará Expedito José de Sá Parente, o qual deteve a primeira patente do processo no Brasil.

Alguns processos podem ser utilizados para produzir biodiesel, como a pirólise, esterificação, transesterificação, sendo este último o mais estudado e aplicado industrialmente.

A utilização do biodiesel tem algumas vantagens ambientais, econômicas e sociais, como:

- Ambientais: redução da emissão de gases poluentes, em 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio (Mothé et al., 2005).

Quando comparado ao diesel, o biodiesel reduz em 78,45% a emissão de CO₂, pois essa liberação ocorre através de um ciclo fechado de carbono, no qual o CO₂ é utilizado durante a etapa de fotossíntese dos vegetais e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (Holanda, 2004). O CO₂ é o principal agente agravante do aquecimento global, gerado pelo efeito estufa.

- Sociais: geração de emprego e renda.
- Econômicos: redução da importação do petróleo e diesel refinado.

O biodiesel pode ser definido como um mono-álquil éster de cadeia longa de ácidos graxos, sendo este renovável, biodegradável, não-tóxico, menos poluente e com características químicas muito similares ao diesel do petróleo. É produzido a partir de óleos vegetais ou residuais ou gorduras animais, através da reação química de transesterificação, a qual consiste da reação de triglicerídeos (componentes dos óleos e gorduras) com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, butanol ou propanol) na presença de um catalisador, sendo este básico, ácido ou enzimático (Fukuda et al., 2001; Marchetti et al., 2007).

Neste trabalho, foi empregado o catalisador básico homogêneo KOH, tendo como fonte de triglicerídeos o óleo de mamona e como agente transesterificante o metanol.

A escolha da mamona como fonte de triglicerídeos, justifica-se por além dela estar entre as oleaginosas que apresentam um alto teor de óleo na semente, ela adapta-se perfeitamente ao clima semi-árido do nordeste, sendo assim de fácil cultivo. Algumas oleaginosas destacam-se nesse aspecto como a soja, girassol, amendoim, babaçu, canola, mamona, milho e algodão (Albuquerque, 2006).

Já em relação ao álcool, o metanol e o etanol são os mais utilizados, em especial o metanol, devido ao seu baixo custo e às suas vantagens químicas e físicas (cadeia curta e polar). Contudo, a produção pela rota etílica está sendo bastante incentivada, pois, além de ser fonte de matéria prima renovável (cana de açúcar), o Brasil é auto suficiente na produção de álcool a partir desta matéria. Atualmente, há um incentivo para que as usinas de biodiesel sejam construídas próximas as unidades de produção de etanol para que o custo com transporte possa ser reduzido.

A escolha do tipo de catalisador usado é uma etapa importante no processo de produção de biodiesel e depende das características da matéria-prima. Se o glicerídeo contiver grande quantidade de ácidos graxos livres e água, é recomendável a utilização de um catalisador ácido. Caso contrário, o catalisador básico deve ser empregado (Freedamn et al., 1986; Nouredini et al., 1997).

Os catalisadores básicos apresentam vantagens em relação ao catalisador ácido e enzimático, pois torna o processo mais rápido, as condições de reação necessárias são moderadas e tem um baixo custo (Vicente et al., 2004). Porém, também apresenta desvantagens, como a formação de água durante a reação de formação do catalisador, o que favorece a reação paralela de saponificação durante a transesterificação, e o uso de uma matéria-prima com um índice de acidez menor do que 1%, pois um valor acima deste requer mais base pra neutralizar os ácidos graxos livres o que também favorece a reação de saponificação.

A reação de saponificação é um fator preocupante encontrado nos processos industriais de produção de biodiesel, pois essa reação consome catalisador e diminui a sua

eficiência durante a reação de transesterificação, diminuindo o rendimento e a conversão em ésteres metílicos ou etílicos.

Em face deste panorama, o processo de adsorção para a retirada de água durante a reação de formação do catalisador apresenta-se como uma alternativa importante e vantajosa para reduzir o efeito da reação de saponificação. Principalmente porque o uso de adsorventes comerciais baratos torna o processo possível em termos econômicos.

Segundo Melo (2007) um dos adsorventes mais conhecidos e aplicado no processo de adsorção é o carvão ativado. Porém, os zeólitos também são bastante utilizados devido a sua capacidade de troca iônica e por atuar como peneira molecular, ou seja, adsorve partículas pela relação direta entre o diâmetro do poro e da partícula a ser adsorvida.

O processo de adsorção pode ser realizado em bateladas com agitação ou em sistemas contínuos em leitos porosos. Já é muito aplicado nas indústrias têxteis para remoção de corante. Contudo, a utilização deste processo para retirar a água formada na reação de formação do catalisador básico homogêneo é uma metodologia nova e que nunca foi aplicada e, por isso, apresenta relevância científica e tecnológica, pois nenhum estudo relacionado a esta aplicação foi descrito na literatura que aborda este assunto.

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é retirar a água formada durante a reação de formação do catalisador básico homogêneo com o emprego da adsorção, de forma a evitar a reação paralela de saponificação durante a reação de transesterificação, otimizando a ação deste catalisador para produção de biodiesel. E avaliar o efeito da acidez da matéria-prima oleaginosa na produção de biodiesel.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterização e preparação do adsorvente;
- Caracterização e preparação do óleo de mamona;
- Obtenção de dados de equilíbrio e cinética de adsorção em sistema batelada;
- Realizar estudos de adsorção de água no processo de preparação do catalisador em sistema em batelada;
- Aplicar o catalisador oriundo do processo de adsorção na reação de transesterificação;
- Estudar a influência do índice de acidez e a etapa de tratamento do óleo de mamona na conversão final de ésteres metílicos;
- Projetar e caracterizar uma coluna de leito fixo para os estudos de adsorção;
- Realizar estudos de adsorção de água na reação de formação do catalisador básico homogêneo em coluna de leito fixo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente preocupação com o meio ambiente, a diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo e o aumento do preço do petróleo, despertou um interesse na exploração dos óleos vegetais e na produção de combustíveis alternativos. Porém, algumas dificuldades foram encontradas na utilização direta desses óleos devido à alta viscosidade, ao baixo poder de ignição e baixa volatilidade (Costa et al., 2000). Essas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol. Contudo, os óleos vegetais têm sido bastante empregados na produção de biodiesel (Costa Neto et al., 2005).

Existem duas grandes motivações para o desenvolvimento do biodiesel (Vecchio, 2005):

- Preocupação ambiental/ecológica: Através da redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE), principalmente os emitidos pelo transporte coletivo nos grandes centros urbanos;
- Posicionamento estratégico/econômico: Com a redução da dependência do petróleo através do uso de fontes renováveis de energia, baseada em novas tecnologias.

Ainda segundo as idéias apresentadas por Vecchio (2005), a produção de biodiesel ocasionará grandes ganhos econômicos e sociais, que podem ser listados de forma generalizada:

- Fortalecimento do Agronegócio;
- Desenvolvimento regional sustentado;
- Geração de emprego e renda (diretos e indiretos), inclusive no campo;

- Redução do acúmulo de CO₂ na atmosfera, reduzindo efeito estufa (1 t biodiesel equivale a uma redução de 2,5 t CO₂);
- Redução de gastos com importação de petróleo destinados à produção de diesel (US\$ 2,4 bilhões em 2004);
- Redução da dependência do diesel importado (US\$ 830 milhões em 2004);
- Substituição de combustível fóssil por renovável.

2.1. Biodiesel no mundo

A Europa foi o primeiro continente a industrializar biodiesel e foi o principal produtor e consumidor de biodiesel na década de 90 (cadernos de altos estudos, biodiesel e inclusão social).

Segundo o site biodieselbr, “A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado”.

Atualmente, diversos países já produzem biodiesel comercialmente como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália, o que estimula o desenvolvimento em escala industrial. Porém, o maior produtor e consumidor é a Alemanha, com capacidade de 1 milhão de toneladas por ano, sendo responsável por 42% da produção mundial. Em segundo lugar vem a França, com capacidade de 460 mil toneladas por ano. Nos Estados Unidos a produção é estimada em torno de 280 milhões de litros por ano.

No Brasil, a utilização de biodiesel como um combustível alternativo para substituir o diesel, foi impulsionada pela crise internacional do petróleo na década de 70 e 90, pela crescente preocupação com a depreciação das fontes não-renováveis e pela consciência ambiental.

Como fruto desse novo contexto mundial, o Brasil lançou o Programa Nacional do Álcool. O principal objetivo desse programa era garantir o abastecimento de combustível para o país, substituir a gasolina por um combustível renovável e incentivar o desenvolvimento tecnológico da indústria da cana-de-açúcar e do álcool (Pousa et al., 2007). Segundo o coordenador do programa Agricultura e Meio Ambiente da WWF Brasil, Luiz Fernando Laranja, o Brasil possui a vanguarda na produção do etanol, através da cana-de-açúcar, produzindo cerca de 18 bilhões de litros do combustível, só sendo superado pelos EUA, cuja principal matéria-prima é o milho.

Porém, apenas no século 21 foi que o governo federal implementou o programa chamado PROBIODIESEL, o qual considera a etanolise e metanolise de óleos vegetais como uma rota de produção para o combustível substituto ao diesel do petróleo. Tendo como principal objetivo promover o desenvolvimento social e tecnológico nas áreas mais economicamente subdesenvolvidas (Pousa et al., 2007).

Em 14/9/2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, abrindo a possibilidade do uso do biodiesel fora do campo de pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala. Posteriormente, em 13/1/2005, a lei Nº 11.097 regularizou a introdução do mesmo no território brasileiro, estipulando a meta de 5% de adição do produto ao óleo diesel em um prazo máximo de 8 anos. Conseqüentemente, grandes investimentos estão sendo realizados nessa área, principalmente nas regiões Norte e Nordeste, como por exemplo o de US\$ 381 milhões oriundos da Petrobrás para investir no biodiesel até 2010. Somados aos aportes dos parceiros, os projetos poderão chegar a US\$ 1 bilhão. Segundo o coordenador da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel, Rodrigo Rodrigues, a adição obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel começou no dia 1º de janeiro de 2008 (www.rbb.ba.gov.br). A Figura 2.1 apresenta como está a produção de biodiesel no Ceará nos últimos 3 anos.

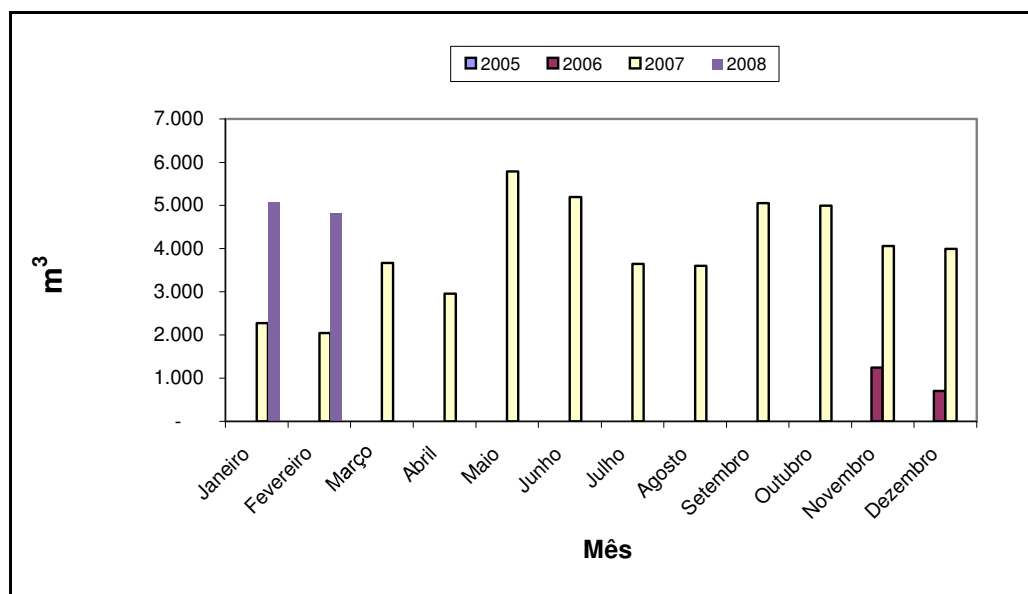


Figura 2.1 Produção de biodiesel no Ceará (Fonte: ANP, 2008).

O decreto 255 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP, forneceu as especificações preliminares do Biodiesel B100. Estas características são determinadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e pela American Society for Testing and Materials – ASTM.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP regularizou a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação e esterificação, e definiu o biodiesel como “*Biocombustível derivado de biomassa renovável para o uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia, que pode substituir total ou parcialmente o combustível fóssil*”. Quimicamente pode ser definido como combustível alternativo constituído de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais.

Um combustível para substituir o diesel tem que apresentar viabilidade técnica através da análise de alguns fatores que influenciam o bom funcionamento do motor, propriedades físicas semelhantes ao diesel e propriedades químicas superiores ao do atual combustível. Os ésteres (metílico e etílico) apresentam propriedades físicas e químicas

semelhantes e essas características são independentes da matéria-prima utilizada, do processo químico de produção e do tipo de álcool empregado (metanol ou etanol) (Fukuda et al., 2001).

2.2. Matérias primas

As principais matérias-primas utilizadas no processo de produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais (Bouaid, 2007), conforme mostra a Tabela 2.1. Os óleos vegetais são constituídos basicamente de triacilglicerídeos, que são tri ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol. Portanto, podem ser fontes de óleos as sementes de girassol, de colza, canola, maracujá, amêndoa do coco de dendê, do coco de babaçu, coco de praia, baga da mamona, caroço de algodão e de oiticica, entre muitos outros vegetais (www.biodieselbr.com).

Tabela 2.1 Matérias-primas usadas na produção de biodiesel (jan.2007 a fev.2008).

Matérias-primas	Participação (%)
Óleo de soja	70
Sebo bovino	10
Óleo de palma/dendê	1
Óleo de algodão	0,33
Óleo de amendoim	0,08
Óleo de mamona	0,03
Óleo de nabo-forrageiro	0,03
Gordura de porco	0,01
Outros	18,5

Fonte: Revista Época, 16 de junho/2008.

Os ácidos graxos constituintes dos triacilglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono. Entretanto, outros ácidos graxos com menor ou maior

número de átomos de carbono ou ainda contendo a função álcool também podem ser encontrados em vários óleos e gorduras (Rinaldi et al., 2007).

Pode-se afirmar que os monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode ser utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Composição de ácidos graxos em óleos vegetais.

Fonte	Nº de Iodo	Principais Ácidos Graxos (%)						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38 – 46	-	2	29	24,5	44,5	-	-
Banha suína	46 – 70	-	-	24,6	15	50,4	10	-
Côco	08 – 10	45	20	5	3	6	-	-
Oliva	79 – 88	-	-	14,6	-	75,4	10	-
Amendoim	83 - 100	-	-	8,5	6	51,6	26	-
Algodão	108 - 110	-	-	23,4	-	31,6	45	-
Milho	111 - 130	-	-	6	2	44	48	-
Soja	137 - 143	-	-	11	2	20	64	3

Fonte: Kucek, 2004.

A escolha dos óleos vegetais como principal matéria-prima para produção de biodiesel ocorre devido às várias vantagens que estes apresentam para uso como combustível como, elevado poder calorífico, ausência de enxofre, além de ser de origem renovável.

As gorduras animais também se enquadram na classe de matéria-prima, pois possuem composição semelhante aos óleos vegetais, diferenciando apenas pelo tipo e distribuição dos ácidos graxos ligados ao glicerol. Entre estes, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco.

Segundo Faccio (2006), entre as matérias-primas nacionais que mais apresentam interesse para produção de produtos de alto valor agregado estão a soja e a mamona. Porém, a mamona tem grande importância para a região nordeste do Brasil.

Cientificamente a mamona é conhecida como *Ricinus communis* da família da Euphorbiace (Figura 2.2). O óleo pode ser obtido por extração ou prensagem da semente da planta (Ogunniyi, 2005). Além do óleo, obtém-se um subproduto que é a torta, rica em nitrogênio, fósforo e potássio, que pode ser utilizada na adubação de solos.



Figura 2.2 *Ricinus communis* (mamona).

A comercialização da mamona pode ser feita tanto na forma bruta que tem pouco valor agregado (mamona em baga), quanto em formas intermediárias (óleo bruto ou refinado) ou através da exploração de seus derivados de alto valor agregado (ácido graxo destilado de óleo de mamona desidratado, óleo de mamona hidrogenado, óleo de mamona sulfuricinado, ácido 12-hidróxido esteárico e outros), com usos diferenciados como poliuretanos, resinas plásticas, etc. (Santos e Kouri, 2006)

Segundo Pires et al (2006), um diferencial da mamona em relação a soja, girassol, amendoim e outras oleaginosas, é que ela não pode ser destinada à alimentação humana, e isso, sob o ponto de vista social, não ocasionaria concorrência com tal mercado.

O óleo de mamona apresenta características peculiares na sua molécula que lhe fazem o único óleo vegetal naturalmente hidroxilado. Além de ter uma boa vida de prateleira, é também matéria prima de aplicações únicas na indústria química, como na indústria de cosméticos, na indústria automotiva, como componente de polímeros ou como lubrificante para motores de alta rotação e carburante de motores a diesel e como fluido hidráulico em aeronaves.

É composto predominantemente por um único ácido graxo, 90% de ácido ricinoléico (Ogunniyi, 2005), o qual lhe confere as propriedades químicas atípicas (Tabela 2.3). A mamona constitui-se quimicamente de pontos funcionais: um grupo carboxílico, o qual promove uma melhor esterificação, um ponto simples de insaturação, o qual pode ser alterado por hidrogenação, epoxidação ou vulcanização e um grupo hidroxila, o qual adiciona uma estabilidade extra ao óleo e também pode ser removido por desidratação para aumentar a insaturação. A estrutura molecular do ácido ricinoléico pode ser observado na Figura 2.3.

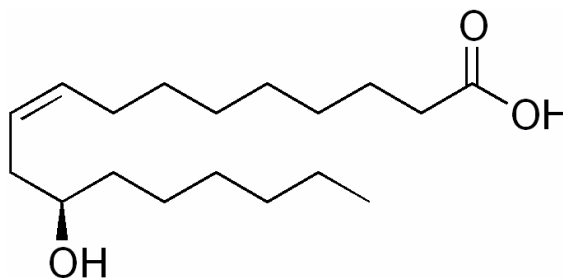


Figura 2.3 Ácido ricinoléico.

Tabela 2.3 Composição em ácidos graxos do óleo de mamona.

Ácidos Graxos	Composição (%)
Ácido ricinoléico	90,2
Ácido linoléico	4,4
Ácido oléico	2,8
Ácido esteárico	0,9
Ácido palmítico	0,7
Ácido dihidroxiesteárico	0,5
Ácido licosanóico	0,3
Ácido linolênico	0,2

O grande interesse no uso dessa oleaginosa para produzir biodiesel no Brasil está nas suas condições de cultivo, pois se adapta facilmente às regiões semi-áridas (no qual o Ceará se qualifica) por ser uma lavoura sequeira, ou seja, sobrevive sem irrigação. Outro fator importante baseia-se em questões sociais, pois nas zonas rurais mais de 2 milhões de famílias convivem com as secas. Além disso, a cultura de mamona apresenta um papel importantíssimo, pois é uma geradora de empregos e de matéria-prima para diversos usos.

Segundo o site www.biodieselbr.com, até 2002 a Índia, China e Brasil eram os três principais países produtores de mamona em baga, em área e produção. Em 2001, estes países foram responsáveis por 89% da área e 94% da produção mundial de mamona. Hoje os maiores produtores são a Índia, a China, o Paquistão, a Tailândia e o Brasil com o 5º lugar. A Alemanha e Tailândia são os principais países importadores de mamona em baga, tendo sido responsáveis, em 2000, por 91% das importações mundiais de mamona em baga.

Em termos mundiais, os três maiores produtores de óleo de mamona são a Índia, a China e o Brasil, que participaram, em 2001, com 92% da produção mundial. Os três maiores importadores mundiais de óleo de mamona são a França, os Estados Unidos e a China. O Brasil aparece como segundo maior exportador mundial, mas a uma grande distância da Índia que, em 2001, participou com 85% das exportações mundiais.

2.3. Rotas de produção

O processo mais conhecido e utilizado industrialmente no processo de produção de biodiesel é a transesterificação. Porém, existem diversos outros que também podem ser utilizados, embora sejam pouco aplicados, como por microemulsões, por craqueamento térmico e por esterificação (Ma e Hanna, 1999). O principal objetivo desses processos é reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais, de forma a viabilizar a sua utilização direta nos motores a diesel.

Os dois processos mais utilizados são a transesterificação e a esterificação, embora o craqueamento também tenha sido bastante estudado no início das pesquisas. No processo de craqueamento ou pirólise de óleos vegetais, é possível obter uma mistura de compostos da classe dos hidrocarbonetos, similares aos encontrados no petróleo, e, também, compostos oxigenados. Contudo a reação requer uma elevada temperatura para que a quebra das moléculas possa ocorrer.

A reação de esterificação de um ácido graxo ocorre em meio ácido com um álcool inferior, gerando um éster monoalquílico semelhante ao da reação de transesterificação. Esta rota é empregada para reduzir a acidez livre do lipídeo antes dele entrar no processo ou para recuperar o ácido graxo formado durante a transesterificação. Além de ser mais lenta, necessita de uma maior temperatura de reação.

De acordo com Geris et al. (2007), a transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, na qual um éster é transformado em outro através da troca do radical alcooxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (Figura 2.4). Esta reação é reversível e ocorre na presença de um catalisador (ácido, base ou enzima) que acelera e aumenta consideravelmente a conversão.

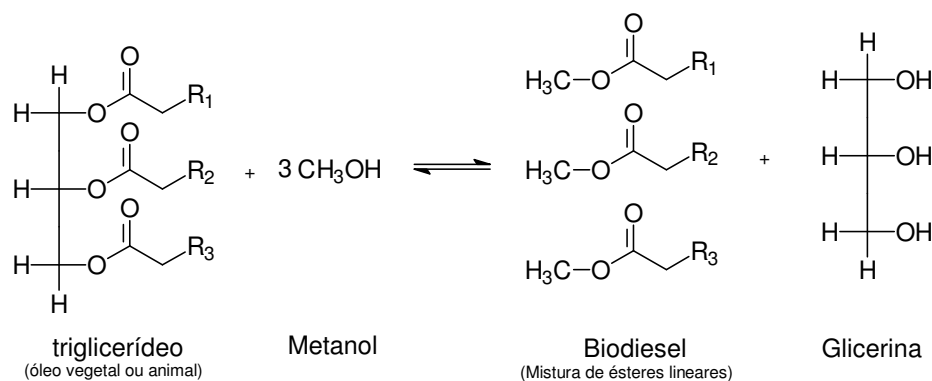


Figura 2.4 Reação de Transesterificação.

A reação de transesterificação, também conhecida como álcoolise, ocorre entre um óleo vegetal ou gordura animal com monoálcoois, etanol ou metanol, através da quebra da molécula dos triacilglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes. Esta reação tem como co-produto a glicerina. Os ésteres gerados por essa reação apresentam peso molecular próximo ao diesel.

Como se pode observar na Figura 2.4, são necessários 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeos para que a reação ocorra. Contudo, na prática utiliza-se um excesso de 100% de álcool de modo a deslocar a reação para o lado da formação dos produtos, aumentando o rendimento da reação.

Essa reação acontece em três etapas, as quais têm como intermediários os diglicerídeos e monoglicerídeos. A Figura 2.5 apresenta o mecanismo da reação de transesterificação.

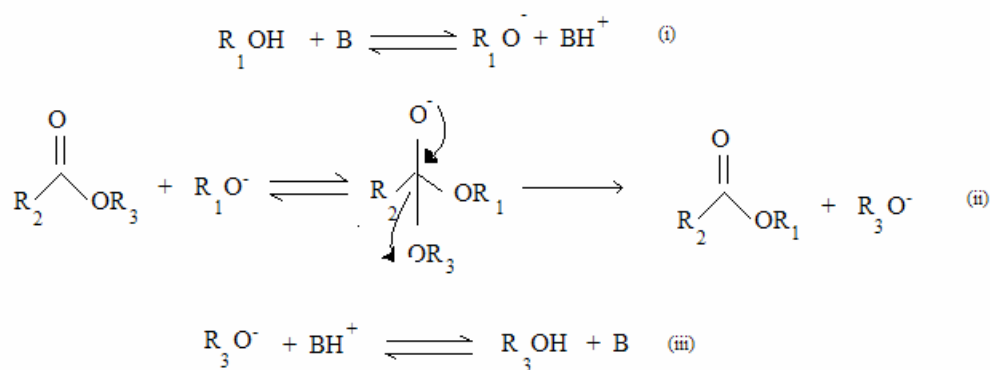


Figura 2.5 Mecanismo da reação de transesterificação.

Observa-se na Figura 2.5, que o mecanismo da reação inicia-se com a formação do anion alcooxido, ou seja, o catalisador (i). O anion ataca a carbonila do triglicerídeo que doa um par de elétrons para o oxigênio ligado a parte glicerídica da molécula, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (ii). A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion glicerídico, 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.

Vários autores citam que diversos fatores importantes interferem nesta reação, como o tipo de catalisador, o tipo de álcool, temperatura de reação, razão molar entre o álcool e o óleo, agitação da mistura, quantidade de catalisador e quantidade de ácidos graxos livres (Ghadge et al., 2006; Stamenković et al., 2007; Alamu et al., 2007; Nouredini e Zhu, 1997). Em relação ao tipo de álcool, é importante ressaltar que apenas os álcoois simples de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação. Entretanto, o metanol é o mais utilizado, pois apresenta um custo mais baixo que o etanol anidro e possui vantagens químicas e físicas (cadeia curta e polar) quando comparado ao etanol, o que o faz reagir mais rapidamente com os triacilglicerídeos dos óleos vegetais (Zhang et al, 2003).

Porém, existe um interesse na produção de biodiesel por rota etflica, pois o etanol é mais ambientalmente correto por ser obtido a partir de fontes renováveis. Contudo, a utilização do etanol requer uma matéria-prima isenta de água, caso contrário a separação entre biodiesel e a glicerina se torna mais difícil.

2.4. Tipos de Catalisadores

Os catalisadores utilizados podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos. Os mais empregados são os catalisadores básicos, pois aumentam a taxa de reação e as condições de reação são moderadas (Zhang et al., 2003; Ma e Hanna, 1999; Ogunniyi, 2005).

Os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. São geralmente indicados quando a matéria-prima apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos livres e água. O processo com esse tipo de catalisador é mais lento e requer elevadas temperaturas de reação.

Quando a matéria-prima para produção de biodiesel apresenta uma acidez abaixo de 1% de ácidos graxos livres, a melhor opção é o processo de transesterificação em meio básico. Os principais catalisadores básicos homogêneos utilizados são o hidróxido de sódio ou potássio e o metóxido de sódio ou potássio. A reação de formação do catalisador ocorre entre um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) com a base citada, produzindo o íon alcóoxido e água. (Figura 2.6) (Marchetti et al., 2007).

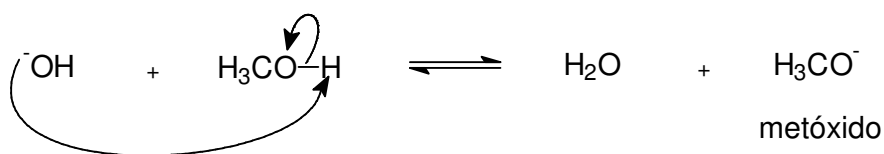


Figura 2.6 Reação de formação do catalisador básico homogêneo.

A utilização de catalisadores básicos na reação de transesterificação apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores ácidos e enzimáticos:

- Exigem uma menor razão molar álcool/óleo, podendo ser efetuadas à temperatura ambiente.
- Processa-se sob condições operacionais mais brandas, tornando o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores.

Porém, a grande desvantagem desse tipo de catalisador é que essa água formada quando colocada em contato com o óleo vegetal, reage produzindo sabão através da neutralização dos ácidos graxos livres do óleo e pela saponificação dos triglicerídeos. Essas reações são indesejáveis, pois consomem todo o catalisador presente no meio reacional, reduzindo seu rendimento e onerando as etapas de purificação. O mecanismo da reação de saponificação está apresentado na Figura 2.7.

Como trata-se de uma reação reversível e segundo o Princípio de Le Châtelier, qualquer força exercida sobre um sistema em equilíbrio, este desloca-se no sentido que produz uma minimização da ação exercida. Portanto, se a água formada for retirada durante a reação, o sistema se deslocará para o lado da produção dos produtos, gerando mais metóxido de potássio.

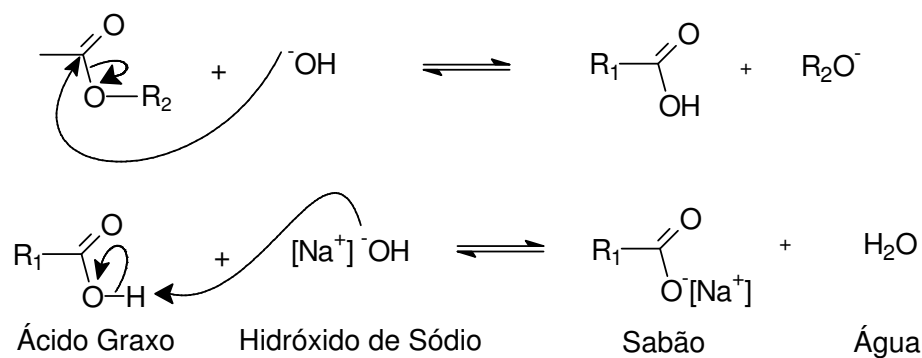


Figura 2.7 Mecanismo da reação de saponificação.

Na Figura 2.7 observa-se que o carbono das carbonilas pode ser atacado pela hidroxila presente em equilíbrio com os ânions metóxido ou etóxido. A glicerina também é

liberada nesse caso, mas, ao invés de Biodiesel, obtém-se sabão, diminuindo o rendimento da reação.

Uma vasta quantidade de artigos científicos que fazem referência a utilização desses catalisadores básicos homogêneos podem ser encontrados na literatura.

Segundo os estudos realizados por Vicente et al. (2004), os quais fizeram uma comparação entre diferentes sistemas de catalise homogênea, o hidróxido de potássio apresentou um melhor desempenho como catalisador quando comparado ao hidróxido de sódio. Isso ocorre devido a vários fatores, como: (1) Devido ao peso molecular do NaOH ser maior do que o do KOH, a quantidade de sabão formada durante a saponificação é significativamente maior com NaOH; (2) Uma maior quantidade de éster metílico fica dissolvido na fase glicerínica quando utiliza-se NaOH, o que dificulta as etapas de separação e purificação; (3) Necessita-se de um tempo maior na etapa de separação utilizando NaOH do que com KOH.

Outro estudo de Vicente et al (1998), no qual foram estudados diversos tipos de catalisadores: básico homogêneo, heterogêneos e enzimáticos, tinha como objetivo comparar a eficiência de cada um para produzir ésteres metílicos a partir de óleo de girassol. O catalisador que mostrou maior eficiência foi o catalisador básico, confirmando e justificando o seu amplo uso industrial.

Rashid e Anwar (2007) estudaram algumas variáveis que afetam a reação de transesterificação do óleo de canola, entre elas o tipo de catalisador básico homogêneo. Neste estudo, a temperatura de reação foi de 25°C e razão molar 6:1. Rashid e Anwar observaram que o melhor rendimento em éster metílico foi obtido com o hidróxido de potássio.

Tomasevic e Marinkovic (2003) estudaram a metanólise de óleo de fritura utilizando hidróxido de sódio e hidróxido de potássio como catalisador desta reação. Em seus estudos foram avaliadas algumas propriedades como viscosidade e rendimento. Eles observaram que estas duas propriedades apresentaram melhor resultado quando empregou-se hidróxido de potássio como catalisador. As condições de reação foram as mesmas usadas pelos autores já citados anteriormente.

As principais etapas da transesterificação dos óleos vegetais catalisadas por bases são apresentadas na Figura 2.8.

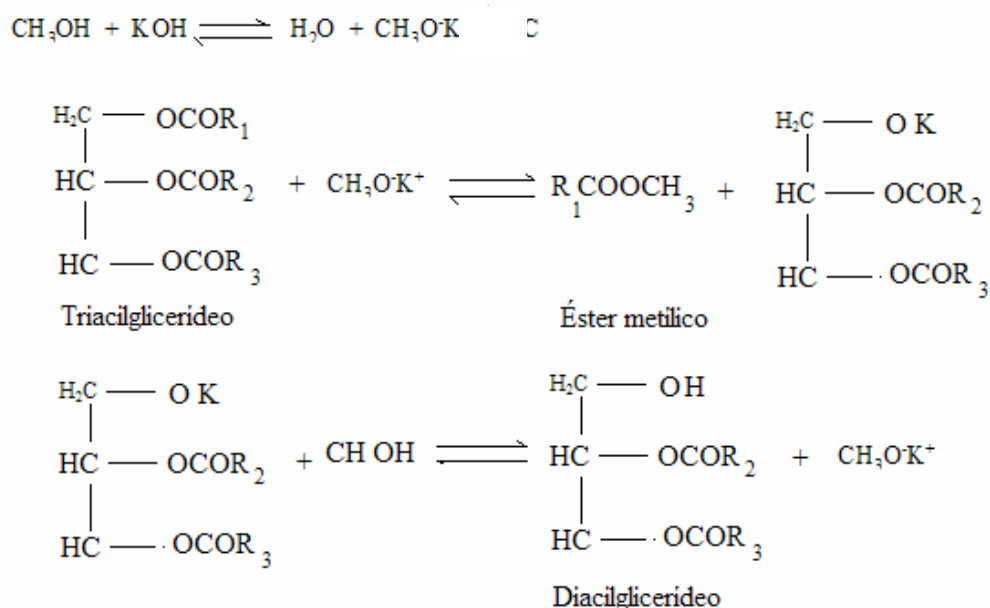


Figura 2.8 Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio.

O primeiro passo é a reação da base com metanol, produzindo alcoóxido (base conjugada) e água (ácido conjugado). O alcoóxido, agindo como nucleófilo, ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerídeo, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diácilglicerídeo, este último formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diácilglicerídeos e monoácilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol. Portanto, logo após a formação do diácilglicerídeo, a reação continua para formar o monoácilglicerídeo e, em seguida, a mistura de ésteres lineares (biodiesel).

Outros tipos de catalisadores que também podem ser utilizados na produção de biodiesel são os catalisadores heterogêneos. Estes apresentam a vantagem de não necessitarem de etapas de purificação para separar o produto final do catalisador (Vicente, 1998). Contudo, apresentam custos mais elevados, pois, na maioria dos casos, são sintetizados a partir de matérias-primas muito caras.

A reação de saponificação é um fator preocupante nos processos industriais de produção de biodiesel, pois essa reação consome catalisador e diminui a sua eficiência durante a reação de transesterificação, diminuindo o rendimento e a conversão em ésteres metílicos ou etílicos.

Em face deste panorama, o processo de adsorção para a retirada de água formada durante a reação de produção do catalisador apresenta-se como uma alternativa importante e vantajosa para reduzir o efeito da reação de saponificação e para deslocar o equilíbrio da reação para a produção do catalisador. Principalmente porque o uso de adsorventes comerciais de baixo custo torna o processo possível em termos econômicos.

2.5. O Processo de adsorção

A preocupação com o meio ambiente e a necessidade de tornar o processo de produção de biodiesel mais viável economicamente, fez com que novos processos secundários pudessem ser utilizados para aperfeiçoar essa produção. Nesse contexto, a adsorção apresenta-se como uma opção interessante para alcançar este objetivo, pois é um processo bastante conhecido e aplicado industrialmente.

O fenômeno da adsorção aplicado a processos industriais pode ser considerado bastante recente, embora tenha sido observado a primeira vez há quase dois séculos quando uma certa espécie de carvão reteve em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. O desenvolvimento desse processo ocorreu com base na utilização de leitos fixo e fluidizado, promovendo o contato de um sólido adsorvente com uma alimentação de gás ou líquido (Melo, 2007).

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Segundo Borba (2006), a adsorção pode ser utilizada em vários processos industriais para limpeza e purificação de águas residuais e remoção de corantes, para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes das mesmas. O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação.

Os processos de purificação são os exemplos mais comuns, no qual se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como por exemplo, de um efluente industrial. Quando os componentes a serem adsorvidos estão presentes em baixas concentrações e possuem baixo valor agregado geralmente não são recuperados.

A separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais se deseja recuperar é uma aplicação mais recente dos processos adsorptivos e que vem desenvolvendo-se muito nos últimos anos devido à capacidade destes processos realizarem separações importantes em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente ou onerosa.

Vários autores citam o processo de adsorção para retirar água em sistemas variados. Azevedo (1993) estudou os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção no sistema etanol/água utilizando zeólito 3A.

A adsorção é um fenômeno físico espontâneo, ocorrendo com diminuição da energia livre superficial, ou seja, é um processo exotérmico. Consiste basicamente na adesão das moléculas de um fluido (gás, líquido ou vapor) sobre a superfície de um sólido (adsorvente), sem passar por uma reação química. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Então, a adsorção ocorre de um modo geral devido ao não

balanceamento de forças na superfície do sólido, gerando um campo de força no ambiente ao redor, que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (Cavalcante Jr., 1998). O tempo que a molécula de adsorvato fica ligado a superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Homem, 2001).

Esse tempo no qual as duas fases ficam em contato varia de acordo com o grau de interação entre os compostos e o sólido adsorvente. Essas interações classificam o processo de adsorção em dois fenômenos diferentes: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física ou fisissorção é ocasionada devido às forças de interação entre moléculas do adsorvente e do adsorvato serem maiores do que forças atrativas entre as moléculas do fluido. Essas forças são do tipo de Van der Waals e é devido à magnitude destas forças que este processo é reversível. Assim, o adsorvente pode ser usado outras vezes e o adsorvato (moléculas adsorvidas) pode ser reciclado com uma concentração superior à do efluente antes do tratamento. A adsorção física é geralmente encontrada nos processos de purificação (Kleinubing, 2006). As principais características da adsorção física fora as já citadas são: baixo calor de adsorção, formação de uma ou mais camadas na superfície, não ocorre transferência de elétrons, rápida, pouco ativada e sem dissociação das espécies envolvidas (Ruthven, 1991).

Já a adsorção química ou quimissorção, é caracterizada pela formação de uma ligação química através da transferência de elétrons entre as moléculas adsorvidas e o sólido. Essa ligação química é responsável pela distribuição do adsorvato em apenas uma camada sobre a superfície do adsorvente. É um processo praticamente irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato, ocorrendo sob grandes faixas de temperatura. É um fenômeno de alta especificidade, no qual a energia liberada pode ser comparada com àquela envolvida em uma reação química.

O mecanismo de adsorção pode ser descrito pelos seguintes passos: (1) primeiramente, ocorre o contato entre as duas fases, sólido e fluido; (2) o soluto (adsorbato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente; (3) após atingir à superfície, o

soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e (4) o soluto é adsorvido pelos sítios ativos. Portanto, de acordo com McCabe et al. (1985), a capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato.

2.6. Adsorventes

Segundo Borba (2006) devido ao fato do adsorvato se concentrar na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos porosos. Então, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, ele deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

Os adsorventes têm a função de promover a área superficial necessária para que ocorra a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. Podem ser classificados em amorfos e cristalinos. Os amorfos possuem distribuição não uniforme de poros e os cristalinos apresentam distribuição uniforme.

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

Estruturalmente os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e hidratados constituídos por tetraedros do tipo TO_4 , onde T na maioria dos materiais representa os elementos Si e Al, e no qual um átomo de oxigênio é compartilhado com o tetraedro adjacente, formando enormes redes constituídas por blocos idênticos. As zeólitas apresentam em sua morfologia canais internos ou poros, cujo tamanho da abertura varia entre 4 a 12 Å (Davis, 1991).

Algumas propriedades dos zeólitos são: grande capacidade de troca iônica, grande fração de vazios internamente, estabilidade da estrutura quando desidratada, seletividade

quando atuando como peneira molecular, entre outras, que fazem com que elas sejam amplamente utilizadas como adsorventes e catalisadores.

Os zeolitos podem ter origem sintética ou mineral, sendo que mais de cento e trinta tipos já foram sintetizados em laboratório, enquanto que na natureza encontra-se cerca de quarenta. Dos quarenta tipos de zeolitos naturais conhecidas, somente sete destes, clinoptilolita, mordenita, ferrierita, chabazita, erionita, filipsita e analcima, ocorrem em quantidades suficientes para serem consideradas como fonte mineral viável. A produção destes materiais sintéticos possibilita o ajuste exato de suas propriedades como dimensões dos cristais, composição, polaridade, entre outros (Guinest e Ribeiro, 2004).

Em geral, os zeolitos caracterizam-se por possuírem em seus canais uma grande quantidade de cátions trocáveis, facilitando muito a adsorção/troca iônica com pequenos adsorvatos, como os metais pesados. A mudança na concentração de cátions acompanhada pela mudança da razão Si/Al afeta a interação específica dos cátions nos processos de adsorção, catálise e troca iônica. O efeito da estrutura do cristal (tamanho e tipo das cavidades) e a posição resultante do cátion também influenciam estes processos (Ribeiro et al., 1984).

Vários autores apresentam a utilização da peneira molecular para diversos fins. Como Albuquerque (2003) utilizou o zeolito 3A para remover a umidade de óleos isolantes virgens através de uma coluna de leito fixo, conseguindo remover mais de 90% da umidade presente inicialmente no óleo. Moreira (2005) estudou a adsorção de água por zeolito 3A em sistema PSA, para a purificação de etanol em misturas etanol-água com composições simulando às encontradas no final do processo de destilação. Obteve resultados bastante significativos, conseguindo purificar o etanol a partir de concentrações abaixo da azeotrópica, alcançando uma concentração final de 90% de pureza.

2.7. Equilíbrio de adsorção

Para projetar colunas de adsorção e também para selecionar o melhor adsorvente a ser empregado, é necessário o conhecimento sobre os dados de equilíbrio, obtidos através das isothermas de adsorção.

Segundo Borba (2006), o estudo do equilíbrio de adsorção é usado para determinar a distribuição do adsorvato entre o seio da fase fluida e a fase adsorvida na superfície do sólido adsorvente. A distribuição de equilíbrio é geralmente medida a temperatura constante e é referida como isoterma de equilíbrio (Hines e Maddox, 1985). O estudo do equilíbrio de adsorção dá informação sobre a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa do poluente sob as condições do sistema (Aksu e Gonen, 2003).

Isothermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. A Figura 2.9 representa a classificação de McCabe et al. (1993) para as isothermas de adsorção em quatro tipos diferentes: linear, favorável, fortemente favorável, irreversível e desfavorável.

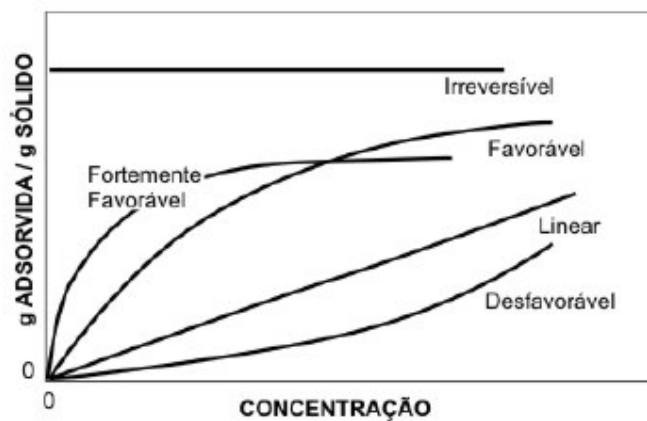


Figura 2.9. Diagrama das isothermas (McCabe et al, 1993).

De acordo com a Figura 2.9, observa-se que isoterma linear é aquela que parte da origem, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Porém, não indica a capacidade máxima de adsorção. As isotermas favoráveis são aquelas que conseguem adsorver quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato no fluido. As isotermas desfavoráveis têm baixa capacidade de remoção mesmo em altas concentrações e devido a isso, ocorre o desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito. As isotermas desfavoráveis são importantes para o entendimento do processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (Melo, 2007).

A maioria dos processos de adsorção classifica-se como isotermas favoráveis, ou seja, a dessorção é desfavorável, precisando de um agente para fazer com que ela aconteça. Segundo Ruthven (1984), na dessorção a zona de transferência de massa é dispersiva, conduzindo a uma propagação contínua do perfil de concentração enquanto que na adsorção a zona de transferência de massa é compressiva, conduzindo a um comportamento padrão.

As isotermas podem ser representadas através de modelos teóricos, empíricos ou por combinação destes, que por equações relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos mais utilizados são os de Henry, Langmuir e Freundlich.

2.7.1. Isotherma de Henry

Segundo Neves (1995) e Cavalcante (1981), se a fase adsorvida pode ser descrita em termos de uma equação de gás ideal, a isoterma de Gibbs reduz-se a:

$$q = Kc \quad (2.1)$$

na qual, q representa a concentração da fase adsorvida, c é a concentração da fase fluida e K é a constante de Henry.

Este é um comportamento linear, o qual só se verifica em sistemas com baixas concentrações de adsorbato. Em concentrações de fase fluida mais altas, a concentração no sólido subiria continuamente, o que não é um comportamento real.

2.7.2. Isoterma de Langmuir

É o modelo mais simples empregado na maioria dos processos. É um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Normalmente ocorre quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química, uma vez, que devido a sua base teórica simples, não se ajusta a maioria dos processos de adsorção física (McCABE et al., 1985).

É representado pela expressão matemática da Equação 2.2.

$$q = \frac{qm.K.C}{(1 + K.C)} \quad (2.2)$$

na qual q é a concentração de equilíbrio na fase estacionária, qm é a capacidade máxima de adsorção, K é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção e C é a concentração de equilíbrio na fase fluida.

2.7.3. Isoterma de Freundlich

A Equação 2.3 que representa o modelo matemático da isoterma de Freundlich é um modelo empírico e que não tem significado físico, mas é útil para caracterizar sistemas onde a faixa de concentração é pequena ou para soluções diluídas, porém não consegue prever a saturação do adsorvente.

$$q = b.C^n \quad (2.3)$$

em que b e C são as constantes de Freundlich.

2.8. Adsorção em leito fixo

Melo (2007) afirma que uma das vantagens da operação em sistemas de leito fixo é a sua eficiência no mecanismo de transferência de massa, tendo como desvantagem o impedimento de aplicação de soluções contendo material particulado ou alta concentração de sólidos em suspensão devido a colmatagem (obstrução do meio poroso) e formação de canais preferenciais no leito.

Kleinubing (2006) aplicou adsorção em leito fixo para remoção de cádmio, chumbo e cobre, tanto individualmente como em misturas, cádmio/chumbo, cádmio/cobre, chumbo/cobre e cádmio/chumbo/cobre, obtendo resultados melhores no processo contínuo do que em batelada.

De acordo com Weber e Liu (1980) um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um influente. Essa informações são obtidas através das curvas de ruptura, que são representadas pela concentração inicial em relação a concentração final (C/C_0) em função do tempo em que o fluido deixa o sistema.

Essas curvas descrevem a cinética do processo de adsorção em colunas de leito fixo através do monitoramento da concentração do soluto na saída da coluna. Nos primeiros instantes, a concentração de saída é praticamente nula. Quando a concentração atinge determinado valor limitante ou atinge o ponto de ruptura o fluxo é suspenso. O tempo de ruptura ocorre quando a concentração relativa (C/C_0) é de 0,05 ou 0,10. Após a ruptura característica para cada processo a concentração passa a crescer acentuadamente até C/C_0 atingir 0,50. A partir deste valor a concentração cresce lentamente até se estabilizar no valor da concentração inicial caracterizando a saturação do leito (C/C_0 é igual a 1,0). Este comportamento pode ser representado pela Figura 2.10.

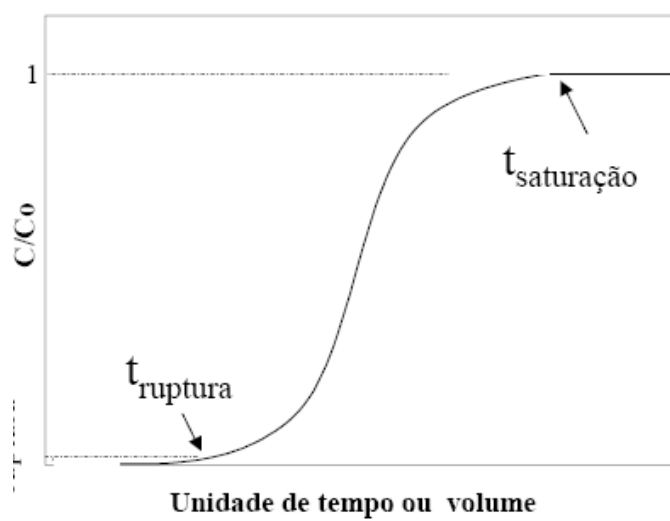


Figura 2.10. Curva de ruptura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos analíticos utilizados no desenvolvimento das duas etapas do trabalho – adsorção de água durante a reação de formação do catalisador e emprego deste catalisador na reação de transesterificação via rota metílica. Serão descritos a caracterização e a preparação do adsorvente e do óleo de mamona, os procedimentos experimentais envolvendo os ensaios em batelada e em coluna, e a metodologia aplicada em cada etapa.

3.1. Caracterização e preparação do adsorvente

O adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção foi o zeólito 3A (Cod-Sylobead MS 562ET) em sua forma peletizada (esferas) fornecida pela GRACE Davison (São - Paulo, Brasil), e selecionado segundo dados já obtidos em estudos anteriores no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará e na literatura. A caracterização físico-química do adsorvente focou na determinação do diâmetro médio, massa média, densidade real e aparente e porosidade das partículas, e na determinação da estrutura cristalina da amostra de zeólita do tipo 3A.

Segundo a literatura (Carmo, 1995; Moreira, 2005; Brito, 1985), se faz necessário também um tratamento térmico do adsorvente antes de iniciar os experimentos de adsorção para garantir que este esteja isento de umidade.

3.1.1. Caracterização físico-química

Inicialmente foi realizada a classificação granulométrica da amostra, que consistiu na passagem de uma quantidade conhecida de adsorvente (2,29 kg) através de um conjunto de peneiras padronizadas do sistema Tyler/Mesh progressivamente menor. A média aritmética

das aberturas destas malhas serviu para caracterizar o tamanho da partícula. A faixa de abertura de malha utilizada foi entre as peneiras de número 4 a 8 Mesh (abertura da malha de 2,36 a 4,76 mm).

O diâmetro médio de partícula (d_p) utilizado nos estudos preliminares de adsorção monocomponente foi de 3,68 mm, obtido a partir da média aritmética da abertura da malha das peneiras entre as quais o material ficou retido. A escolha dessa faixa granulométrica teve como objetivo diminuir o máximo possível os efeitos de transferência de massa.

A determinação da massa média das partículas foi realizada por Lucena (2008) pelo método da contagem, utilizando uma balança semi-analítica B-360 / MICRONAL (precisão de $\pm 0,001g$), que consiste na coleta aleatória de uma quantidade definida de partículas devidamente ativadas que é pesada e depois dividida pelo número de partículas coletadas.

Com os dados do diâmetro médio e massa média da partícula, obtém-se a densidade aparente de acordo com a Equação 3.1.

$$\rho_{ap} = \frac{6 \cdot \overline{M}_{ap}}{\pi \cdot d_p^3} \quad (3.1)$$

em que, ρ_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3); $\overline{M}_{ap}$ é massa média da partícula (g) e d_p é diâmetro médio da partícula (cm).

A densidade real foi determinada através da picnometria com água, que se baseou no preenchimento do picnômetro e, por diferença de pesagem, determinou-se a massa inicial de água (M_L^o). Em seguida, esvaziou-se o instrumento e colocou-se uma quantidade conhecida de adsorvente ativado (M_s) e preencheu-se novamente com água. Depois de aproximadamente 7 dias, quando o nível de água não variou mais, completou-se o picnômetro e determinou-se a massa de água final (M_L^f). De posse desses dados e com o auxílio da Equação 3.2, calculou-se a densidade real em g/cm^3 .

$$\rho_r = \frac{\rho_{ap} \cdot M_s}{M_L^o - M_L^f} \quad (3.2)$$

na qual, ρ_{ap} é a densidade da água nas condições do experimento (g/cm^3); M_s é a massa de adsorvente ativada, M_L^0 é a massa inicial de água (g) e M_L^f é a massa de água final (g).

Para finalizar a etapa de caracterização física do adsorvente, calculou-se a porosidade da partícula através da Equação 3.3:

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_r - \rho_{ap}}{\rho_r} \quad (3.3)$$

em que: ρ_r é a densidade real (g/cm^3) e ρ_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3) da partícula.

A determinação da estrutura cristalina do adsorvente foi realizada por Lucena (2008), que utilizou o mesmo adsorvente usado neste trabalho, analisando o adsorvente via difração de Raios-X, o qual permitiu a confirmação da estrutura cristalina da amostra de zeólito do tipo 3A. Ainda segundo Lucena (2008), estas informações são importantes por dois motivos: 1) Melhor conhecimento sobre o material adsorvente e 2) Entender como essas características afetam o processo de adsorção no sistema em estudo.

O método empregado na técnica de Difração de Raio-X (XRD) foi o método pó, o qual consiste em incidir um feixe de raios-X sobre a amostra e analisar a difração que é produzida quando o espaçamento entre as camadas dos átomos for da mesma magnitude que o comprimento de onda da radiação empregada. A identificação das espécies a partir do difratograma se baseia na posição das linhas de difração e suas intensidades. Com isso, pode-se determinar a estrutura cristalina do adsorvente. A análise foi realizada em um difratômetro de raios-X Rigaku (DMAXB) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

3.1.2. Tratamento térmico do adsorvente

O adsorvente utilizado foi ativado antes de cada corrida experimental. Segundo Azevedo (1993), a ativação consiste na dessorção de qualquer espécie adsorvida através de um agente externo. Neste trabalho, a ativação foi feita colocando o adsorvente em uma mufla (Edgcon 1P) e elevando-se a temperatura lentamente (rampa de 1°C por minuto) até 300°C ,

depois mantido nessa temperatura por 24 h. Ainda de acordo com Azevedo, a capacidade máxima de adsorção dos zeólitos fica em torno de 27 % em relação ao seu peso. De acordo com Teo e Ruthven (1986), este procedimento não acarreta danos à estrutura cristalina do zeólito permitindo uma total dessorção de água, eventualmente presente em seus poros.

3.2. Estudos preliminares de adsorção

Os estudos preliminares de adsorção foram realizados no aparato experimental desenvolvido e utilizado por Lucena (2008) com alguns ajustes para melhor se adequar ao estudo proposto, foi retirada a coluna de adsorção e o condensador.

A etapa de estudo em batelada teve como objetivo principal levantar os parâmetros básicos mais adequados ao processo, aliado à determinação da habilidade de adsorção pelas zeólitas do tipo 3A, para auxiliar à próxima fase do trabalho que foi realizada em coluna de leito fixo.

3.2.1. Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção basearam-se na teoria do método de imersão em volume finito (banho finito), que consiste em fazer uma massa conhecida do adsorvente ficar em contato com uma solução, de massa e concentração conhecidas, dos componentes a serem adsorvidos, em um recipiente com agitação, colocado em um banho termostatizado. A agitação é um fator importante a ser controlado, pois minimiza o efeito da formação de filme líquido em torno das partículas de adsorvente (Neves, 1995). O objetivo principal deste estudo foi a determinação da melhor concentração de adsorvente a ser utilizada nos estudos posteriores e do percentual de remoção de água segundo a Equação 3.4 utilizada por Melo (2007).

$$\% \text{ Rem} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

em que, C_0 é a concentração inicial de água na solução e C é a concentração de água na solução em equilíbrio.

Os ensaios foram realizados mantendo-se um balão de 250 mL com duas bocas com uma mistura de 50 g de zeolito 3A com 50 g de solução de metanol e água, sob agitação de 400 rpm e a temperatura constante de 25°C. Nessa etapa, a concentração de água na solução metanol/água foi mantida constante e igual a 5 %, pois avaliando-se a estequiometria da reação de formação do catalisador básico homogêneo, o máximo de água formado fica em torno do valor estudado nos ensaios descritos. Já a concentração de adsorvente foi variada em: 30, 40 e 50 % m/m. Foram coletadas alíquotas de 1 mL de solução em intervalos de tempo até que o sistema entrasse em equilíbrio. Vale salientar que o volume utilizado de solução foi calculado de forma que o volume coletado de amostra não ultrapassasse 10 % do volume total da solução, mantendo assim a concentração estabelecida. As amostras coletadas foram analisadas pelo titulador Karl Fischer, conforme a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) método ASTM D-1744.

3.2.2. Equilíbrio de adsorção

A elaboração das isotermas foi realizada com a concentração de adsorvente em que obteve-se o maior percentual de remoção nos ensaios de cinética. Para tal, foi utilizado o mesmo aparato experimental citado nos experimentos de adsorção anteriores (seção 3.2.1). As isotermas foram obtidas variando-se a concentração de água das soluções em aproximadamente 2, 3, 4, 5 e 6 % da concentração inicial. Em um balão de duas bocas de 250 mL foi colocada uma proporção de 50 g de cada uma destas soluções para cada 50 g de zeolito do tipo 3A e submetida a agitação de aproximadamente 400 rpm em um banho termostático com temperaturas variando em 25, 40 e 60°C $\pm$ 1°C por 70 minutos. Depois de transcorrido este tempo, foi retirada uma amostra para a análise do teor de água ainda presente na solução. A partir da determinação da concentração de equilíbrio de água na fase fluida foi calculada a quantidade de água removida (q) por unidade de massa de adsorvente (mg/g) pela Equação 3.5. Os dados de equilíbrio obtidos foram representados pelo modelo de Henry.

$$q = \frac{M_f \cdot (C_0 - C_e)}{M_s \cdot (1 - C_e)} \quad (3.5)$$

em que M_f é a massa de solução utilizada no ensaio (g), C_o é a concentração inicial de água, C_e é a concentração de água na solução no equilíbrio e M_s é a massa de adsorvente seco utilizada no ensaio (g).

Determinou-se também o calor de adsorção através da regressão dos dados de equilíbrio e pela Equação 3.6.

$$\ln K = \ln k_o - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.6)$$

em que K é a constante de Henry, ΔH (KJ/mol) é o calor de adsorção, R é a constante dos gases ideais (8,314 KJ/mol °C) e T é a temperatura do ensaio (°C).

3.2.3. Modelagem dos dados de cinética de adsorção

Os dados experimentais obtidos do estudo de cinética de adsorção do sistema monocomponente metanol/água (apenas a água é o componente a ser adsorvido) em modo batelada, foram analisados aplicando-se a solução de volume finito apresentada por Crank (1975). Esta investigação teve como objetivo determinar a difusividade para cada concentração de adsorvente estudada.

O modelo de Crank baseia-se na 2ª Lei de Fick e considera que a concentração de soluto na solução é sempre uniforme e definida como C_o e que a partícula esférica (zeólito 3A) está inicialmente livre de soluto. A Equação 3.7 descreve o modelo de Crank.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp(-D.n^2.\pi^2.t)/a^2 \quad (3.7)$$

em que, M_t é a quantidade de sorbato no tempo t ; M_∞ é a quantidade de sorbato no equilíbrio; D é a difusividade (s^{-1}); a é raio da partícula adsorvente (mm).

3.3. Estudo do catalisador básico homogêneo em sistema batelada (Metóxido de Potássio-CH₃OK)

Esta etapa do trabalho teve como principal objetivo avaliar: o perfil de formação de água durante a reação de produção do catalisador, o efeito da adsorção na redução da água formada e na otimização da formação do metilato de potássio. Para tal estudo, utilizou-se um sistema de agitação composto por um motor acoplado a uma haste para proporcionar uma agitação homogênea ao meio estudado e um balão de três bocas de 500 mL.

Este estudo foi dividido em duas fases. Na primeira fase foi realizado um planejamento fatorial para avaliar o efeito da adsorção de água durante a reação de formação do catalisador. Na segunda fase foi estudada esta reação em várias temperaturas, abaixo da temperatura ambiente, com e sem adsorção para a determinação da equação cinética da reação.

O catalisador básico homogêneo foi obtido nas duas etapas misturando-se aproximadamente 8g de Hidróxido de Potássio (KOH), da VETEC com 85 % de pureza, com 72 g de Metanol (CH₃OH) da marca VETEC 99,98 % de pureza, sob agitação de 600 rpm até a completa dissolução do hidróxido de potássio, para uma solução de concentração de 10 % de KOH e misturando-se 20 g de KOH com 60 g de metanol para uma solução com concentração de 25 % de KOH. Nos ensaios com adsorção, depois da dissolução do KOH adicionou-se o adsorvente devidamente ativado.

Em cada solução catalisadora preparada foram realizadas as seguintes análises: Karl Fischer e alcalinidade total. A partir da alcalinidade total e do teor de água presente no meio, estima-se a quantidade de metilato de potássio formado (Equação 3.8).

$$Mt = AT - (\%H_2O.F_1) \cdot \frac{MM_{CH_3OK}}{MM_{KOH}} \quad (3.8)$$

em que, M_t é a quantidade de metilato de potássio (%); AT é a alcalinidade total (%); F_1 é igual a 3,12; MM_{CH_3OK} é a massa molar do metilato de potássio (g/mol) e MM_{KOH} é a massa molar do hidróxido de potássio (g/mol).

3.3.1. Planejamento experimental

Os ensaios experimentais desta etapa foram desenvolvidos a partir do planejamento fatorial do tipo 3^k , visando avaliar a influência das variáveis independentes: concentração de KOH na solução catalítica e da concentração de adsorvente, nas duas respostas obtidas: quantidade de água presente no meio reacional (%) e quantidade de metilato formado (%). A importância do estudo destas duas variáveis é devido a reversibilidade da reação de formação do metilato de potássio (catalisador), pois segundo a Lei de Chatelier quando se exerce uma ação sobre um sistema em equilíbrio, ele desloca-se no sentido que produz uma minimização da ação exercida.

Estudou-se três níveis e dois fatores, conforme mostra a Tabela 3.1. Na Tabela 3.2, encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições estudadas. Os valores dos níveis -1 e +1 estudados para a concentração de KOH justificam-se pela aplicação industrial que utiliza uma solução catalítica com 10 % de KOH e pelo fato de que comercialmente a solução catalisadora apresenta uma concentração de 32 %KOH, todavia o máximo de concentração de KOH que o álcool metílico dissolve é 25 %.

Já para os níveis de concentração de adsorvente estudados, baseou-se na capacidade mínima de adsorção do zeolito 3A (em torno de 27 % em relação ao seu peso) e na concentração máxima que pudesse ser utilizada de forma a não encarecer muito o custo com a etapa de adsorção e de modo que a adsorção ocorresse rapidamente.

Tabela 3.1 Fatores e níveis do planejamento fatorial 3^k .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Conc. de KOH (%)	10	17,5	25
Conc. de adsorv (%)	30	40	50

Tabela 3.2 Matriz do planejamento fatorial a três níveis e duas variáveis para a reação de formação do catalisador básico homogêneo com adsorção da água formada no processo.

Experimento	Conc KOH (%)	Conc ads (%)
1	25	40
2	17,5	40
3	17,5	30
4	25	30
5	17,5	40
6	10	30
7	17,5	50
8	25	50
9	10	40
10	17,5	40
11	10	50

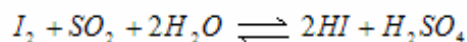
Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação à quantidade de água presente no meio e à quantidade de metilato formado, utilizando o programa computacional STATISTICA 6.0. O uso da análise estatística permite expressar as respostas estudadas em um modelo polinomial, colocando-as em função das variáveis significativas. Avaliou-se os experimentos também através do teste p, no qual observam-se quais variáveis apresentaram significância estatística, e o teste F para analisar a qualidade do ajuste obtido considerando um intervalo de confiança de 90 %.

3.3.2. Análises químicas

As análises realizadas neste item foram utilizadas para quantificar o metilato formado durante a reação e para avaliar se a adsorção é realmente eficiente para o objetivo proposto.

Teor de água (método Karl Fischer)

A metodologia de titulação Karl Fischer é utilizada para determinação de água presente em soluções a partir de uma reação quantitativa. É baseada na oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo na presença de água segundo a reação:



O equipamento utilizado para fazer esta determinação foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão de $\pm 0,03$ % acoplado a um forno 832 KF, o qual recebe as amostras e volatiliza o que será analisado.

A análise começa com a padronização da solução Karl Fischer, a qual é adicionada diretamente no vaso de titulação (sem a amostra passar pelo forno) 0,030 g de água destilada com o auxílio de uma seringa de 25 mL. Este procedimento é realizado em triplicata. As amostras de solução catalítica e de biodiesel não podem ser adicionadas diretamente no vaso de titulação, sendo necessário o auxílio do forno. Logo, essas amostras são pesadas em tubo de vidro lacrado com uma tampa de borracha com septo de alumínio (VARIAN) e em seguida são colocadas no forno que está a $T=110^\circ\text{C}$ e $T=150^\circ\text{C}$, respectivamente. Esse procedimento segue a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) método ASTM D-1744.

Alcalinidade Livre e combinada

A alcalinidade livre de uma amostra indica a presença de catalisador no meio e a alcalinidade combinada determina a quantidade de sabão. O procedimento foi realizado segundo a norma TECBIO adaptada por Menzel, método NTB A-0304. A análise consiste em pesar uma massa de 2 g da amostra, adicionar 25 mL de álcool comercial neutralizado, indicador fenolftaleína e titular com uma solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 0,1 mol/L com fator conhecido. A titulação prossegue até mudar da coloração de rosa para incolor. A quantidade de catalisador ativo no meio pode ser calculada pela Equação 3.9.

Continuando com a titulação, agora adicionando o indicador azul de bromofenol, sem encher a bureta, titula-se até a coloração virar de azul para amarelo. O valor da alcalinidade combinada é calculado pela Equação 3.10.

$$A.L.(meqKOH / g) = \frac{(Vb - V_1).N.F}{m} \quad (3.9)$$

$$A.C.(meqKOH / g) = \frac{(Vb - V_1 - V_2).N.F}{m} \quad (3.10)$$

em que Vb é o volume do branco (mL); V_1 é o volume gasto de HCl 0,1 mol/L na primeira titulação da amostra (mL) e V_2 é o volume gasto na segunda titulação; N é concentração da solução titulante; F é o fator da solução e m é a massa da amostra (g).

3.4. Caracterização e preparação do óleo de mamona

O óleo de mamona refinado, fornecido pela TECBIO (Tecnologias Bioenergéticas Ltda.), foi utilizado na sua forma *in natura* (neste trabalho óleo *in natura* representa o óleo refinado) e na forma neutralizada. Caracterizou-se também a matéria-prima oleaginosa para se conhecer a quantidade de cada éster constituinte da amostra.

A neutralização consiste basicamente de um tratamento químico que se faz necessário para reduzir a elevada acidez do óleo (4 mg KOH/g de óleo) e a caracterização físico-química é importante para se conhecer os parâmetros afetados durante a transesterificação (densidade e viscosidade), pois o objetivo principal da transesterificação é a redução da viscosidade do óleo para que este possa ser utilizado como combustível. A composição em ésteres do óleo também foi determinada com o intuito de se conhecer completamente a matéria-prima.

3.4.1. Caracterização físico-química do óleo de mamona

A composição química em ácidos graxos do óleo de mamona foi determinada fazendo a transesterificação do óleo vegetal com metanol segundo a metodologia utilizada por Silva (2005). Essa metodologia consiste em pesar uma amostra em torno de 50 mg em um tubo de ensaio com tampa. Em seguida, adiciona-se 4 mL do reagente de saponificação (solução de KOH 0,5 mol/L em metanol anidro) e agita-se vigorosamente o tubo e aquece-o em água fervente por 5 minutos. Esfria-se o tubo, e adiciona-se 5 mL do reagente de esterificação (solução contendo 20 g de NH₄Cl com 600 mL de metanol anidro e mais 30 mL de H₂SO₄ concentrado), agita-se e aquece-se novamente o tubo. Esfria-se o tubo e adiciona-se 4 mL de solução salina (solução aquosa de NaCl) e 5 mL de éter de petróleo, agita-se novamente. Deixa-se o tubo em repouso até a separação completa das fases, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Retira-se uma alíquota dessa fase e analisa-se por cromatografia CG/MS.

A técnica de cromatografia gasosa baseia-se na separação de compostos pela diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). O perfil cromatográfico do óleo de mamona foi obtido no cromatógrafo do tipo SHIMADZU QP5050 (Laboratório de CG do Departamento de Química da UFC), acoplado a um espectrômetro de massa. As dimensões da coluna capilar OV-5 foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme líquido. A Tabela 3.3 apresenta as condições de operação do cromatógrafo para a caracterização do óleo de mamona. Este método identifica os picos principais da amostra com base no banco de dados da biblioteca do equipamento (WILEY229. LIB). O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a Equação 3.11 (Lucena, 2008).

$$X \% = \frac{\text{ÁreaPico}_{\text{Substância}}}{\text{ÁreaTotal}} \quad (3.11)$$

Tabela 3.3. Parâmetros do Cromatógrafo para identificação do óleo de mamona.

Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	180°C
Temperatura Final do Forno	300°C
Temperatura do Injetor	280°C
Fluxo de Split	51 mL/min
Tempo de Splitless	8 min
Gás Hélio	1 mL/min
Linha de Transferência	200°C

Fonte: Lucena (2008).

3.4.2. Tratamento do óleo de mamona

O óleo de mamona foi utilizado *in natura* e na forma neutralizada e desumidificado. Segundo os dados da literatura (Ma e Hanna, 1999; Shashikant et al., 2005) um óleo com índice de acidez acima de 1 % não pode ser transesterificado, sendo necessário uma etapa de pré-tratamento. Segundo Albuquerque (2006), o acentuado índice de acidez nos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, bem como afetar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão.

A neutralização foi realizada com o subproduto da reação de transesterificação, a fase glicerina. Baseado na alcalinidade livre desta fase e no índice de acidez do óleo de mamona, estimou-se a quantidade necessária de fase glicerinosa necessária para neutralizar a quantidade de óleo desejado em cada experimento. Em seguida, misturou-se a fase glicerina ao óleo e submeteu-se a temperatura de 120°C sob agitação contínua, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Depois a mistura foi colocada em um funil de decantação para ocorrer a separação das fases (Figura 3.1). Passados 24 horas, separou-se as duas fases e utilizou-se o óleo de mamona dentro do nível necessário de acidez (menor do que 1%).



Figura 3.1 Óleo de mamona neutralizado com fase glicerina.

A redução da acidez presente no óleo de mamona implica em uma redução de ácidos graxos livres disponíveis para que ocorra a reação paralela de saponificação. Portanto, espera-se que todo o catalisador utilizado para a produção de biodiesel, seja utilizado com maior eficiência.

3.4.3. Análises químicas

As análises químicas realizadas neste item servirão para caracterização do óleo de mamona e para os cálculos de quantidade de álcool a serem usadas nas reações de transesterificação.

Índice de acidez

O índice de acidez (I.A) determina a quantidade de Hidróxido de Potássio (KOH) em miligramas necessário para neutralizar um grama de óleo. Para esta determinação utilizou-se a metodologia sugerida pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.), método oficial Cd 3d-63.

Inicialmente neutraliza-se o álcool etílico absoluto comercial com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e indicador fenolftaleína, até a coloração ficar rósea. Pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se 50 mL do álcool neutralizado. Em seguida, em uma bureta de 25 mL adicionou-se a mesma solução utilizada para neutralizar o álcool e titulou-se a amostra até virar de incolor para rósea. A quantidade de acidez é calculada a partir da Equação 3.12.

$$I.A.(mgKOH / g) = \frac{V.F.N.5,61}{m} \quad (3.12)$$

na qual V é o volume gasto da solução de hidróxido de sódio (mL); F é o fator da solução titulante (1,0011); N é a normalidade da solução e m é a massa da amostra analisada (g).

Índice de Iodo

O índice de iodo (I.I) de um óleo ou gordura representa a massa de iodo, expressa em gramas, que se adicionam a 100 gramas do óleo ou gordura considerados. O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo ou gordura, considerando que o iodo reage com as duplas ligações; verifica-se que quanto maior o grau de insaturação, maior será proporcionalmente o índice de iodo e reciprocamente, quanto maior a quantidade de iodo adicionada, maior o número de duplas ligações.

Foi utilizado o método Cd 1-25 sugerido pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.), que consiste em pesar 0,05 g de amostra e, em seguida, adicionar 15 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijs, deixando a amostra reagir com excesso de halogênio ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 1 hora. Após a reação adicionar 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada. Titula-se a amostra com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento de uma cor levemente amarela. Depois adicionar 2 mL de solução indicadora de amido e prosseguir a titulação com tiosulfato de sódio até desaparecer a cor azul. O índice de iodo é calculado pela Equação 3.13.

$$II(g / 100g) = \frac{(V_T - V_B).1,27.F}{M_{Amostra}} \quad (3.13)$$

em que V_T é o volume gasto na titulação (mL); V_B é o volume gasto na titulação do branco (mL); F é o fator da solução titulante ($F=1,0344$) e $M_{Amostra}$ é a massa da amostra pesada (g).

Índice de saponificação

Índice de saponificação (I.S) é o número de miligramas de KOH necessários para saponificar um grama de óleo. Utilizou-se o método descrito por Moreto e Fett (1998) que consiste em pesar entre 2 a 2,5 g da amostra e adicionar a esta quantidade pesada 25 mL de uma solução de KOH 0,5mol/L. Colocar sob refluxo e aquecimento por 30 minutos, de forma a garantir que a amostra tenha sido saponificada. Em seguida, adicionar fenolftaleína e titular a quente com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L. Com os dados obtidos, calcula-se o I.S pela Equação 3.14.

$$IS(mgKOH / g) = \frac{(V_B - V) \cdot F \cdot 28,05}{M_{Amostra}} \quad (3.14)$$

na qual V_b é o volume gasto na titulação com o branco (mL); V é o volume gasto na titulação da amostra (mL); F é o fator da solução titulante ($F=1,092$); 28,05 é a massa molar do KOH multiplicada pela concentração da solução titulante (0,5 mol/L) e M é a massa da amostra.

3.5. Reação de transesterificação do óleo de mamona

Foram realizadas várias reações de transesterificação sob diferentes condições para avaliar alguns fatores que interferem na reação como, o índice de acidez do óleo de mamona, a quantidade de água no catalisador e a concentração de KOH no meio reacional. O principal objetivo desta etapa do estudo foi avaliar o efeito da adsorção e da neutralização do óleo de mamona na conversão final de ésteres metílicos, pois são duas etapas que não são utilizadas nos processos convencionais de produção de biodiesel.

Desta forma, foram feitas reações de transesterificação com duração de 15 minutos e 2 horas utilizando o catalisador básico homogêneo tradicional (sem adsorção) e com o

catalisador oriundo da etapa de adsorção (com uma menor quantidade de água e com mais metilato no meio), logo após a reação esperou-se 24 horas para que ocorresse a separação das fases e só depois foram realizadas as análises de alcalinidade combinada e glicerina combinada, para determinar a conversão. As condições estudadas estão apresentadas na Tabela 3.4.

Em relação à concentração de catalisador utilizada na reação de transesterificação, tentou-se estudar um intervalo em que se pudesse avaliar uma concentração mínima e uma concentração máxima, em uma faixa ampla. E o tempo de reação estudado foi o menor possível (15 minutos) a um tempo maior (2 horas).

Tabela 3.4 Parâmetros estudados na reação de transesterificação.

AMOSTRA	Índice de acidez (mgKOH/g)	Concentração de catalisador (%)	Tempo de reação
Biodiesel com óleo neutralizado	0,44	0,1	15 min
Biodiesel com óleo <i>in natura</i>	4,63	0,1	15 min
Biodiesel com adsorção	4,63	0,1	15 min
Biodiesel com adsorção	4,69	0,1	2h
Biodiesel com óleo neutralizado	0,44	0,5	15 min
Biodiesel com óleo <i>in natura</i>	2,71	0,5	15 min
Biodiesel com adsorção	4,69	0,5	15 min
Biodiesel com óleo neutralizado	0,23	1	15 min
Biodiesel com óleo neutralizado/adsorção	0,48	1	15 min
Biodiesel com óleo <i>in natura</i>	4,53	1	15 min
Biodiesel com adsorção	4,42	1	15 min
Biodiesel com adsorção	4,69	1	2h
Biodiesel com óleo <i>in natura</i>	4,53	5	15 min
Biodiesel com adsorção	4,72	5	15 min

Para a obtenção da conversão da reação, fez-se reagir 100 g de óleo de mamona com álcool metílico na presença da solução catalítica. A quantidade de álcool foi calculada a partir da relação estequiométrica da reação de transesterificação (3:1) adicionando-se um excesso de 100 % para favorecer a formação do éster, e a quantidade de catalisador foi estudada entre 0,1 a 5 % em relação a massa de óleo utilizada. A conversão foi determinada pelo método da glicerina, que é calculada a partir da glicerina e alcalinidade combinada da fase éster, pois quando ocorre a reação a glicerina combinada do óleo (quantidade de triglicerídeos) diminui e a glicerina livre (quantidade de mono e diglicerídeo) aumenta. Já a alcalinidade combinada indica quanto de sabão foi produzido, ou seja, nos informa quanto de catalisador foi utilizado para produzir sabão e não para produzir éster. Então, conhecendo-se a glicerina combinada do óleo e da fase éster e alcalinidade da fase éster e da fase glicerínica, obtém-se a conversão em ésteres metílicos.

Para confirmar se o método da glicerina se aplica para a quantificação correta da conversão em ésteres metílicos, utilizou-se algumas amostras de biodiesel preparadas durante os estudos da reação de transesterificação e realizou-se análise de cromatografia em camada delgada – CCD. A análise consiste em coletar aproximadamente 0,1 mL da amostra e adicionar 0,9 mL de hexano e, em seguida, aplicar em uma placa cromatográfica contendo sílica como fase estacionária. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de hexano, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1, respectivamente. A placa cromatográfica após eluição foi revelada com aspersão de ácido fosfomolibdico 1% em etanol e o R_f das manchas do óleo de mamona e dos componentes das amostras foi determinado. A conversão da reação de transesterificação foi determinada com base nas áreas relativas de cada mancha formada na placa pelas amostras e pela intensidade da mancha.

Também foram realizados ensaios cinéticos com o biodiesel preparado com o óleo *in natura*, com óleo neutralizado e com o biodiesel preparado com o catalisador oriundo do processo de adsorção. Os tempos de reações foram de 15, 30, 45 e 60 minutos, a concentração de catalisador no meio foi de 1 % em relação a massa de óleo e a massa de álcool variou dependendo do índice de acidez do óleo. Depois de reagir pelo tempo determinado, esperou-se a separação de fases e só assim foram realizadas as análises necessárias.

3.5.1. Análises químicas

No biodiesel produzido foram realizadas as análises de alcalinidade livre e combinada (já descritas no item 3.3.2) e glicerina livre e combinada, para a determinação da conversão em ésteres metílicos.

Glicerina livre e combinada

A análise de glicerina livre determina quanto de mono- e diglicerídeo está presente no óleo de mamona e no biodiesel e a glicerina combinada especifica os triglicerídeos. Estes resultados foram usados para o cálculo da conversão.

O ensaio foi realizado conforme a norma da TECBIO método NTB A-0104 e NTB A-0204, adaptado a partir da United States Pharmacopeia. O procedimento utilizado segue as seguintes etapas: inicialmente pesa-se 3 g de biodiesel e adiciona-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de ácido sulfúrico 1:4 à amostra pesada. Agita-se vigorosamente e espera-se a separação das fases. A fase inferior determinará a glicerina livre e a fase superior será saponificada, liberando a glicerina da sua forma de éster. Essa etapa é feita adicionando-se 20 mL de água destilada, 5 mL de álcool etílico e 3ml de solução de NaOH 50 % e aquecendo-se esta mistura sob refluxo até a amostra não se apresentar mais turva sob agitação. À fase inferior é adicionado 25 mL da solução de periodato de sódio 10,5 g/L, 4 g de bicarbonato de sódio e 1,6 g de iodeto de potássio e, em seguida, titula-se com arsenito de sódio 6,5 g/L, até a viragem da cor marrom para incolor. As Equações 3.15 e 3.16, são usadas para calcular a glicerina livre e a combinada, respectivamente.

$$G.L.(%) = \frac{(V_B - V_1) \cdot F \cdot 28,05}{M_{Amostra}} \quad (3.15)$$

$$G.C.(%) = \frac{(V_B - V_2) \cdot T \cdot 25}{M_{Amostra} \cdot 50} \quad (3.16)$$

em que V_1 é o volume gasto na titulação da amostra de glicerina livre (mL); V_2 é o volume gasto na titulação da glicerina combinada (mL); T é o título da solução de arsenito de sódio ($T=2,3154$); 25 é o volume usado da solução de periodato de sódio (ml); 50 é volume de

amostra retirada depois do processo de saponificação (mL) e M_{Amostra} é a massa de biodiesel pesada (g).

3.6. Ensaio em coluna de leito poroso

Realizou-se antes do início dos ensaios de adsorção a caracterização do leito poroso. Determinou-se também as condições de operação necessárias para o estudo.

O sistema experimental utilizado é mostrado na Figura 3.2. A coluna foi construída em vidro, possuindo 2,5 cm de diâmetro interno e 35,7 cm de altura. O topo e a base da coluna são flangeados, possuindo placa distribuidora que garante um fluxo uniforme da solução pelo leito e tela para suporte de material na base, e uma tela para contenção de material sólido na parte superior. Um manômetro diferencial de mercúrio foi conectado na base e no topo da coluna para medir o diferencial de pressão do leito e uma bomba PUMP drive PD5002 (Heidolph) para bombear a solução para a coluna no sentido de fluxo ascendente.

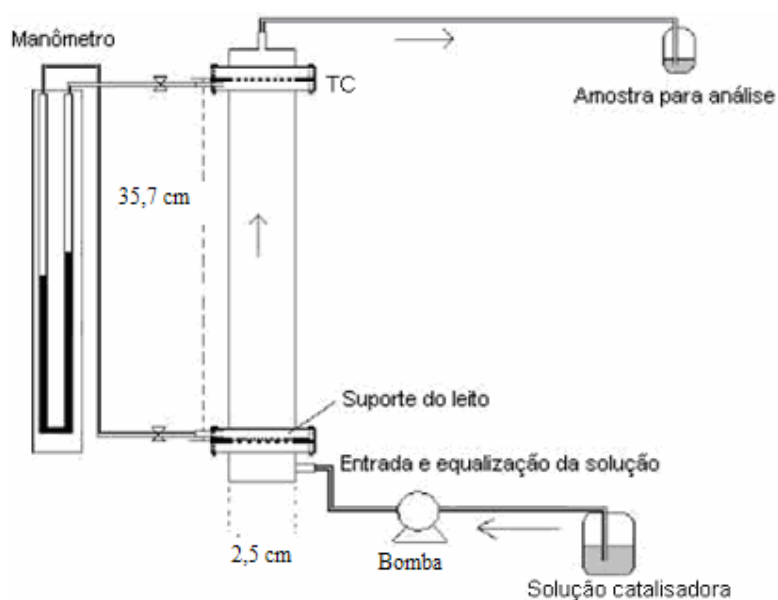


Figura 3.2 Esquema do aparato experimental para os estudos de adsorção em leito fixo.

3.6.1. Empacotamento do leito

O empacotamento do leito pelas partículas adsorventes foi realizado manualmente, adicionando-se cuidadosamente o material na coluna, promovendo uma agitação também manual para garantir um empacotamento uniforme. A massa de adsorvente na coluna foi determinada gravimetricamente, comparando a massa da coluna vazia com a coluna empacotada.

3.6.2. Caracterização do leito

Para os estudos cinéticos em leito fixo foi necessário realizar a caracterização do leito adsorvente para determinar as propriedades físicas que serão utilizadas no tratamento dos resultados experimentais.

O volume do leito foi determinado de forma analítica pela Equação 3.17, com base na altura (H_L) e no diâmetro da coluna (D_L).

$$V = \frac{\pi \cdot D_L^2 \cdot H_L}{4} \quad (3.17)$$

Logo, o volume do leito adsorvente é 175,24 cm³. Esse valor foi utilizado para o cálculo da densidade de empacotamento do leito.

Densidade de Empacotamento

A densidade de empacotamento do leito (ρ_E) pode ser calculada através da Equação 3.18, sendo a razão entre a massa total (M_L) de partículas dentro da coluna e o volume (V_L) interno da coluna.

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (3.18)$$

Porosidade do Leito

A porosidade do leito (ε) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com adsorvente. Pode ser obtida a partir da densidade de empacotamento do leito (ρ_E), conforme a Equação 3.19. Em que ρ_{ap} é a densidade aparente do material adsorvente, determinada no item 2.1.1 pela Equação 3.1.

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_E}{\rho_{ap}} \right) \quad (3.19)$$

3.6.3. Desenvolvimento experimental

Inicialmente, calculou-se a vazão mínima e máxima necessária para o processo de modo a satisfazer a condição da velocidade espacial (Equação 3.20), valor compreendido entre $1 - 2 \text{ h}^{-1}$, condição comumente exigida na indústria. Na Tabela 3.5 são mostradas as vazões mínima ($Q_{\min}$) e máxima ($Q_{\max}$) calculadas.

$$v = \frac{Q_T}{V_R} \quad (3.20)$$

em que, v é a velocidade espacial em h^{-1} , Q_T é a vazão em mL/min e V_R é o volume da coluna em cm^3 .

Tabela 3.5 Condição de operação para a coluna.

Vazão mínima (mL/min)	Vazão máxima (mL/min)
2,92	5,84

Os experimentos foram realizados nas vazões de 2 a 6 mL/min.

Foram realizados ensaios para determinar a curva de ruptura, a qual descreve a taxa de transferência de massa para o adsorvente. Esses ensaios consistiram em passar o fluido (solução catalisadora) que contém o adsorvato (água) através da coluna empacotada com adsorvente monitorando a concentração de saída pela análise de Karl Fischer. O início do experimento foi considerado no instante de saída da primeira gota de solução da mangueira conectada no topo da coluna. Aproximadamente 1 mL do efluente da coluna foi coletado em tempos pré-determinados. Com estes dados, foi possível construir a curva de ruptura (razão entre a concentração de saída normalizada pela concentração de alimentação versus tempo) para cada parâmetro estudado.

Foram realizadas duas bateladas de estudos de modo a avaliar a influência de dois parâmetros importantes na adsorção em colunas recheadas: o diâmetro da partícula adsorvente (mm) e a vazão de alimentação (mL/min), seguindo a metodologia descrita acima (construção das curvas de ruptura).

Em um processo de adsorção em coluna de leito fixo não apenas a porosidade da partícula adsorvente é importante, como se pôde observar no processo em batelada, mas o tamanho da partícula também vai influenciar na hidrodinâmica do leito (perda de carga e dispersão axial) e na transferência de massa do sorbato na região de filme externo da partícula adsorvente (Borba, 2006). Isso ocorre, pois em um leito não há agitação das partículas, o que dificulta o processo de transferência de massa. Dessa forma, o estudo de diâmetros diferentes de partículas é muito relevante nesta etapa do estudo. A vazão também é uma variável importante, pois vai ditar o tipo de caminho que o sorbato vai percorrer pelo comprimento da coluna.

O estudo de adsorção em colunas de leito fixo é relevante devido a importância destes sistemas em processos industriais, pois são mais eficientes e, por isso, reduzem os custos operacionais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação da metodologia descrita no capítulo anterior, bem como na discussão destes resultados.

4.1. Caracterização e preparação do adsorvente

4.1.1. Caracterização físico-química

Conforme descrito na seção, 3.1.1, determinou-se a faixa granulométrica pelo método Tyler/Mesh e os resultados estão representados pelo gráfico da Figura 4.1.

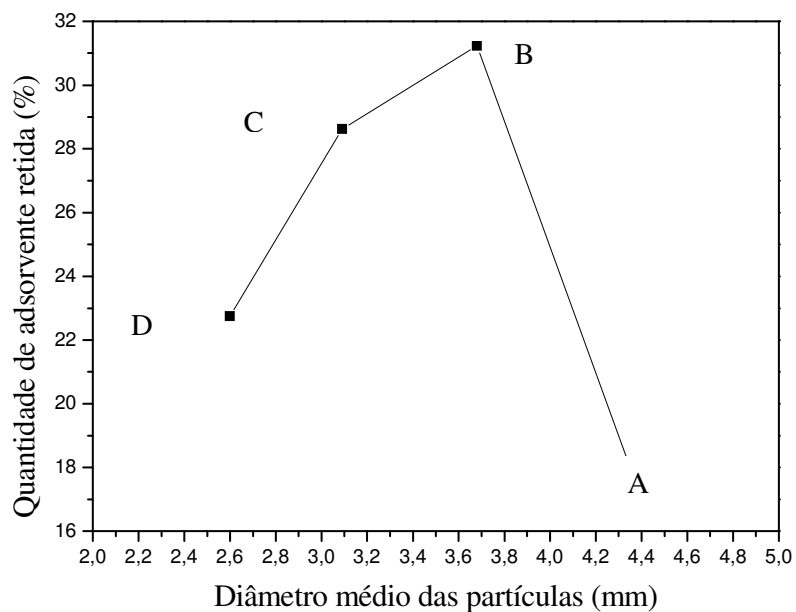


Figura 4.1 Distribuição granulométrica retida para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.

Observa-se pela Figura 4.1 que o maior número de partículas retidas foram as de diâmetro 3,68 mm. Logo, essas partículas foram inicialmente utilizadas em todos os estudos de adsorção monocomponente, embora para facilitar o processo de transferência de massa em um sistema do tipo agitado, quanto menor a partícula adsorvente menor é o efeito de resistência ao filme externo. A resistência à transferência de massa através do filme líquido externo depende das condições hidrodinâmicas do sistema, que já estão sendo favorecidas pela agitação mecânica.

Na Tabela 4.1, apresentam-se os dados da massa média das partículas retidas. Esses dados são importantes para a determinação da densidade aparente e, conseqüentemente, na determinação da densidade real e na porosidade da partícula de zeolito 3A.

Tabela 4.1 Massa média das partículas adsorventes.

Amostras	Massa Média (g)
A (4,38 mm)	0,05940
B (3,68 mm)	0,04080
C (3,09 mm)	0,02795
D (2,60 mm)	0,01809

Aplicando as Equações 3.1, 3.2, e 3.3, obtiveram-se os valores para densidade aparente, densidade real e porosidade, respectivamente. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros físicos do zeolito 3A.

Amostra	Densidade Aparente da partícula (g/cm³)	Densidade Real da partícula (g/cm³)	Porosidade da partícula
A (4,38 mm)	1,350	3,304	0,59
B (3,68 mm)	1,563	3,295	0,53
C (3,09 mm)	1,809	3,265	0,45
D (2,60 mm)	1,966	3,395	0,42

A densidade aparente, em geral, aumenta com a redução da porosidade, isto pode ser observado pela Tabela 4.2, a qual mostra que a densidade aparente é inversamente proporcional ao diâmetro médio das partículas, ou seja, quanto maior o diâmetro médio das partículas maior é a sua porosidade, explicitando um maior volume de vazios. Esse maior volume de vazios favorece o processo de adsorção, pois terá mais sítios disponíveis para que a molécula de água possa ficar retida no interior cristalino da partícula adsorvente.

A Figura 4.2 apresenta o difratograma da amostra de zeólita 3A obtida da análise da difração por raio X para a determinação da estrutura cristalina do material adsorvente.

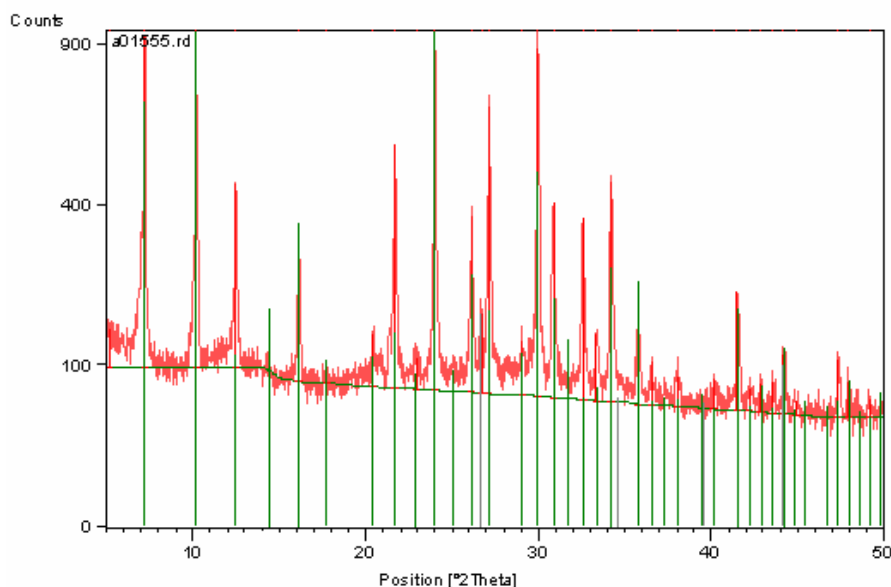


Figura 4.2 Difratogramas de raios-X da amostra de zeólita 3A comercial utilizada neste trabalho (vermelho) e de uma zeólita 3A padrão (verde).

Pode-se observar que o espectro da amostra (vermelho) foi confrontado com o espectro de uma amostra padrão de zeólita 3A (verde) disponível na biblioteca do equipamento de difração de Raios-X.

Verifica-se que a amostra utilizada neste trabalho apresentou picos compatíveis com os da amostra padrão do equipamento, ou seja, a amostra usada neste estudo apresenta

uma estrutura cristalina, como já era de se esperar segundo dados da literatura (Cavalcante, 1998), composta basicamente por óxidos de alumínio, óxidos de silício e de potássio. Contudo, também observou-se dois picos não existentes na amostra padrão ($2\theta \approx 26,5$ - 27 e $34,5$ - 35°), o que pode representar impurezas contidas na amostra em estudo. Vale ressaltar que tais impurezas não interferem na capacidade de peneira molecular destas zeólitas, pois apresentam-se em quantidades desprezíveis.

4.2. Estudos preliminares de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos estudos preliminares de adsorção em batelada e de informações de outros trabalhos, foram efetuados os ensaios em coluna, com o intuito comparativo.

4.2.1. Cinética de adsorção

Os resultados de cinética de adsorção foram avaliados em relação ao percentual de remoção de água (Equação 3.4) e através da determinação da difusividade (Equação 3.7), conforme metodologias descritas nas seções 3.2.1 e 3.2.3, respectivamente.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados do percentual de remoção de água para cada ensaio realizado.

Tabela 4.3 Percentual de remoção de água em sistema batelada.

Conc. Ads (%m/m)	30	40	50
Tempo (min)	Remoção de água (%)		
0	0	0	0
20	11,6	34,6	63,4
30	20,6	49,4	75,4
40	26,6	57,8	81,6
50	33,4	65,2	85
60	40,6	70	85,4
70	43	73	85,2

Observa-se da Tabela 4.3, que o aumento da concentração de adsorvente favorece o processo de remoção de água no sistema monocomponente metanol/água, ou seja, que o melhor percentual de remoção foi obtido para a concentração de adsorvente de 50% m/m. Na Figura 4.3, percebe-se que o equilíbrio químico é atingido mais rapidamente para a concentração de 50% m/m de adsorvente, isto é, a maior quantidade de água é adsorvida em um menor intervalo de tempo. Com isso, os estudos de equilíbrio foram realizados para a concentração de adsorvente de 50% m/m e tempo de contato entre sorbato/sólido de 70 minutos.

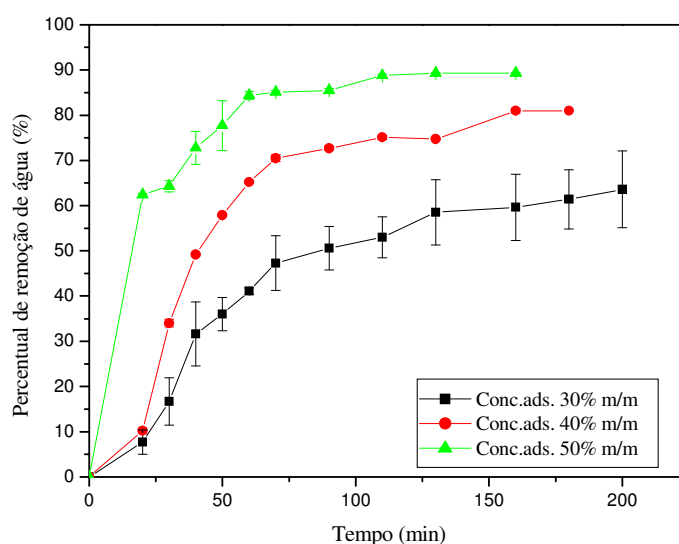


Figura 4.3 Percentual de remoção de água ao longo do tempo de contato adsorvente/adsorbato.

Ainda avaliando os dados de cinética de adsorção, foram construídas as curvas cinéticas em relação à quantidade de sorbato no tempo t (M_t) normalizada pela quantidade de sorbato no equilíbrio (M_∞) em função do tempo de retirada das amostras, até 200 minutos. Esta normalização foi realizada com a finalidade de facilitar a comparação entre as curvas dos ensaios realizados. Optou-se por estudar o efeito da concentração de adsorvente nas curvas cinéticas e não a temperatura, pois já é bastante conhecido na literatura que o aumento da temperatura favorece o processo cinético no zeólito 3A (Carmo et al., 2004; Albuquerque,

2003; Azevedo, 1993) e nosso interesse é realizar os estudos de adsorção à temperatura ambiente.

A Figura 4.4 apresenta os dados cinéticos com o ajuste do modelo proposto por Crank (1975) através da Equação 3.7.

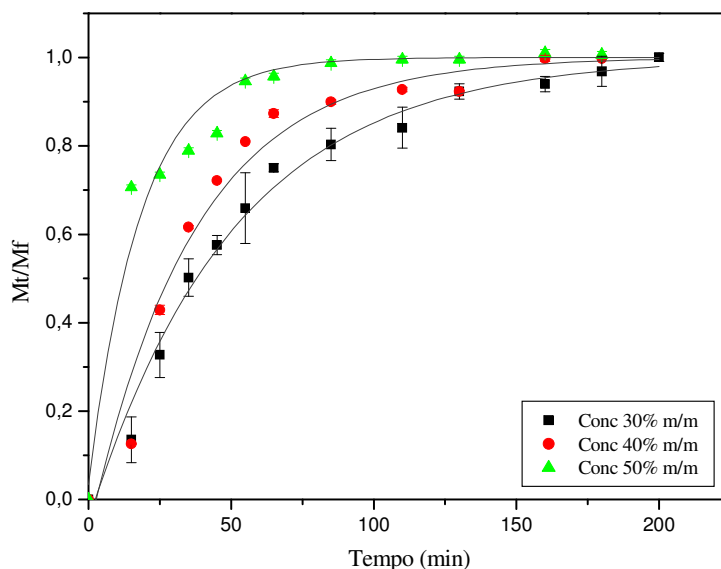


Figura 4.4 Curvas cinéticas de adsorção para remoção de água em batelada variando a concentração de adsorvente (30, 40 e 50% m/m).

Observa-se pela Figura 4.4 que o modelo proposto se ajustou bem aos resultados experimentais, e que foi possível calcular a difusividade para cada concentração de adsorvente estudada através de uma regressão deste modelo no programa Origin 6.0. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. A Tabela 4.4 apresenta os valores das difusividades aparentes e o coeficiente de determinação (R^2) para comprovar o bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 4.4. Valores de difusividade obtidos pelo modelo proposto por Crank (1975).

Concentração de adsorvente (% m/m)	Difusividade (cm ² /s)	R ²
30	6,65.10 ⁻⁷	0,99
40	9,02.10 ⁻⁷	0,97
50	2,02.10 ⁻⁶	0,96

A Tabela 4.4 mostra que a difusividade efetiva aumenta com a concentração de adsorvente, o que já era esperado, visto que mais sítios estarão disponíveis para que ocorra a difusão do adsorbato pela partícula adsorvente.

4.2.2. Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção para a remoção de água em zeolito 3A foram obtidas em sistema batelada variando-se a concentração das soluções em aproximadamente 2,3, 4, 5 e 6% da concentração inicial da solução metanol/água. Com a finalidade de verificar o ajuste aos dados experimentais, foi avaliado o modelo de Henry. Para tanto, foi empregado um método de estimação linear do programa computacional Origin 6.0. Para este modelo obteve-se um bom ajuste aos dados experimentais, visto que toda isoterma de adsorção a baixas concentrações deve se aproximar a uma forma linear, o que pôde ser observado na Figura 4.5.

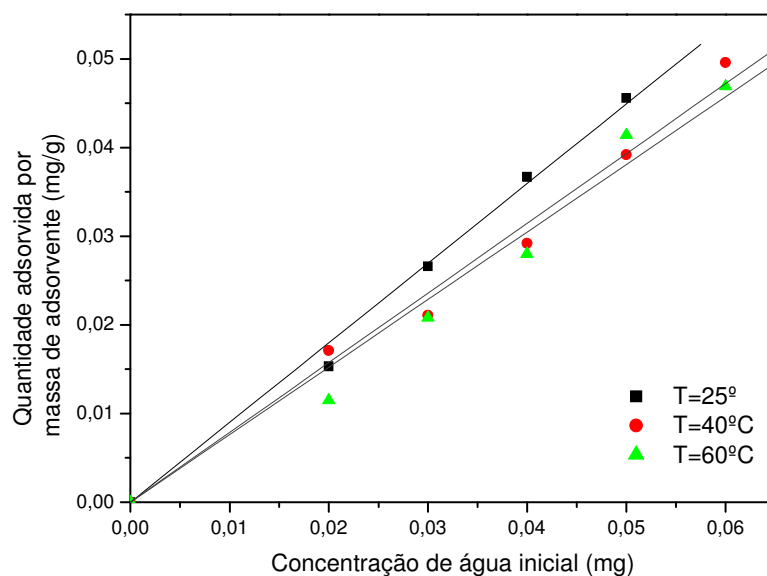


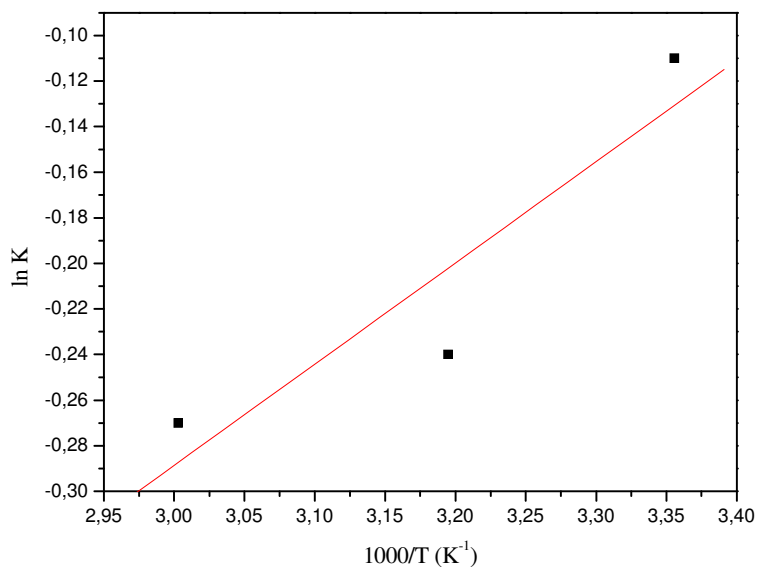
Figura 4.5 Isotermas de adsorção de água em zeólito 3A com regressão linear segundo Henry.

Observa-se claramente que as isotermas obtidas são todas lineares, ou seja, indicam que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. Conclui-se que as isotermas são favoráveis ao processo de adsorção, sendo possível remover a água mesmo quando esta encontra-se em baixas concentrações. Os parâmetros de equilíbrio estimados pelo modelo de Henry são mostrados na Tabela 4.5, e confirmam através do valor de R o bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 4.5. Parâmetros do modelo de Henry.

Temperatura (°C)	K	R ²
25	0,8985	0,9975
40	0,7865	0,9939
60	0,7620	0,9913

Os valores da constante de Henry confirmam também a relação inversamente proporcional da temperatura com a capacidade de adsorção. Essa constante está relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente, indicando uma afinidade do adsorvente pelo soluto. A partir da construção de um gráfico de dados experimentais $\ln K$ versus $1/T$ (Figura 4.6), obteve-se uma reta e da inclinação desta reta e da Equação 3.6 estimou-se o calor de adsorção para o sistema em estudo.

Figura 4.6 Gráfico de $\ln K$ versus $1000/T$ para os dados de equilíbrio.

A partir da regressão linear do gráfico apresentado na Figura 4.6, determinou-se o calor de adsorção (ΔH) que foi de $-3,67$ Kcal/mol. Confirmando que o processo é exotérmico,

ou seja, libera calor, em função das forças de adsorção envolvidas. O valor também está coerente com o resultado obtido por Carmo et al. (2004), que estudou o sistema metanol-água.

4.3. Estudo do catalisador básico homogêneo (Metóxido de Potássio- $\text{CH}_3\text{O}^-\text{K}^+$)

4.3.1. Planejamento Experimental

A Tabela 4.6 apresenta as respostas para quantidade de água presente no meio reacional e para quantidade de metilato formado, do planejamento 3^2 com duplicata no ponto central para a reação de formação do catalisador básico homogêneo com dois fatores, três níveis e duas respostas.

Tabela 4.6 Resultados do planejamento fatorial 3^2 para a quantidade de água presente no meio reacional e para quantidade de metilato formado.

Experimento	Concentração de KOH (%)	Concentração de adsorvente (%m/m)	Quantidade de água presente no meio reacional (%)	Quantidade de metilato formado (%)
1	25	40	$0,54 \pm 0,019$	$23,94 \pm 1,77$
2	17,5	40	$0,77 \pm 0,019$	$15,3 \pm 1,77$
3	17,5	30	$0,6 \pm 0,019$	$16,26 \pm 1,77$
4	25	30	$1 \pm 0,019$	$21 \pm 1,77$
5	17,5	40	$0,7 \pm 0,019$	$15,95 \pm 1,77$
6	10	30	$0,53 \pm 0,019$	$9,99 \pm 1,77$
7	17,5	50	$0,81 \pm 0,019$	$14,71 \pm 1,77$
8	25	50	$0,59 \pm 0,019$	$24,08 \pm 1,77$
9	10	40	$0,74 \pm 0,019$	$7,9 \pm 1,77$
10	17,5	40	$0,68 \pm 0,019$	$15,94 \pm 1,77$
11	10	50	$0,7 \pm 0,019$	$8,32 \pm 1,77$

Erro experimental da resposta quantidade de metilato formado = 1,77 %; Erro experimental para a quantidade de água no meio reacional = 0,019 %.

Observa-se na Tabela 4.6 que as maiores quantidades de metilato formado foram obtidas para os experimentos 1,4 e 8, nos quais utilizou-se a maior concentração de KOH na solução catalítica. Já para a quantidade de água no meio reacional, os experimentos que apresentaram os melhores resultados, ou seja, a menor quantidade de água foram o 1 e o 6.

Nestes experimentos, logo após a reação foram realizadas as análises de alcalinidade livre e de Karl Fischer de modo que a solução não absorvesse umidade do laboratório. Observa-se que a quantidade de metilato formado é proporcional à concentração de KOH utilizada na reação. Isso ocorreu devido a Lei de Chatelier (já mencionada anteriormente), pois com o constante deslocamento do equilíbrio da reação houve um favorecimento ao aproveitamento completo do KOH usado para a formação do metilato. O mesmo não foi verificado com um catalisador sem ter passado pelo processo de adsorção, no qual a quantidade de água presente no meio foi de 2,14 % e a quantidade de metilato formado foi de 5,13 % (para uma solução catalítica com 10 % de KOH), o que se pode concluir que o processo de adsorção otimiza a produção do metilato de potássio.

A análise estatística das duas respostas apresentadas na Tabela 4.6 serão discutidas separadamente para o melhor entendimento do leitor.

4.3.1.1. Quantidade de metilato formado na reação

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. Analisando cada experimento estatisticamente, foi obtido um modelo matemático, o qual representa bem a influência das variáveis e das suas interações. A Tabela 4.7 apresenta os efeitos das variáveis estudadas para a quantidade de metilato formado.

Tabela 4.7 Efeitos estimados para a quantidade de metilato formado.

Parâmetros	Efeitos	p
Média	15,78 ± 0,12	0,00005
Conc.KOH (C)	14,27 ± 0,30	0,00045
Conc.KOH (C ²)	-0,28 ± 0,23	0,3529
Conc.ads (A)	-0,04 ± 0,30	0,8921
Conc.ads (A ²)	0,15 ± 0,23	0,5775
C com A	2,37 ± 0,37	0,0237

C é a concentração de KOH na solução catalítica; A é a concentração de adsorvente colocado no meio reacional.

Analisando os efeitos da Tabela 4.7 para a quantidade de metilato de potássio formado, observa-se que a variável concentração de KOH no termo linear e a interação entre as variáveis concentração de KOH e concentração de adsorvente apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 90 %. Observa-se também que ambos os efeitos significativos foram estatisticamente positivos, ou seja, quanto maior a concentração de KOH mais metilato de potássio será formado. Verifica-se que a variável concentração de KOH é muito significativa devido ao seu baixo valor de p (teste de probabilidade). Este resultado era o esperado, pois o KOH é o reagente limitante da reação.

Observa-se também pela Tabela 4.7 que para a concentração de adsorvente, o termo quadrático se apresentou mais significativo estatisticamente quando comparado com o termo linear, pois o valor de p para o modelo linear é muito maior do que o apresentado pelo quadrático. Em relação aos efeitos positivos e negativos para o termo quadrático e linear, respectivamente, observa-se que há uma tendência em minimizar a concentração de adsorvente para obter o melhor resultado, contudo esse valor é representado pelo valor intermediário da concentração de adsorvente estudado, ou seja, acima da concentração de 40 % m/m de adsorvente o resultado não muda, o que implica em um menor custo na aplicação do processo de adsorção durante a reação de formação do catalisador.

Realizando uma análise da regressão linear dos resultados obtidos, obtém-se a equação do modelo que representa a variável resposta quantidade de metilato através de um modelo matemático estatístico (Equação 4.1).

$$\text{Metilato}(\%) = 15,7627 + 7,135C_1 + 1,1875C_1A_1 \quad (4.1)$$

$$\pm 0,1123 \quad \pm 0,1520 \quad \pm 0,1862$$

A Tabela 4.8 é a tabela ANOVA, gerada pelo programa STATISTICA 6.0, que apresenta a análise das variâncias para a quantidade de metilato de potássio formado.

Tabela 4.8 Análise da variância (ANOVA) para a resposta quantidade de metilato de potássio formado durante a reação.

Fonte de Variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}
Regressão	315,3736	8	39,4217	284,22
Erro	0,2774	2	0,1387	
Total SS	315,651	10		

$R^2 = 0,98$ e $F_{\text{tabelado}} = 9,37$

Pelo coeficiente de determinação (R^2) já é possível afirmar que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Porém, esse resultado também pode ser confirmado pelo teste F, o qual apresenta a significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA. Segundo o teste F, para um parâmetro ser significativo estatisticamente, seu valor calculado (Tabela 4.8) deve ser maior que o valor de F tabelado (Rodrigues, 2005). Comparando o valor de F calculado com o F tabelado, observa-se que a condição do teste foi satisfeita indicando uma regressão muito significativa e sugerindo uma boa representação dos dados experimentais pelo modelo estatístico.

A Figura 4.7 apresenta uma comparação entre os valores observados experimentalmente e os preditos pelo modelo estatístico. Observa-se por esta Figura que os dados experimentais se aglomeraram próximos a reta do modelo, indicando que o modelo estatístico se ajustou muito bem aos dados experimentais.

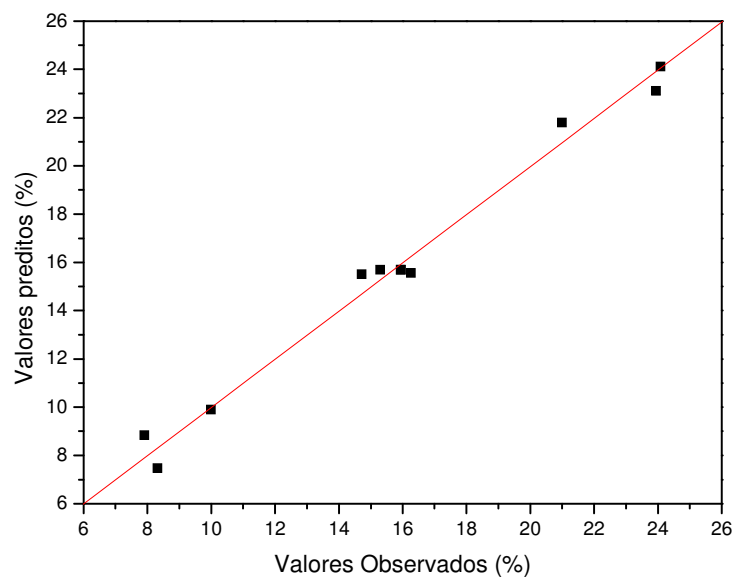


Figura 4.7 Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados experimentalmente para a resposta quantidade de metilato de potássio formado durante a reação.

A Figura 4.8 representa a superfície de resposta para a variável dependente quantidade de metilato de potássio formado em função da concentração de KOH e concentração de adsorvente.

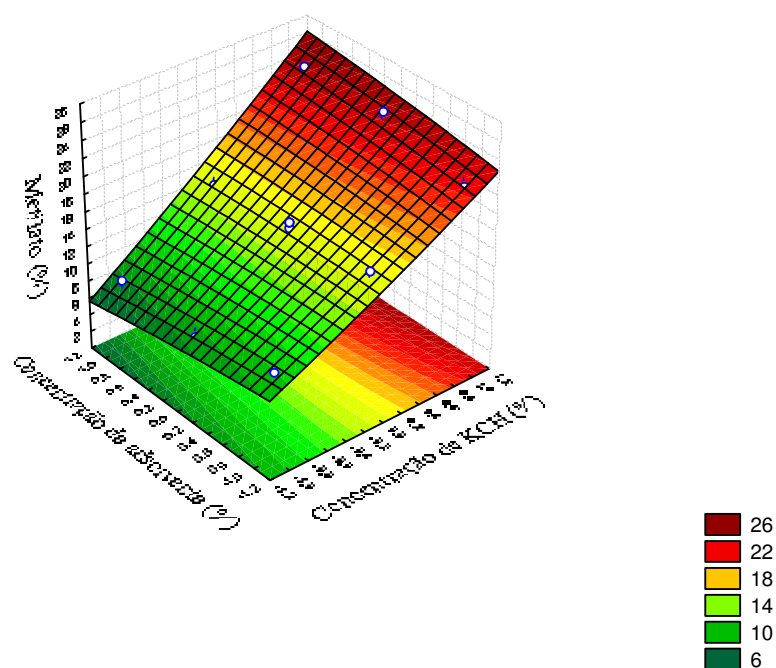


Figura 4.8 Superfície resposta para a quantidade de metilato formado na reação.

Analisando a Figura 4.8 observa-se a forte influência da concentração de KOH na quantidade de metilato formado. Este resultado indica que quanto maior a concentração de KOH utilizada maior será a quantidade de metilato presente na solução catalítica.

4.3.1.2. Água presente no meio reacional (%)

Para a variável dependente quantidade de água no meio reacional (%), nenhuma variável independente apresentou resultado significativo estatisticamente, apenas a interação entre a concentração de KOH e a concentração de adsorvente no modelo linear foi significativo estatisticamente, é o que mostra a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Efeitos estimados para a quantidade de água presente no meio reacional.

Parâmetros	Efeitos	p
Média	0,7005 ± 0,0242	0,0012
Conc.KOH (C)	0,0267 ± 0,0193	0,3010
Conc.KOH (C²)	0,0363 ± 0,0297	0,3458
Conc.ads (A)	-0,005 ± 0,0193	0,8197
Conc.ads (A²)	0,0286 ± 0,0297	0,4359
C com A	-0,145 ± 0,0236	0,0255

Observa-se pela Tabela 4.9 que apenas a interação entre a concentração de KOH e a concentração de adsorvente foram estatisticamente significativos para um intervalo de confiança de 90 %. Verifica-se que o efeito foi negativo, ou seja, quanto menor a relação entre estas duas variáveis independentes, melhor será o resultado. Neste trabalho, o melhor resultado significa uma menor quantidade de água presente no meio reacional. Contudo, mesmo que os parâmetros estudados não tenham apresentado um comportamento esperado, sabe-se através dos estudos preliminares de adsorção (seção 4.2) que a concentração de adsorvente é um fator muito importante e que apresenta uma relevante influência tanto na quantidade de água presente no meio reacional quanto para a quantidade de metilato formado. Portanto, o que pode ser concluído desse efeito não significativo estatisticamente, é que o intervalo de adsorvente estudado já se encontra em uma faixa ótima de estudo, ou seja, o adsorvente utilizou sua capacidade máxima de adsorção que foi de 85 % de remoção de água (conforme visto na Tabela 4.3). Logo, pode-se utilizar o nível mínimo de concentração de adsorvente (30% m/m) para se obter o melhor resultado (menor quantidade de água). O mesmo ocorre para a concentração de KOH, pois a quantidade de água formada durante a reação depende da quantidade de KOH utilizada por tratar-se de uma reação estequiométrica (1:1) tendo como reagente limitante o Hidróxido de Potássio.

Os resultados da Tabela 4.9 podem ser confirmados através do teste F, mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Análise da variância (ANOVA) para a resposta quantidade de água no meio reacional.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F
Regressão	0,18098	8	0,0226	10,13
Erro	0,0044	2	0,0022	
Total SS	0,1855	10		

$R^2 = 0,50$; $F_{\text{Tabelado}} = 9,37$

O valor de F calculado é apenas um pouco maior do que F tabelado e o valor do coeficiente de determinação está muito distante de 1, sugerindo que o modelo não se ajustará aos dados experimentais.

4.4. Caracterização e preparação do óleo de mamona

4.4.1. Caracterização físico-química do óleo de mamona

A Tabela 4.11 mostra os parâmetros físico-químicos determinados para o óleo de mamona utilizado nas reações de transesterificação. As análises apresentadas nesta Tabela foram realizadas conforme metodologias descritas no capítulo anterior (Materiais e Métodos). Como foram utilizados duas amostras de óleo de mamona, uma na sua forma *in natura* e outro neutralizado, as duas foram caracterizadas para que se possa comparar a diferença entre elas.

Tabela 4.11. Parâmetros físico-químicos do óleo de mamona.

Parâmetros físico-químicos	Óleo de mamona (neutralizado)	Óleo de mamona (<i>in natura</i>)
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,44	4,69
Índice de Iodo (g/100g)	83,45	83,45
Índice de saponificação (meq KOH/g)	171,83	169,35
Glicerina combinada (%)	-	8,099

Observa-se da Tabela 4.11 que o óleo neutralizado apresenta um índice de acidez muito menor do que o óleo in natura, indicando que o processo de neutralização foi eficiente. Verificou-se também um alto valor no índice de iodo confirmando a presença de compostos insaturados, para os dois óleos estudados. A análise de glicerina combinada não faz parte das análises necessárias para a caracterização do óleo, porém fez-se essa análise para saber até que ponto a neutralização do óleo poderia interferir nas características originais do óleo de mamona.

A Figura 4.9 apresenta o perfil cromatográfico obtido na caracterização da composição química do óleo de mamona pela análise de cromatografia gasosa (CG/MS).

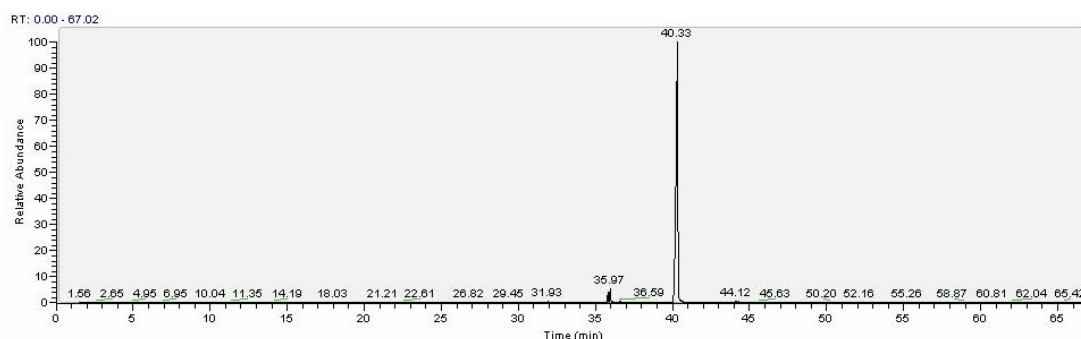


Figura 4.9 Cromatograma obtido por cromatografia gasosa (CG/MS) para o óleo de mamona.

Verifica-se que o cromatograma apresenta um pico bem alto que representa o ácido ricinoléico, principal constituinte do óleo de mamona. Na Tabela 4.12 encontram-se todos os ésteres determinados pela análise cromatográfica e os ésteres já descritos na literatura. Conclui-se que o óleo de mamona está dentro dos padrões já conhecidos e que a análise de CG/MS foi bastante eficaz para a caracterização química. Obteve-se também através desta análise a massa molar do óleo de mamona que foi de 891,0984 g/mol.

Tabela 4.12. Composição em ácido graxos do óleo de mamona determinada por CG/MS.

Ácido graxo	Composição	CG/MS (%)	Referências da literatura	
			DIN 55939 (%)	Bockisch (%)
ácido ricinoléico	C 18:1-OH	94,19	86–92	92-90
ácido linoléico	C 18:2	2,84	2,8–6	3–6
ácido oléico	C 18:1	2,01	2,5–4	2–4
ácido palmítico	C 16:0	0	1–1,5	1–1,5
ácido esteárico	C 18:0	0,52	0,5–1,5	0,5–2
ácido linolenico	C 18:3	0,44	0,2-0,8	0,2–0,6

Fonte: Scholz e da Silva (2007).

4.5. Reação de transesterificação do óleo de mamona

Conforme descrito na seção 3.5, foram realizadas as reações de transesterificação do óleo de mamona *in natura* e neutralizado. Pôde-se avaliar nestes experimentos a influência do índice de acidez do óleo de mamona, da remoção de água do catalisador e da neutralização do óleo na conversão final de ésteres metílicos. A conversão foi determinada pelo método da glicerina e confirmada pela análise de CCD (cromatografia em camada delgada). A Tabela 4.13 apresenta os resultados de conversão determinados pelos dois métodos para algumas amostras estudadas.

Tabela 4.13 Resultados de conversão para as análises de glicerina e de CCD.

Conversão por CCD	Conversão pela análise de GC
93,89 ± 3	93,5
96,5 ± 3	93,25
84,35 ± 3	93,88
86,53 ± 3	93,56
82,26 ± 3	93,95
79,57 ± 3	94,79
83,84 ± 3	94,62
86,64 ± 3	94,05
81,06 ± 3	94,77
77,03 ± 3	89,09
43,52 ± 3	72,73
2,56 ± 3	6,94

Observa-se pela Tabela 4.13 que os resultados obtidos pelos dois métodos são muito próximos, reforçando a boa aplicabilidade do método da glicerina para a determinação da conversão, e justificando o seu uso neste trabalho.

A Tabela 4.14 mostra os resultados de conversão para cada ensaio realizado.

Tabela 4.14. Resultados de conversão em ésteres metílicos para as condições de reação estudadas.

AMOSTRA	Índice de acidez (mgKOH/g)	Conc. de catalisador (%)	Conversão (%)	Tempo de reação (min)
A	0,44	0,1	80,85	15
B	4,63	0,1	13,45	15
C	4,63	0,1	12,63	15
C	4,69	0,1	13,82	120
A	0,44	0,5	91,97	15
B	2,71	0,5	87,55	15
C	4,69	0,5	19,88	15
A	0,23	1	92,49	15
B	4,53	1	89,09	15
C	4,42	1	91,79	15
C	4,69	1	91,09	120
D	0,48	1	93,79	15
B	4,53	5	72,73	15
C	4,72	5	89,16	15

As amostras foram classificadas em A, B, C e D para que fique mais fácil de entender cada ensaio realizado: **Amostra A** - biodiesel preparado a partir da transesterificação do óleo de mamona neutralizado, **Amostra B** - biodiesel preparado a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona *in natura* (com elevado índice de acidez), **Amostra C** - biodiesel preparado a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona *in natura* e com o catalisador oriundo do processo de adsorção, ou seja, com uma menor quantidade de água e **Amostra D** - biodiesel preparado a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona neutralizado e com o catalisador oriundo do processo de adsorção.

Observa-se também pela Tabela 4.14 que a conversão em ésteres metílicos ocorre logo no início da reação, com 15 minutos, não apresentando nenhuma diferença entre os tempos estudados.

4.5.1. Influência da neutralização do óleo

A Tabela 4.15 apresenta os processos para que possa ser feita a comparação entre os processos com e sem neutralização.

Tabela 4.15. Efeito da neutralização do óleo de mamona.

AMOSTRA	Índice de acidez (mgKOH/g)	Conc. de catalisador (%)	Conversão (%)	Tempo de reação (min)
A	0,44	0,1	80,85	15
B	4,63	0,1	13,45	15
A	0,44	0,5	91,97	15
B	2,71	0,5	87,55	15
A	0,23	1	92,49	15
B	4,53	1	89,09	15

Observa-se que para cada concentração de catalisador estudada, a conversão melhora significativamente quando o processo utiliza o óleo neutralizado, principalmente para a menor concentração de catalisador. Essa melhora foi em média de 5 %, exceto para a concentração de catalisador menor, no qual se obteve uma melhora muito maior na conversão.

Pôde-se observar destes experimentos é que para algumas reações ocorreu a separação de fases (éster e glicerina) como foi o caso das reações realizadas com concentração de catalisador no meio reacional de 1 %. Esse resultado já era esperado, pois em estudos anteriores observou-se que os melhores resultados de conversão em biodiesel são obtidos com esta concentração de catalisador. Para as concentrações de 0,1 e 5 % realizadas com o óleo *in natura* não ocorreu a separação da fase glicerina, o que pode ser explicado pelo

fato de que, na concentração mais baixa, a quantidade de catalisador é insuficiente para que a conversão de triglicerídeos em ésteres aconteça, restando ainda no meio reacional uma quantidade significativa de mono e diglicerídeo (Essa quantificação foi avaliada através da análise de CCD e pode ser observada no Anexo I). Outra explicação, é que como o óleo de mamona está ácido, grande parte do catalisador irá reagir com os ácidos graxos livres para formar sabão, reduzindo sua eficiência para a formação de ésteres. Já na concentração de catalisador maior, essa separação não foi observada devido ao excesso de álcool ser muito elevado favorecendo a dissolução da fase glicerina na fase éster. Contudo, quando utilizou-se o óleo neutralizado, observou-se a separação de fases, o que pode ser explicado pelo fato de que a etapa de neutralização se comporta como uma etapa de reação, mesmo sem acrescentar álcool e catalisador. E é por isso que os resultados utilizando este óleo foram tão bons quanto os resultados apresentados pelas reações que utilizaram o catalisador com remoção de água por adsorção.

A Tabela 4.16 apresenta os valores da glicerina livre e combinada para o óleo in natura e o óleo neutralizado. Essa análise confirma que a etapa de neutralização atua como uma etapa de reação, convertendo triglicerídeos em monoglicerídeos, diglicerídeos e éster.

Tabela 4.16. Glicerina livre e combinada para o óleo de mamona *innatura* e neutralizado.

Amostra	G.L. (%)	G.C. (%)
óleo de mamona in natura	-	8,0997
óleo de mamona neutralizado	0,2894	-

Verifica-se que o óleo neutralizado não tem mais nenhum triglicerídeo, o que indica o acontecimento de uma reação. Durante uma reação de transesterificação, a glicerina combinada diminui (que são os triglicerídeos) e a glicerina livre aumenta (que são os mono e diglicerídeos).

4.5.2. Influência do índice de acidez

A Tabela 4.17 mostra os ensaios para a avaliação do efeito do índice de acidez do óleo de mamona na conversão.

Tabela 4.17. Efeito do índice de acidez (I.A) do óleo de mamona.

AMOSTRA	Índice de acidez (mgKOH/g)	Conc. de catalisador (%)	Conversão (%)	Tempo de reação (min)
A	0,44	0,5	91,97	15
B	2,71	0,5	87,55	15
C	4,69	0,5	19,88	15

Verifica-se que o elevado índice de acidez do óleo não favorece a reação de transesterificação, o que é apresentado pelos menores valores de conversão. Isso acontece, pois o elevado percentual de ácidos graxos livres favorece a reação de saponificação, reduzindo a eficiência do catalisador para a produção de éster. Este resultado pode ser mais claramente observado nas reações com concentração de catalisador no meio reacional de 0,5 % para as amostras B e C (sem neutralização do óleo) na qual a conversão é significativamente maior quando o valor do índice de acidez do óleo é menor.

4.5.3. Influência da remoção de água do catalisador

A Tabela 4.18 apresenta os resultados que melhor representam o efeito da adsorção da água formada durante a reação do catalisador.

Tabela 4.18 Influência da remoção de água do catalisador.

AMOSTRA	Índice de acidez (mgKOH/g)	Conc. de catalisador (%)	Conversão (%)	Tempo de reação (min)
B	4,53	1	89,09	15
C	4,42	1	91,79	15
B	4,53	5	72,73	15
C	4,72	5	89,16	15

Na Tabela 4.18, pode-se observar que os resultados de conversão, para os ensaios que foram realizados com o catalisador com remoção de água por adsorção, são melhores do que os resultados obtidos com os ensaios sem adsorção, apresentando uma melhora de 12 %. Ressaltando o efeito negativo da água quando em contato com o meio reacional e confirmando que quando a água é retirada durante a reação de formação do catalisador mais metilato de potássio é formado, favorecendo a reação de transesterificação e desfavorecendo a de saponificação.

A Figura 4.10 apresenta os resultados de uma forma geral para as reações realizadas com o óleo de mamona neutralizado e catalisador sem remoção de água, com o óleo in natura e com catalisador sem remoção de água e com óleo in natura e com o catalisador com remoção de água por adsorção. A concentração de catalisador no meio reacional foi de 1 % em relação a massa de óleo (100 g).

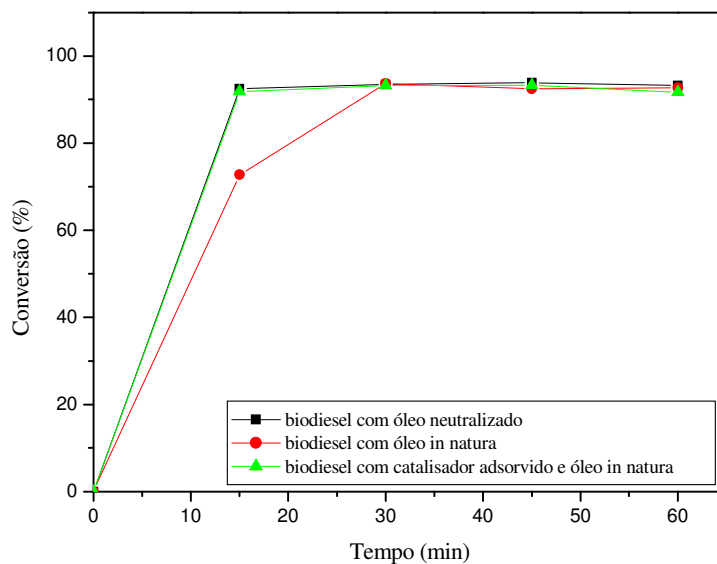


Figura 4.10 Reação de transesterificação em diferentes condições usando 1 % de catalisador no meio reacional.

A Figura 4.10 mostra que para a concentração de catalisador estudada, a utilização do óleo de mamona *in natura* apresenta a mesma conversão para as outras reações empregando óleo de mamona neutralizado e catalisador isento de água. Ou seja, essa concentração de catalisador é o ponto otimizado da reação de transesterificação.

4.6. Ensaios em coluna de leito poroso

4.6.1. Caracterização do leito fixo

A Tabela 4.19 apresenta os dados obtidos para a porosidade e densidade do leito fixo aplicando as Equações 3.18 e 3.17, respectivamente.

Tabela 4.19. Propriedades físicas do leito fixo.

Amostra	Porosidade do leito	Densidade do leito(g/cm ³)
A (dp=4,38 mm)	0,49	0,69
B (dp=3,68 mm)	0,59	0,65
C (dp=3,10 mm)	0,64	0,65

Observa-se pela Tabela 4.19 que a porosidade do leito aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui. Esse resultado pode ser justificado devido uma maior uniformidade no tamanho das partículas de menor diâmetro. Já a densidade do leito não variou muito, permanecendo quase constante, pois a massa de adsorvente dentro da coluna foi quase a mesma para as três amostras.

Nos ensaios posteriores, preparou-se uma solução catalítica com concentração de 10% m/m de KOH em metanol. Depois da dissolução completa do KOH, esperou-se que a solução atingisse a temperatura ambiente para iniciar os experimentos de adsorção em leito fixo.

4.6.2. Influência do tamanho da partícula

A cinética do processo de remoção de água da solução catalítica em uma coluna de leito poroso é representada por curvas de ruptura, que são mostradas na Figura 4.11, avaliadas a partir da concentração em cada ponto, normalizada pela concentração inicial (C_0), em função do tempo de retirada das amostras. Cada ensaio cinético era interrompido quando a concentração da solução que deixava o leito tinha atingido pelo menos 80% da concentração inicial ou quando a concentração de saída era igual à de entrada. Esta condição não foi observada para o menor diâmetro de partícula. Os diâmetros utilizados nesta etapa foram 3,1, 3,68 e 4,38 mm. O procedimento de empacotamento da coluna foi o mesmo para os três diâmetros.

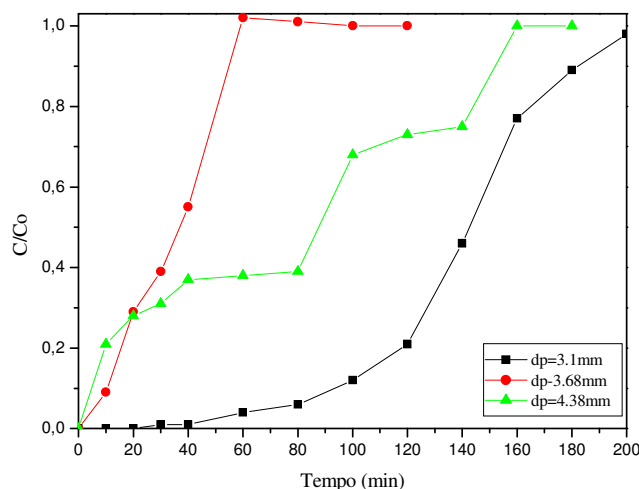


Figura 4.11 Influência do diâmetro da partícula na adsorção de água da solução catalítica utilizada na reação de transesterificação (curvas de ruptura).

A partir das curvas de ruptura apresentadas na Figura 4.9 foi possível confirmar a aplicação da adsorção como método para a remoção de água da solução catalítica. O formato em “S” da curva de ruptura para o ensaio utilizando diâmetro da partícula de 3,10 mm, indica a remoção mais adequada da água, porém, o seu formato mais aberto e alongado demonstra que ocorreu uma maior resistência à transferência de massa em relação aos outros diâmetros durante o processo. Contudo, observa-se também que para a partícula menor, obteve-se a maior remoção de água, podendo ser visto nos primeiros pontos da curva, no qual toda água inicial ($C/C_0=0$) foi adsorvida, possivelmente devido a diminuição do tempo de difusão do soluto nos poros do adsorvente. Uma vez que partículas com menor tamanho apresentam poros com menor caminho a ser percorrido pelo soluto, a difusão ocorre mais facilmente e, conseqüentemente, a adsorção aumenta. Podendo-se concluir que a resistência a transferência de massa ocorre ao nível externo, pela formação de um filme externo à partícula e que a difusão intrapartícula é facilitada pelos motivos já apresentados.

Para o diâmetro de 3,68 mm obteve-se a menor resistência à transferência de massa, observada pela verticalidade da curva de ruptura. Para o diâmetro maior ($dp = 4,38$

mm), o comportamento da curva não apresentou nenhuma tendência, nem ao formato “S” e nem à verticalidade.

Portanto, nos ensaios de adsorção de água da solução catalítica em uma coluna de leito poroso, o melhor resultado apresentado em relação a quantidade adsorvida foi com o diâmetro da partícula igual a 3,10 mm, porém apresentou a maior resistência a transferência de massa. Já para o diâmetro de partícula intermediário ($d_p=3,68$ mm) obteve-se a menor resistência a transferência de massa, contudo a quantidade adsorvida foi um pouco menor do que a obtida com o diâmetro menor. Avaliando os efeitos de uma forma comparativa, conclui-se que os dois diâmetros podem ser utilizados para obtenção de resultados mais satisfatórios.

Na próxima etapa do estudo de adsorção em coluna de leito fixo, optou-se por utilizar a partícula de menor diâmetro.

4.6.3. Influência da vazão

Para a avaliação do efeito da vazão na adsorção de água em zeólita 3A a concentração de alimentação foi mantida constante em torno de 2,3%, enquanto a vazão foi variada em 2 e 6 mL/min.

A Figura 4.12 apresenta as curvas de ruptura para a influência de diferentes vazões de alimentação. A vazão é um parâmetro relevante a ser estudado, pois, macroscopicamente, o aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão no interior da partícula.

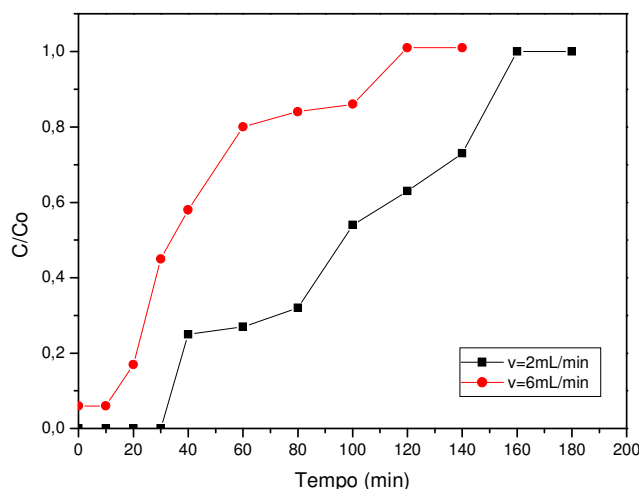


Figura 4.12 Curvas de ruptura para a influência de diferentes vazões de alimentação.

Verifica-se pela Figura 4.12 que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, o que indica a forte influência da vazão nas resistências difusionais.

Segundo Kleinubing (2006), a zona de transferência de massa (ZTM) representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão.

Observa-se que a maior vazão ($v=6$ mL/min) apresentou uma menor zona de transferência de massa quando comparada com os outros resultados, representada pela acentuada inclinação da curva de ruptura. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência difusional, e conseqüentemente, um processo de adsorção mais favorável.

Como neste estudo foi utilizada a partícula de menor diâmetro ($d_p = 3,10$ mm), houve uma união dos dois efeitos já observados anteriormente para que o melhor resultado fosse obtido para a maior vazão. Devido ao menor tamanho da partícula o processo de difusão intrapartícula é favorecido pelo menor caminho que o adsorbato deverá percorrer, mas ainda assim foi observada uma maior resistência à transferência de massa ao nível externo a partícula. Este segundo efeito (resistência ao nível externo a partícula) foi reduzido na

segunda etapa do estudo, no qual variou-se a vazão de alimentação, fazendo com que a maior vazão favorecesse a transferência de massa.

Assim pode-se concluir que a vazão ótima foi de 6 mL/min, pois minimizou as resistências externas a transferência de massa.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível tirar as seguintes conclusões:

Os resultados dos ensaios preliminares de adsorção mostraram que a melhor remoção de água foi de 85,4% para a concentração de adsorvente de 50% m/m (Tabela 4.3) e o equilíbrio químico foi atingido com 70 minutos de contato adsorvente/adsorbato.

Os dados de cinética de adsorção no sistema metanol/água se ajustaram bem ao modelo de volume finito proposto por Crank, verificando-se coeficientes de determinação (R^2) próximos a 1. Observou-se que a difusividade aumentou com o aumento da concentração de adsorvente no sistema.

As isotermas de adsorção para o sistema metanol/água foram todas lineares, podendo-se concluir que estas são favoráveis ao processo de adsorção, sendo possível remover a água mesmo quando esta encontra-se a baixas concentrações. Os dados experimentais das isotermas de adsorção se ajustaram perfeitamente ao modelo de Henry e sua constante K indicou uma afinidade inversamente proporcional a temperatura.

A análise dos resultados obtidos do planejamento experimental fatorial 3^2 mostrou que as maiores quantidades de metilato foram obtidas para os experimentos 1,4 e 8, o qual utilizou-se a maior concentração de KOH na solução catalítica. Observou-se também que apenas a variável concentração de KOH teve efeito significativo estatisticamente sobre a variável resposta quantidade de metilato de potássio formado. O modelo estatístico ajustou bem os dados experimentais obtendo-se um valor de R^2 de 0,99. A variável quantidade de adsorvente não se mostrou significativa devido ao intervalo de estudo já estar em um nível otimizado.

Para a resposta quantidade de água presente no meio reacional, apenas a interação entre a concentração de KOH no termo linear e a concentração de adsorvente linear foram estatisticamente significativos. E o modelo de regressão proposto pela análise estatística

apresentou baixa confiabilidade, com o $R^2=0,50$, não sendo possível considerar o modelo para simular os dados experimentais e prever novos resultados dentro da faixa estudada.

Conclui-se que a adsorção durante a reação de formação do metilato de potássio favorece a uma maior produção deste componente, promovida pelo deslocamento do equilíbrio da reação com a retirada da água. Pode-se para tanto utilizar uma baixa concentração de adsorvente e a maior concentração de KOH para a obtenção de um catalisador mais puro, ou seja, sem água.

As reações de transesterificação realizadas com óleo de mamona neutralizado e utilizando o catalisador sem adsorção de água, apresentaram resultados de conversão tão bons quanto as reações de transesterificação utilizando o óleo de mamona in natura e o catalisador com remoção de água por adsorção.

Da etapa de neutralização do óleo de mamona, pode-se concluir que esta etapa atua como uma reação de transesterificação, porém sem a necessidade de adicionar álcool e catalisador, pois a fase glicerina já contém uma pequena quantidade destes dois reagentes, oriundos do processo de decantação das fases. Obteve-se uma melhora de 5% nos resultados com o óleo neutralizado.

Observou-se que o elevado índice de acidez do óleo de mamona tem influência negativa sobre a conversão em ésteres metílicos, pois favorece a reação de saponificação.

A maior conversão obtida foi de 93,79% para o biodiesel preparado a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona neutralizado e com o catalisador oriundo do processo de adsorção. Contudo, para o biodiesel preparado a partir da transesterificação do óleo de mamona neutralizado e com catalisador sem adsorção, obteve-se conversão de 92,49%, muito próxima a citada anteriormente.

A melhor condição da reação de transesterificação para se obter maiores conversões em ésteres metílicos é utilizando 1% de catalisador e razão molar álcool/óleo 6:1, a temperatura ambiente.

Observou-se também que a adsorção no catalisador apresenta uma melhora de 12% nos resultados de conversão em ésteres metílicos.

A melhor condição na coluna de leito fixo para os parâmetros estudados foi para o diâmetro de partícula de 3,10 mm, embora o diâmetro intermediário tenha apresentado um efeito semelhante ao diâmetro menor. E para a vazão de 6 mL/min, que foi a vazão que apresentou menor resistência externa a transferência de massa.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Estudar a reação de transesterificação do óleo de mamona via rota etílica, aplicando a adsorção durante esta reação.

Aplicar o processo de adsorção na formação do catalisador etóxido de potássio.

Realizar estudos de outros parâmetros importantes na adsorção em coluna de leito fixo.

Determinar a equação cinética para a reação de formação do metilato de potássio com e sem adsorção.

Estudar outras variáveis que interferem no processo de transferência de massa na coluna de leito poroso.

Obter outros parâmetros de caracterização do óleo de mamona, como viscosidade e densidade. E realizar etapas de purificação e, em seguida, de caracterização do biodiesel obtido.

Avaliar outros níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial, aplicado na reação da solução catalítica, para regiões que apresentem efeitos nos resultados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Oil Chemists Society, AOCS. **Official Method Cd-3d-63 Acid Value**, 1997.2p.

American Oil Chemists Society, AOCS. **Official Method Cd-1-25 Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method**, 1997.4p.

AKSU, Z.; GONEN, F. “**Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**”, *Process Biochem.*, p. 1-16, 2003.

ALAMU, O.J.; WAHEED, M.A.; JEKAYINFA, S.O. Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. *Fuel* (2007), doi:10.1016/j.fuel.2007.08.011.

ALBUQUERQUE, G.A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2006.

ALBUQUERQUE, M.C.G. **Uso da adsorção na secagem de óleo isolante virgem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2003.

AZEVEDO, D.C.S. **Estudo cinético e termodinâmico de adsorção para o sistema etanol-água sobre zeolita 3A**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Carlos, São Carlos –SP, 1993.

BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; MÃO, V.; SIDI, H. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl ésteres, **Biomass and Bioenergy**, vol.11, p. 43-50, 1996.

BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 93-99, 2007.

BRITO, M.H.F. **Adsorção em zeólito A**, Dissertação (Mestrado), Instituto de Física Gleb Wataghin, 1985.

CARMO, M.J. **Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Matéria Prima Amilácea**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo (1995).

CARMO, M.J.; ADEODATO, M.G.; MOREIRA, A.M.; PARENTE JR, E.J.S.; VIEIRA, R.S. Kinetic and Thermodynamic Study on the Liquid Phase Adsorption by Starchy Materials in the Alcohol-Water System. **Adsorption**, v.10, p.211-218, 2004.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC - Fortaleza (1998).

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.E.; RAMOS, L.P. **Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transporte**, 2000. Disponível em: www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/biocombustível-alternativo.htm.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford: University Press, 2ª Edição, 1975.

DAVIS, M.E. Zeolites and Molecular Sieves: not just ordinary catalysts, **Industrial Engineering and Chemical Research**, No.30, p.1675-1683, 1991.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleo vegetais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Campus de Erechim, URI-RS, 2004.

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

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, No 5, p. 405-416, 2001.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação ára aulas práticas de química orgânica, **Química Nova**, v. 30, nº 5, p. 1369 –1373, 2007.

GHADGE, S.V.; RAHEMAN, H. Process optimization for biodiesel production mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.97, p. 379-384, 2006.

GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Application**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, p.542, 1985.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), p.24, 2004.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2001.

KLEINUBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

KUCEK, K.T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná, Paraná-RS, 2004.

LUCENA, I.L. **Otimização do Processo de Obtenção de Biodiesel Através da Adsorção de Água Durante a Reação de Esterificação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2008.

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

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11, p. 1300-1311, 2007.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. E HARRIOT, P. **Units operations of Chemical Engineering**. 5ª ed. Ed. McGraw Hill. p 810-821, 1993.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 4a edição, McGraw-Hill Book Company, 1985.

MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Campinas, Campinas – SP, 2007.

MOREIRA, A.M. **Separação adsortiva de mistura etanol-água por processo PSA**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**, São Paulo: Varela, p.114-133, 1998.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; CASTRO, B.C.S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de mamona. **Revista Analytica**, nº19, 2005.

NEVES, S.B. **Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 1995.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Biocatalysis Articles**, v.74, nº 11, 1997.

OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, 2005.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, Ceará: Tecbio, p.66, 2003.

PIRES, M.M.; ALVES, J.M.; NETO, J.A.A.; ALMEIDA, C.M.; SOUSA, G.S.; CRUZ, R.S.; MONTEIRO, R.; LOPES, B.S.; ROBRA, S. **Biodiesel de mamona: Uma avaliação**

economica. I Congresso Brasileiro de Mamona- Energia e Sustentabilidade, Campina Grande – PB, 2004.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy** (2007).

RASHID, U; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, **Fuel** (2007), doi:10.1016/j.fuel.2007.05.003.

RIBEIRO, F.R.; RODRIGUES, A.E.; ROLLMANN, L.D.; NACCACHE, C. **Zeolites: Science and Technology**, 1984.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, UIF. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimentos para laboratório de química geral, **Química Nova**, v.30, nº 5, p. 1374 – 1380, 2007.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, Campinas-SP, Casa do Pão Editora, 1ªEdição, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.

RUTHVEN, D.M., **Adsorption, in: Encyclopedia of chemical Technology**, Kirk-Othmer, 4th Ed., Wiley, New York, 1991.

SANTOS, R.F.; KOURI, J. Panorama Mundial de agronegócio da mamona. Segundo **Congresso Brasileiro de Mamona**, 2006, Aracaju- SE.

SCHOLZ, V.; DA SILVA, J.N. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy** (2007).

SHASHIKANT, V.G.; HIFJUR, R. Process Optimization for Biodiesel Production from Mahua (*Madhuca indica*) Oil Using Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v.97, p.379-384, 2006.

SILVA, C.L.M.D. **Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do óleo de Andiroba com Etanol**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

STAMENKOVIĆ, O.S.; LAZIĆ, M.L.; TODOROVIĆ, Z.B.; VELJKOVIĆ, V.B.; SKALA, D.U. **The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil**. **Bioresource Technology**, v.98, p. 2688-2699, 2007.

TEO, W.K.; RUTHVEN, D.M. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3A molecular sieves, **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v.25, p.17-21, 1986.

TOMASEVIC, A.V.; SILER-MARINKOVIC, S.S. Methanolysis of used frying oil, **Fuel Processing Technology**, v.81, p. 1-6, 2003.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products an International Journal**, v.8, p. 29-35, 1998.

WEBER JR., W. J.; LIU, K. T. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers, **Chem. Eng. Commun.**, v. 6, p. 49-60, 1980.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, **Bioresource Technology**, v.90, p. 229- 240, 2003.

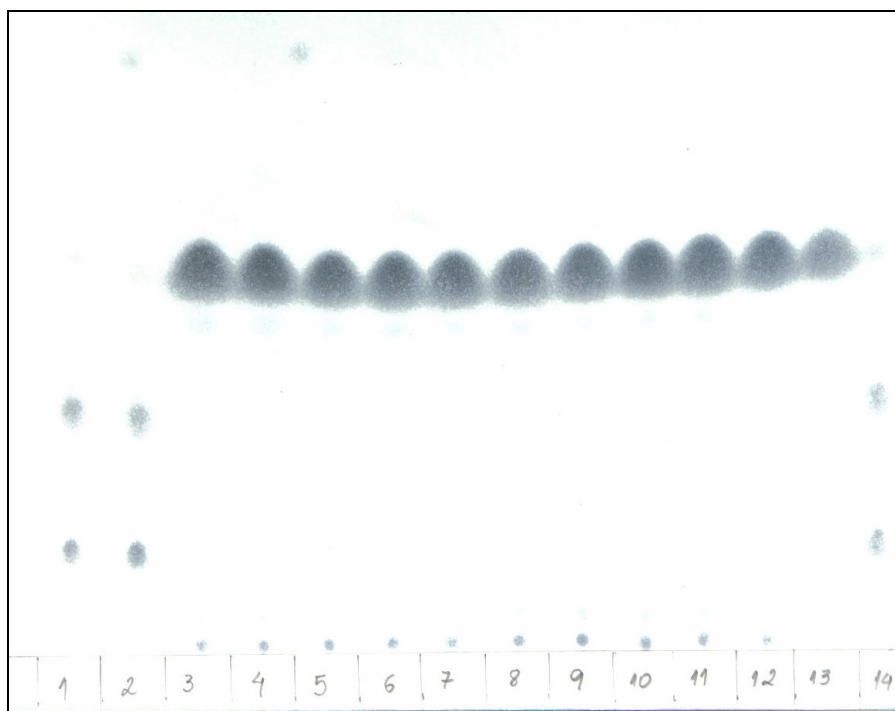
<http://www.rbb.ba.gov.br>, acessada em Dezembro 2007, Informativo n. 101.

<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>, acessado em janeiro de 2008 às 15:08.

ANEXO I

Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Adotando a metodologia descrita para o método (seção 3.5), obtém-se o cromatograma para as amostras de biodiesel e óleo de mamona analisadas.



- 1) Óleo de mamona na diluição de 9:1
- 2) Óleo de mamona na diluição de 27:1
- 3) Biodiesel com catalisador sem adsorção e com óleo neutralizado para tempo de reação de 30 minutos
- 4) Biodiesel com catalisador sem adsorção e com óleo neutralizado para tempo de reação de 45 minutos
- 5) Biodiesel com catalisador sem adsorção e com óleo neutralizado para tempo de reação de 60 minutos

- 6) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 30 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 30 minutos
- 7) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 30 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 45 minutos
- 8) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 30 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 60 minutos
- 9) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 40 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 30 minutos
- 10) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 40 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 45 minutos
- 11) Biodiesel com catalisador com adsorção (Conc. de adsorvente 40 % m/m) e com óleo neutralizado para tempo de reação de 60 minutos
- 12) Biodiesel com catalisador sem adsorção na concentração de 1 % no meio reacional, com óleo *innatura* e para tempo de reação de 15 minutos
- 13) Biodiesel com catalisador sem adsorção na concentração de 5% no meio reacional, com óleo *innatura* e para tempo de reação de 15 minutos
- 14) Biodiesel com catalisador sem adsorção na concentração de 0,1% no meio reacional, com óleo neutralizado para tempo de reação de 15 minutos.

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](#)