

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO
EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

ANDRÉIA FÁTIMA ZANETTE

TOLEDO – PR

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ANDRÉIA FÁTIMA ZANETTE

**ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO
EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE - Campus de Toledo - como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

TOLEDO – PR

2010

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Z28e	Zanette, Andréia Fátima Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos / Andréia Fátima Zanette. -- Toledo, PR : [s. n.], 2010 107 f. Orientador: Dr. Edson Antonio da Silva Co-orientador: Dr. José Vladimir de Oliveira Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. 1. Desenvolvimento de processo 2. Catalisadores heterogêneos 3. Biodiesel 4. Transesterificação 5. Óleos vegetais como combustíveis 6. Catálise I. Silva, Edson Antonio da, Or. II. Oliveira, José Vladimir de, Or. III. T CDD 20. ed. 660.2995
------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Andréia Fátima Zanette a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 18 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Orientador



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Co-orientador



Profª. Drª. Sibeles Berenice Castella Pergher
Membro



Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
Membro

AGRADECIMENTOS

A Deus, Essa imensa força que nos conduz corretamente nos caminhos da vida.

A minha família pelo apoio, incentivo, acolhimento e carinho incondicional.

Aos Professores Edson Antonio da Silva e José Vladimir de Oliveira não apenas pela orientação prestada no decorrer deste trabalho e a quem devo grande parte do meu conhecimento, mas, sobretudo pela dedicação, incentivo, apoio e amizade.

A Professora Sibebe Berenice Castellã Pergher pela contribuição ao longo deste trabalho, mas, sobretudo pelo apoio, confiança e valiosa amizade em todos os momentos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE – Campus Toledo – pela grande contribuição para a minha formação científica.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos e do Departamento de Química da URI – Campus Erechim – que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

A ti, Cleberson, obrigada pelo amor, apoio, carinho, paciência, confiança, amizade (...) durante este período de estudos. Agradeço também por sempre estar ao meu lado, me compreendendo e me estimulando a continuar.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de termodinâmica aplicada da URI – Campus de Erechim, que me receberam com carinho e tanto me ajudaram para a conclusão deste trabalho. Em especial, a Cláudia, pela ajuda, amizade, incentivo e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus colegas e amigos de mestrado da UNIOESTE pela amizade.

Ao programa de mestrado em Engenharia Química pela oportunidade.

A URI – Campus de Erechim por disponibilizar a infra-estrutura para a elaboração deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido.

“Nada na vida deve ser receado.
Tem apenas que ser compreendido.”

Marie Curie (1867 – 1934)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1. Energias renováveis.....	5
2.1.1. Biocombustíveis.....	7
2.1.2. Biodiesel	9
2.2. Matérias - primas.....	9
2.3. Técnicas de obtenção de biodiesel	12
2.4. Transesterificação	14
2.4.1. Catálise homogênea.....	14
2.4.2. Catalise enzimática.....	15
2.4.3. Catálise heterogênea.....	15
2.4.4. Rota não catalítica	18
2.5. Fatores que influenciam na reação de transesterificação	18
2.6. Planejamento experimental.....	20
2.7. Cinética da reação de transesterificação	21
2.8. Produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.....	22
2.9. Determinação da qualidade do biodiesel e do óleo de pinhão manso	23
2.10. Catalisadores	24
2.10.1. Zeólitas.....	24
2.10.2. Aluminas.....	26
2.10.3. Argilas	27
2.10.4. Hidrotalcitas.....	29
2.10.5. Resinas	29
2.10.6. Pentóxido de nióbio.....	31
2.11. Caracterização dos catalisadores	32
2.12. Reciclo dos catalisadores	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Especificação dos materiais.....	34
3.2. Análises do óleo de pinhão manso	36
3.2.1. Determinação da composição	36

3.2.2.	Determinação do teor de água	37
3.2.3.	Determinação do teor de acidez.....	37
3.3.	Troca iônica das zeólitas.....	38
3.4.	Descrição do aparato e procedimento experimental	38
3.5.	Estudo das condições de operação	40
3.5.1.	Análise de diferentes catalisadores na produção de biodiesel	40
3.5.2.	Otimização da produção de biodiesel.....	41
3.6.	Determinação do teor de ésteres metílicos	42
3.7.	Determinação experimental da cinética da reação	44
3.8.	Determinação do teor de mono, di e triglicerídeos.....	44
3.8.1.	Modelagem matemática	45
3.9.	Caracterização dos catalisadores	47
3.10.	Reciclo dos catalisadores	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1.	Resultados da análise do óleo de pinhão manso.....	50
4.2.	Resultados da seleção do catalisador.....	51
4.3.	Resultado da caracterização dos catalisadores	54
4.4.	Resultado do Planejamento experimental.....	56
4.4.1.	Otimização das condições reacionais para a argila KSF.....	58
4.4.2.	Otimização das condições reacionais para a resina Amberlyst 15.....	65
4.5.	Resultados da modelagem da cinética da reação.....	73
4.5.1.	Modelagem matemática utilizando a argila KSF.....	73
4.5.2.	Modelagem matemática utilizando a resina Amberlyst 15.....	75
4.6.	Resultados do reciclo do catalisador.....	77
4.6.1.	Resultado do reciclo da argila KSF.....	77
4.6.2.	Resultados do reciclo da resina Amberlyst 15.....	78
5.	CONCLUSÕES	80
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros	82
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta Interna de Energia / Estrutura de participação das fontes.....	5
Figura 2 – Estrutura do consumo de derivados de petróleo.....	6
Figura 3 – Desenvolvimento energético no Brasil.....	8
Figura 4 – Estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso.	11
Figura 5 – Representação esquemática da reação de transesterificação.....	13
Figura 6 – Reações intermediárias da reação de transesterificação.....	22
Figura 7 – Aparato experimental para as reações a 60 °C.....	39
Figura 8 – Aparato experimental para as reações acima de 60 °C.	40
Figura 9 – Fluxograma de recuperação do catalisador.	49
Figura 10– Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para a KSF.	59
Figura 11 – Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a argila KSF.	60
Figura 12 – Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de óleo de pinhão manso, para (a) Temperatura <i>versus</i> Razão óleo:metanol; (b) Temperatura <i>versus</i> Catalisador; (c) Razão óleo:metanol <i>versus</i> Catalisador.	62
Figura 13 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para a Amberlyst 15.	66
Figura 14 – Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a resina Amberlyst 15.....	67
Figura 15 – Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de óleo de pinhão manso, para (a) Temperatura <i>versus</i> Razão óleo:metanol; (b) Tempo <i>versus</i> Catalisador; (c) Razão óleo:metanol <i>versus</i> Catalisador.....	70
Figura 16 – Resultado da modelagem matemática para a argila KSF.	74
Figura 17 – Resultado da modelagem matemática para a Amberlyst 15.	76
Figura 18 – Resultado do reciclo da argila KSF.....	77
Figura 19 – Resultado do reciclo da resina Amberlyst 15.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso	12
Tabela 2 – Variáveis e níveis avaliados no DCCR.....	42
Tabela 3–Descrição dos componentes envolvidos na reação de transesterificação.....	45
Tabela 4 – Condições reacionais de reciclo dos catalisadores.....	48
Tabela 5 – Ácidos graxos identificados no óleo de pinhão manso.....	50
Tabela 6 – Resultados das análises físico-químicas realizadas no óleo de pinhão manso	51
Tabela 7 – Teor em ésteres metílicos (%) no biodiesel por transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso catalisado por diversos materiais.....	52
Tabela 8 – Resultado da caracterização dos catalisadores	55
Tabela 9 – Valores reais e codificados e resposta do DCCR para a KSF e a Amberlyst 15.....	57
Tabela 10 – ANOVA para o modelo quadrático da argila KSF.....	60
Tabela 11 – Coeficientes de regressão obtidos utilizando-se a argila KSF como catalisador.....	61
Tabela 12 – Resultados da otimização da argila KSF avaliando o efeito da temperatura e do tempo.....	63
Tabela 13 – Resultados da otimização da argila KSF avaliando o efeito do tempo reacional.....	64
Tabela 14 – ANOVA para o modelo quadrático da resina Amberlyst 15.....	66
Tabela 15 – Coeficientes de regressão obtidos utilizando-se Amberlyst 15 como catalisador.....	68
Tabela 16 – Resultados da otimização da argila Amberlyst 15 avaliando o efeito do teor de catalisador, temperatura e tempo.....	71
Tabela 17 – Resultado da otimização da resina Amberlyst 15 avaliando o efeito do tempo reacional.....	72
Tabela 18 – Constantes cinéticas e função objetivo obtidas a partir do modelo.....	74
Tabela 19 – Constantes cinéticas e função objetivo obtidas a partir do modelo.....	75
Tabela 20 – Dados de recuperação da argila KSF.....	78

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Andréia Fátima Zanette

Orientadores: Edson Antonio da Silva

José Vladimir de Oliveira

A busca por fontes renováveis de energia tem-se intensificado nos últimos anos. Desta forma, os biocombustíveis estão adquirindo um papel relevante como alternativa aos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser obtido pela reação de transesterificação de óleos com um álcool de cadeia curta. Neste cenário, a espécie *Jatropha curcas* tem mostrado vantagens pela boa qualidade do óleo extraído, além de não competir com a alimentação. O emprego de catalisadores heterogêneos apresenta-se como alternativa promissora aos catalisadores homogêneos, reduzindo os custos da produção de biodiesel, pois o processo de separação dos produtos da reação é mais simples, não há a formação de sabão, além da possibilidade de reutilização do catalisador. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência dos seguintes catalisadores heterogêneos: resinas, zeólitas, argilas, aluminas, hidrotalcitas e óxido de nióbio na produção de ésteres de ácidos graxos, utilizando metanol e óleo de pinhão manso como substratos. Para esse fim, foram realizados experimentos num reator batelada visando ao *screening* do catalisador nas seguintes condições operacionais: razão molar óleo:metanol de 1:9, 6 horas de reação, 5 % (m/m) de catalisador, nas temperaturas de 60 °C e 120 °C. Na temperatura de 60 °C o maior rendimento em ésteres foi de 18 %, e até 40 % na temperatura de 120 °C. Os resultados mostraram que um aumento na temperatura conduz a um incremento no rendimento da reação. Foram selecionados dois catalisadores que apresentaram o maior rendimento, a argila KSF e a resina Amberlyst 15, ambos catalisadores comerciais. Foi realizado um planejamento

experimental completo DCCR 2³ com estes dois catalisadores a fim de maximizar o teor de ésteres da reação. As variáveis independentes e níveis avaliados no planejamento foram: temperatura entre 80 e 180 °C, razão molar óleo:metanol de 1:4 a 1:14, e teor de catalisador de 1 a 20 % (m/m). As condições reacionais para um máximo de rendimento em ésteres foram: razão molar óleo:metanol de 1:12, 5 % (m/m) de catalisador, 160 °C e 6 horas de reação, para ambos os catalisadores, obtendo um teor de ésteres de 70 % para a argila e de 60 % para a resina. Também foi realizado um estudo da reutilização destes catalisadores em cinco experimentos consecutivos em um reator batelada nas condições reacionais otimizadas para os dois catalisadores. Observou-se um decréscimo do rendimento com o número de ciclos de utilização do catalisador. No quinto ciclo o rendimento da reação foi de 37,5% para a argila KSF e de 25,2 % para a resina Amberlyst 15. Também foi realizada a caracterização dos catalisadores quanto à área e o diâmetro dos poros por meio das isotermas de nitrogênio e aplicação dos métodos BET e BJH. Os resultados obtidos mostraram que os materiais avaliados apresentam microporosos e mesoporosos. Também foram realizados experimentos para a obtenção da cinética da reação em um reator batelada nas condições otimizadas da reação. Um modelo cinético simplificado foi proposto, o qual descreveu satisfatoriamente a cinética da reação.

Abstract of Dissertation presented to Chemistry Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Chemistry Engineering.

Investigation on the transesterification of *Jatropha curcas* oil using heterogeneous catalysts

Andréia Fátima Zanette

Advisors: Edson Antonio da Silva

José Vladimir de Oliveira

The search for renewable sources of energy had increased intensely through the last years. By this way, biofuels are starting to play an important role as an alternative in opposition to fossil fuels. Biodiesel can be obtained by a transesterification reaction of oils with a short alcohol chain. In this regard, the species *Jatropha curcas* has been showing many advantages due its good quality of its extracted oil, yet it does not rival with food production. The use of heterogeneous catalysts presents itself as a promising alternative to the homogeneous catalysts, reducing biodiesel production costs, because the process of separation of the reaction results is simpler, there's not soap production, besides the possibility of re-using the catalyst. In this sense, the objective of this study was to valuate the efficiency of the following heterogeneous catalysts: resins, zeolites, clays, hydrotalcites, aluminas, and niobium oxide in the esters of fatty acids' production, using methanol and *Jatropha curcas* oil as substrates. For this finality, were made experimentation in a batch reactor in order to reach the catalysts' screening in the following operational conditions: oil to methanol molar ratio of 1:9, 6 hours of reaction, 5 % (w/w) catalysts, at 6 °C to 120 °C. Results showed that an increasing in the temperature conduces an increment in the reaction's efficiency. Were selected two catalysts that presented the highest efficiency: clayl KSF and the resin Amberlyst 15, the both are commercial catalysts. A DCCR 2³ complete experimental planning was made with this both catalysts to maximize the percentage of esters in the reaction. Independent variables and valuated levels in the planning were: temperature between 80 °C and 180 °C, oil to methanol molar ratio at 1:4 to 1:14, and catalyst percentage of 1 to 20% (w/w). Reaction conditions for a maximum efficiency in esters were: oil to methanol molar ratio of 1:12, 5 % (w/w) of catalyst, 160 °C and 6 hours of reaction, for both catalysts,

obtaining a percentage of 70 % for clay and 60 % for the resin. It was also made a study of these catalysts' re-utilization in five successive experiments in a batch reactor in the optimized reaction conditions for the both catalysts. It was observed an efficiency decrease in the number of the catalyst using cycles. In the fifth cycle the reaction efficiency was 37,5 % with the clay KSF and 25,2 % with the resin Amberlyst 15. As well, was searched the characterization of the catalysts about the area and the diameter of their pores by means of nitrogen isotherms and the application of the BET and BJH methods, which identified that the products present microporous and mesoporous. Yet, experiments were made to obtain the reaction kinetics in a batch reactor in the optimized conditions of the reaction. A simplified kinetic model was proposed, which described the reaction kinetics nicely.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis representam hoje mais de 80 % da matéria-prima da energia total gerada no mundo. Nesse sentido, baseados na produção corrente, estudos demonstram um pico na extração de combustíveis fósseis em 2015. A partir dessa data, o cenário mostrará um decaimento constante dessas fontes, até chegarem a 35 % da sua capacidade em 2075. O aumento do consumo, a não renovação das fontes e os danos ao meio ambiente preocupam o mundo quanto ao uso destes combustíveis (DEMIRBAS, 2008).

A descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou no início do século XX uma nova revolução industrial, representada principalmente, pelo surgimento dos primeiros veículos com motor de combustão por compressão interna, desenvolvidos por Rudolf Diesel.

Desde então, o consumo de combustíveis tem aumentado progressivamente, motivado pela facilidade de acesso aos meios de transporte e pelo fato de que a maior parte do transporte de cargas se faz através da malha rodoviária. Em decorrência, a emissão de gases poluentes também aumentou consideravelmente, agravando o efeito estufa em proporções alarmantes.

Tendo em vista tal cenário, intensas pesquisas vêm sendo conduzidas visando à produção de combustíveis limpos, com geração mínima de resíduos poluentes, advindos de fontes renováveis, e de baixo custo.

Dentre as fontes renováveis consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia no setor, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para atuarem como substitutos ou mesmo aditivos ao óleo diesel mineral, após processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na composição do biodiesel (FERRARI *et al.*, 2005).

Em geral, os óleos vegetais possuem elevada viscosidade que os tornam inadequados para uso direto na maioria dos motores a ciclo diesel. Para reduzir essa alta viscosidade, o método mais comumente empregado em escala industrial é a transformação de tais matérias-primas através do processo denominado transesterificação. A transesterificação consiste em um processo de conversão do

óleo, geralmente empregando catalisadores, em seus correspondentes ésteres graxos (DEMIRBAS, 2008).

O Brasil introduziu em 2005 o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais de 2 % de biodiesel ao diesel mineral (B2), passando a ser obrigatório em 2008. A Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis N° 7 de 19 de março de 2008 delineou a definição contida na lei e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, pois, quer seja obtido através de esterificação ou de transesterificação, deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, ainda que parcialmente. Uma proporção de B5 passará a ser obrigatória em 2010 e está ainda prevista alteração deste teor para 8 %.

Além disso, o Brasil apresenta vocação natural para a agropecuária, apresentando condições de clima e de solo que permitem o cultivo de grande variedade de oleaginosas, além de apresentar grande rebanho de bovinos, que são fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel. O mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel (ANP, 2009).

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados para a obtenção do biodiesel são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão, palma entre outros (DANTAS & CONCEIÇÃO, 2007). Contudo, há uma preocupação de que o biodiesel possa desviar a produção de milhões de toneladas de grãos que poderiam chegar à mesa da população e que acabariam se tornando biocombustíveis.

Desta forma, o óleo de pinhão manso surge de maneira a amenizar esta preocupação mundial, já que o óleo extraído desta planta (*Jatropha curcas*) é tóxico para o consumo humano. Além disso, possui boa compatibilidade ao nosso solo, principalmente nas regiões mais quentes, atingindo alta produtividade e produzindo um biodiesel semelhante ao diesel mineral (EMBRAPA, 2009).

O álcool geralmente utilizado para realizar a transformação de um óleo em biodiesel é o álcool metílico devido ao seu baixo custo e alta polaridade, característica esta que acelera a velocidade da reação e minimiza os problemas relacionados à separação da glicerina do meio reacional.

A forma convencional de produção de biodiesel é por meio da reação de transesterificação homogênea com o emprego de catalisadores básicos ou ácidos. No entanto, a necessidade de remoção do catalisador e o gasto excessivo de

energia são os maiores inconvenientes deste processo (ISO *et al.*, 2001). Assim sendo, a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos pode diminuir estes problemas, podendo reduzir potencialmente os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, já que simplificaria o tratamento dos produtos da reação (separação e purificação). Em contraste, sabe-se que os processos de transesterificação via catálise heterogênea necessitam de condições reacionais mais severas, como altas temperaturas, para que a reação seja realizada em um tempo que seja competitivo com o processo homogêneo (VICENTE *et al.*, 2004).

Diante deste contexto, vários estudos vêm sendo conduzidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel das mais variadas oleaginosas, buscando aprimorar o processo de produção, além de encontrar catalisadores alternativos, visando diminuir os custos e facilitar a sua produção.

1.1. OBJETIVOS

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo geral testar catalisadores heterogêneos para aplicação na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso, visando à produção de biodiesel metílico. Para atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar diferentes catalisadores heterogêneos que promovam a reação de transesterificação;
2. Caracterizar estruturalmente os catalisadores;
3. Estudar as variáveis reacionais a fim de determinar a condição ótima destas reações, utilizando a técnica de DCCR de segunda ordem com três fatores (2^3), variando a razão molar óleo:metanol, teor de catalisador e temperatura de reação;
4. Avaliar a reutilização dos catalisadores na produção de biodiesel em reator batelada;
5. Levantamento experimental da cinética da reação de transesterificação via catálise heterogênea do óleo de pinhão manso;

6. Modelagem matemática da cinética da reação de transesterificação.

A estrutura deste trabalho está organizada em 5 capítulos, tratando o primeiro da contextualização do assunto e exposição dos objetivos do trabalho. O Capítulo 2 é destinado à fundamentação teórica, onde são discutidos e apresentados temas relevantes ao desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados, bem como o planejamento experimental empregado nesta investigação. Os resultados obtidos e discussões são apresentados no Capítulo 4 e, por fim, o Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Energias renováveis

Os combustíveis de petróleo representam um papel importante no desenvolvimento de setores da indústria, transporte, agricultura e supre muitas outras necessidades básicas da humanidade. Contudo, estes combustíveis são limitados e o consumo tem aumentado muito rapidamente. Além disso, seu uso é um alarmante problema ambiental para a sociedade (BASHA *et al.*, 2009).

Os combustíveis fósseis emitem à atmosfera gases tóxicos, tais como compostos aromáticos, dióxido e trióxido de enxofre. Estes óxidos de enxofre podem reagir com o vapor de água formando ácido sulfúrico e outros compostos de sulfato, que podem formar partículas nos gases de escape e elevar o nível de partículas eliminadas no ar, contribuindo para a poluição urbana. Além disso, estes compostos são alguns dos causadores da chuva ácida, do efeito estufa e aceleram o aumento da temperatura global (GERPEN *et al.*, 2004).

A Figura 1 ilustra o cenário brasileiro atual da oferta de energia. O petróleo e seus derivados ainda perfazem o grupo mais importante, embora tenham sofrido redução na participação em 0,4 pontos percentuais em relação ao ano anterior (MME, 2009).

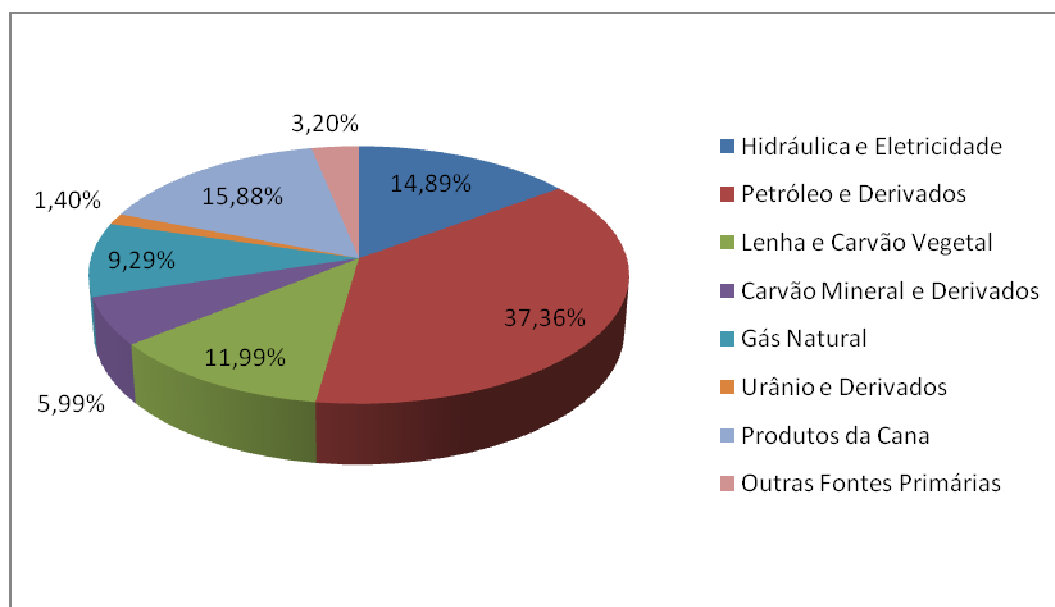


Figura 1 – Oferta Interna de Energia / Estrutura de participação das fontes

Fonte: MME, 2008

Com relação ao consumo de combustíveis, o óleo diesel permanece como principal produto, respondendo por aproximadamente 31 % do volume total de derivados no ano de 2006, e apresentando um crescimento no consumo rodoviário. A Figura 2 apresenta a estrutura de consumo dos derivados de petróleo, comparando-os em uma mesma base energética, para o ano de 2007. Nesta condição, o óleo diesel tem a sua participação elevada para 39 % do total nacional, seguido da gasolina (16,1 %), nafta (8,7 %) e gás liquefeito de petróleo (8,3 %) (MME, 2009).

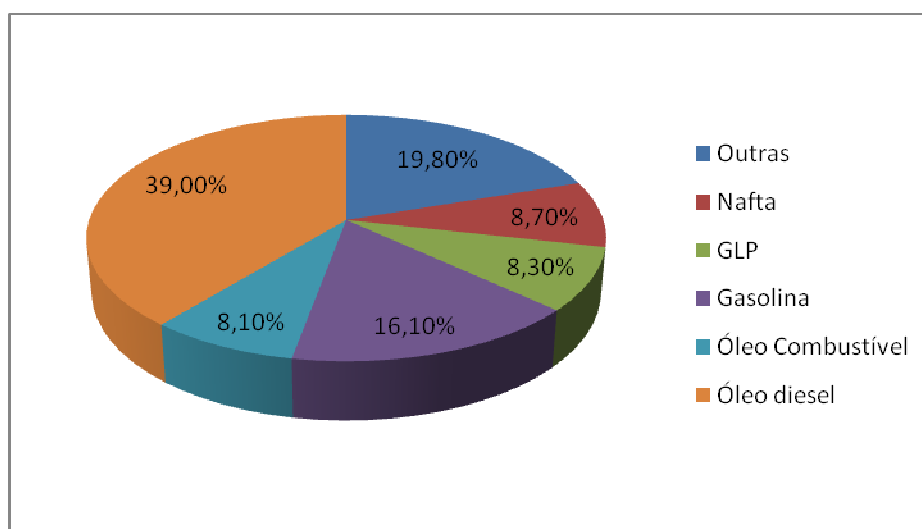


Figura 2 – Estrutura do consumo de derivados de petróleo

Fonte: MME, 2008

Devido a esse crescimento do consumo, à limitação das reservas de petróleo e as questões ambientais, as fontes alternativas de energia vêm ocupando um espaço cada vez maior em discussões e medidas governamentais. Essas fontes alternativas além de não prejudicarem a natureza, são renováveis. Como exemplos de fontes de energias renováveis podem-se citar a energia solar, a energia eólica e a biomassa (matéria de origem vegetal).

Devido à grande extensão de terras, ao clima e relevo favoráveis, o Brasil possui reconhecidamente uma propensão notável para a geração de energia através da biomassa.

2.1.1. Biocombustíveis

Biocombustível, segundo a Lei N° 9.478, de 06.08.1997 é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (ANP, 2009).

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menor quantidade de compostos tóxicos e por não possuírem substâncias cancerígenas, tais como compostos aromáticos, quando comparado aos combustíveis fósseis, e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo.

O biocombustível mais conhecido, desenvolvido pelo Brasil, é o álcool extraído da cana-de-açúcar. Entretanto, outro biocombustível que vem despertando crescente interesse e potencial aplicação é o biodiesel, combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

Os choques internacionais do petróleo nos anos de 1973 e 1980, bem como a preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis no mundo e a conscientização ambiental, iniciaram uma retomada do interesse em buscar fontes alternativas de energia (HILL, 2000). O Brasil cria então, em 1974, o Pró-Álcool, que decreta a adição de uma parte de álcool à gasolina. Em 1982 essa porcentagem cresceu e ficou na faixa de 20 – 25 %. Além disso, foram desenvolvidos carros movidos totalmente a álcool.

Em 2005 foi lançado o primeiro programa nacional de biodiesel, que previu a utilização do biodiesel adicionado a todo o diesel mineral consumido no Brasil em proporções crescentes ao longo dos anos. Inicialmente, em 2008, entrou em vigor a lei de obrigatoriedade do uso de 2 % de biodiesel ao diesel, o chamado B2, e em 2009 entrou em vigência a obrigatoriedade do B4. A Figura 3 mostra o desenvolvimento dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2009).

É importante ressaltar que o uso dos biocombustíveis não é apenas uma alternativa econômica e segura à utilização de combustíveis fósseis, mas, sobretudo, possui aspectos sociais e ambientais bastante favoráveis, tais como (RAMOS *et al.*, 2008; HAAS *et al.*, 2006):

- São biodegradáveis;
- Podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis;
- Não contêm compostos sulfurados, que são poluentes;
- Diminuem significativamente as emissões poluentes;
- Não contêm nenhuma das substâncias cancerígenas encontradas no óleo diesel, tais como compostos aromáticos;
- São considerados materiais não perigosos;
- Existem vantagens sociais e econômicas para seu uso;
- Seu uso aumenta o tempo de vida útil do motor devido a sua elevada capacidade de lubrificação.

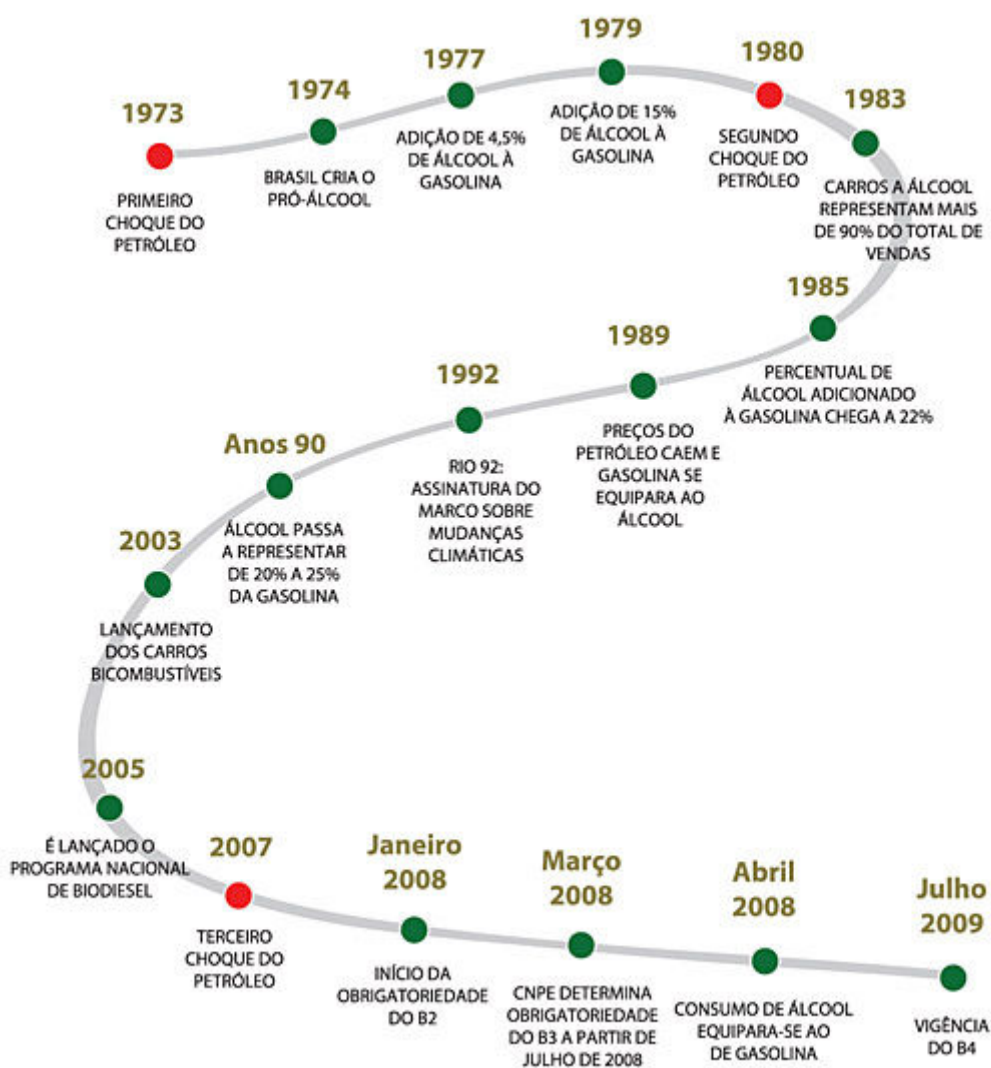


Figura 3 – Desenvolvimento energético no Brasil

Fonte: site ANP, 2009

2.1.2. Biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo do Brasil definiu através da portaria 225 de setembro de 2003, biodiesel como o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam a especificações determinadas para evitar danos aos motores.

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “*in natura*”. É obtido geralmente por meio da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são um éster (o biodiesel) e glicerol.

Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, o que possibilita a utilização destes em motores de ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (HAAS *et al.*, 2006).

O termo geral usado para descrever as reações orgânicas na qual um triglicerídeo é transformado em éster é chamado de transesterificação. A presença de um catalisador pode acelerar consideravelmente e reduzir o tempo para que a reação alcance o equilíbrio. Além disso, deve ser usado álcool em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos (DEMIRBAS, 2008).

2.2. Matérias - primas

Como matérias-primas para a produção de biodiesel, podem-se citar os óleos vegetais ou animais e os óleos residuais. No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados para a obtenção do biodiesel são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão, palma entre outros (DANTAS *et al.*, 2007).

O óleo vegetal é a gordura extraída de plantas, formada essencialmente por triglicerídeos. Este óleo é extraído, quase exclusivamente, das sementes. Dentre as utilizações dos óleos vegetais podem ser citadas: óleo de cozinha, pintura, lubrificante, cosméticos, farmacêuticos, iluminação, combustível (produção de biodiesel) (ALBUQUERQUE, 2008).

Neste cenário, a espécie *Jatropha curcas* L. ou pinhão manso tem reunido diversas vantagens comparativas para a produção de biodiesel: trata-se de planta perene, rústica, de fácil manejo, com óleo de qualidade para produção de biodiesel, com alto teor nas sementes (em torno de 38 %), e adequada ao consórcio com outros cultivos, por ser arbustiva e plantada em espaçamentos largos (SINGH *et al.*, 2006).

O pinhão manso, oleaginosa ainda não utilizada na cadeia alimentar humana ou animal, é considerado uma matéria-prima potencial para o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A espécie possui algumas características potenciais desejáveis, que a tornam interessante ao programa, tais como: rendimento de grãos e óleo, boa qualidade do óleo para produção de biodiesel, adaptabilidade a diferentes regiões, precocidade e longevidade, alternativa de diversificação, possibilidade de inserção na cadeia produtiva da agricultura familiar, entre outras (EMBRAPA, 2009).

No entanto, existem alguns desafios técnicos e científicos para a inserção do pinhão manso na matriz energética de biocombustíveis no Brasil, dentre eles destacamos os seguintes aspectos: 1) Tecnologia de produção e produtividade da cultura: necessidade de conhecimentos científicos, melhoramento de sistemas de produção. 2) Limitações normativas para o cultivo do pinhão manso: registro de cultivares e exploração comercial. 3) Qualidade do óleo vegetal e aproveitamento da torta: presença de fatores antinutricionais, alergênicos e tóxicos.

Jatropha curcas L. é uma espécie natural introduzida no Brasil há séculos e está dispersa em grande parte do território nacional, na forma de plantas isoladas em pequenas propriedades. Inicialmente na década de 1980, e mais recentemente a partir de 2005, a espécie está sendo plantada em áreas comerciais e experimentais, visando seu entendimento e aproveitamento para a produção de óleos.

Apesar de ser considerada uma planta rústica, o pinhão manso necessita da aplicação de tecnologias de cultivo (adubação, controle de pragas e doenças, práticas de manejo, etc.) para apresentar níveis econômicos de produção de frutos. A planta tolera condições de cultivo com baixo nível tecnológico, mas, neste caso, a produtividade é baixa, o que pode inviabilizar economicamente o seu cultivo.

Os plantios comerciais de pinhão manso no Brasil ainda estão em fase inicial de implantação, com idade menor ou igual a 4 anos, não se conhecendo a real perspectiva de produção adensada em prazos superiores. Apesar da carência de

informações técnicas básicas, a cultura vem sendo difundida e implantada em diversas regiões do Brasil.

Óleos e gorduras são constituídos principalmente por ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos graxos, que diferem no número de carbonos constituintes de sua cadeia e também na presença de insaturações. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados.

Para o emprego de um óleo para a produção de biodiesel, é importante conhecer a sua composição em termos de ácidos graxos. No caso do óleo de pinhão manso, os principais ácidos graxos que o compõem são: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. As estruturas dos ácidos graxos majoritários presentes no óleo de pinhão manso estão representadas na Figura 4.

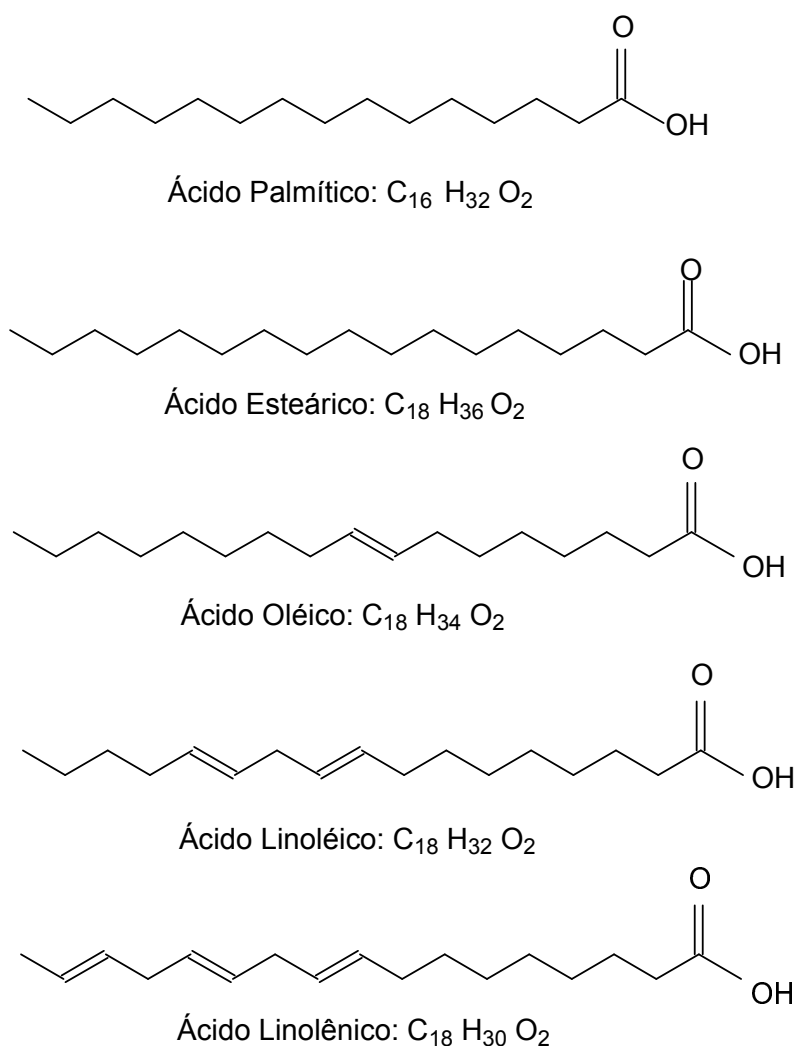


Figura 4 – Estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso.

As condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos de um óleo (DANTAS & CONCEIÇÃO, 2007). A Tabela 1 mostra a composição percentual média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso.

Tabela 1 – Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso

Componente	% média
Palmítico C16:0	14,3 – 15,5
Esteárico C18:0	5,1 – 5,4
Oléico C18:1	41,1 – 44,2
Linoléico C18:2	34,9 – 38,1
Linolênico C18:3	0 – 0,2

Fonte: www.pinhaomanso.com.br

2.3. Técnicas de obtenção de biodiesel

Existem cinco maneiras de obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais: misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, técnicas de microemulsificações, pirólise, esterificação e a transesterificação (FUKUDA *et al.*, 2001).

Dentre estas, o processo de produção de biodiesel empregado mundialmente é a transesterificação, também chamada de alcoólise, como mostrada na Figura 5, que consiste na reação entre um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, com um triglicerídeo, formando éster e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para aumentar a taxa de reação. Por se tratar de uma reação reversível, um excesso de álcool é comumente usado com o intuito de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos (GERPEN, 2005).

A esterificação é a reação que envolve a obtenção de ésteres a partir de álcoois e ácidos graxos ou seus derivados, havendo eliminação de água. Enquanto na transesterificação utiliza-se 3 moléculas de mol de álcool para cada mol de

triglicerídeo, a esterificação obedece uma estequiometria de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo. Outro aspecto a ser notado é que o subproduto da reação de esterificação é a água, enquanto a reação de transesterificação gera glicerol (MELO, 2008).

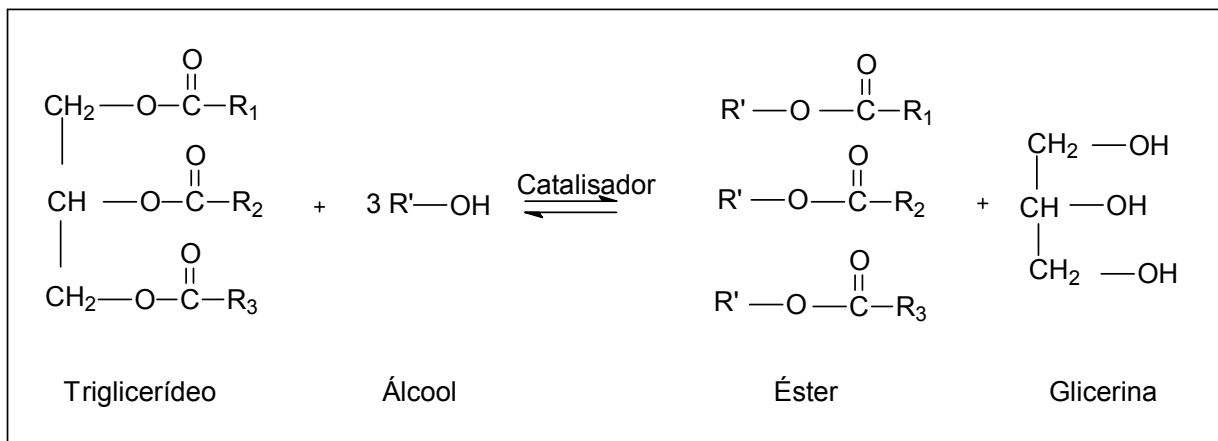


Figura 5 – Representação esquemática da reação de transesterificação

No Brasil, atualmente, a transesterificação via rota etílica é atrativa devido à grande oferta do etanol em todo o território nacional. Sob o ponto de vista ambiental, o uso de etanol leva vantagem sobre o emprego do metanol, visto que este último é obtido de derivados do petróleo, e é importante considerar que o etanol pode ser produzido a partir da biomassa.

Contudo, Freedman, 1986, citado por ALBUQUERQUE (2008) demonstra que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor de água retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação minimiza efetivamente este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio reacional que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente realizada por simples decantação.

Devido às características citadas acima, o metanol é o álcool mais utilizado para promover a reação de transesterificação. Além disso, seu custo é mais baixo e possui alta polaridade (MONTEIRO *et al.*, 2005), o que acelera a reação de transesterificação.

2.4. Transesterificação

A reação de transesterificação requer normalmente a presença de um catalisador objetivando aumentar a taxa de reação. Desta forma, a catálise é um aspecto muito importante na produção de biodiesel. São inúmeros os trabalhos relatados na literatura que pesquisam a substituição dos hidróxidos, que são os catalisadores mais empregados. As formas de catálise que podem ser aplicadas na produção de biodiesel são as seguintes: homogênea, heterogênea e enzimática.

2.4.1. Catálise homogênea

A catálise homogênea é utilizada industrialmente para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida e permitir o uso de condições brandas de reação. Os catalisadores homogêneos mais utilizados são os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio (Na/K (CH₃O)). O emprego da transesterificação via rota básica como processo de produção de biodiesel pode formar sabões, ainda que em pequenas quantidades, e a ação emulsificante destes compostos dificulta a recuperação do biodiesel formado no meio reacional.

A reação de formação de sabões é uma reação secundária indesejável porque o catalisador é parcialmente consumido, diminuindo o rendimento da reação de transesterificação e dificultando os passos subsequentes de separação e purificação. A remoção deste catalisador é tecnicamente difícil e agrega maior custo ao produto final. Além disso, a geração de grandes quantidades de resíduos e a dificuldade para reciclá-lo torna os catalisadores usuais menos favoráveis (XIE & HUANG, 2006; ENCINAR *et al.*, 2007).

Em reações com catalisadores homogêneos alcalinos convencionais as condições de reação são mais brandas. Muito comumente utiliza-se razão molar álcool:óleo de 6:1, concentração do catalisador em torno de 1,0 % em relação à massa de óleo, temperatura na faixa de 50 – 65 °C e tempos de reação que vão de 0,5 a 3,0 horas (FREEDMAN *et al.*, 1986).

OLIVEIRA *et al.* (2005) estudaram a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de mamona e de soja, utilizando NaOH como catalisador. Para o óleo de mamona, as condições reacionais otimizados foram: razão molar óleo:etanol de 1:3,

temperatura de 70 °C, 0,5 % (m/m) de catalisador, obtendo conversão de 96,2 %. Para o óleo de soja, chegou-se a conversão de 94,1 %, nas condições de razão molar óleo:etanol de 1:9, temperatura de 70 °C, 0,5 % (m/m) de catalisador.

2.4.2. Catalise enzimática

A transesterificação enzimática propicia temperaturas amenas de operação, facilidade de separação do glicerol gerado como subproduto e a purificação dos ésteres produzidos é facilmente realizada (FUKUDA, 2001). Adicionalmente, as enzimas utilizadas como catalisadores heterogêneos podem ser recuperadas e reutilizadas por diversos ciclos (MOREAU, 2008).

Contudo, a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catálise química rota alcalina. Isso leva a necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção (MOREAU, 2008).

FACCIO *et al.* (2004) estudaram a produção de ésteres etílicos do óleo de soja utilizando a enzima comercial Lipozyme IM e n-hexano como solvente, obtendo 96 % de conversão, utilizando uma razão óleo:solvente de 1:40, em aproximadamente 5 horas de reação.

LAI *et al.* (2005) estudaram a produção de ésteres metílicos do óleo de farelo de arroz utilizando duas lipases comerciais imobilizadas, a Novozym 435 e MI 60. A enzima Novozym 435 mostrou-se mais eficaz, obtendo conversão superior a 98 % em 6 horas de reação, utilizando 5 % (m/m) da enzima.

Cabe salientar que o custo atual das enzimas se constitui em obstáculo para a implementação de tal tecnologia em escala industrial.

2.4.3. Catálise heterogênea

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a alcoólise de triglicerídeos. Estes catalisadores simplificam as etapas de separação e purificação

dos co-produtos da reação, os quais podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples filtração, além disso, podem-se reutilizar os catalisadores em novos ciclos. O uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos (KIM *et al.*, 2004).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas:

- A fácil reutilização do catalisador sólido;
- Não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica;
- Podem-se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e do catalisador;
- A possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade e consequentemente de menor custo.

A principal limitação encontrada referente ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempo de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo.

Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização de catalisadores heterogêneos para promover a reação de transesterificação, tal como desenvolvido por KAWASHIMA *et al.* (2008), que utilizaram óxidos para promover a reação de produção de biodiesel do óleo de colza, nas seguintes condições experimentais: temperatura de 60 °C, relação molar metanol:óleo de 6:1 e um tempo de reação de 10 horas. Nestas condições, os catalisadores CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 e CaO-CeO_2 apresentaram rendimentos em torno de 90 %.

SUPPES *et al.* (2004) estudaram uma série de catalisadores para promover a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, tais como as zeólitas NaX e ETS-10 (Engelhard titanosilicate structure 10) na sua forma simples e impregnadas com diversos metais, além de metais na sua forma simples. Vários catalisadores foram identificados como eficazes na alcoólise do óleo de soja. Os autores observaram uma conversão em ésteres metílicos maior de 90 % nas temperaturas de 120 e 150 °C, com tempo de residência de 24 horas com vários catalisadores.

Um dos melhores resultados foi obtido pela zeólita ETS-10 a 100 °C, apresentando uma conversão de 92 % em 3 horas de reação. Para todas as reações a razão molar óleo:metanol aplicada foi de 1:6.

YANG & XIE (2007) utilizaram metal alcalino terroso dopado em óxido de zinco como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja; a maior atividade catalítica foi obtida com ZnO impregnado com 2,5 mmol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{g}$, seguido de calcinação a 600 °C por 5 horas. A reação de transesterificação foi realizada em refluxo de metanol a 55 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12, 5 % de catalisador, obtendo uma conversão do óleo de soja de 94,7 % em biodiesel. Além disso, quando usado tetrahidrofurano como co-solvente a conversão alcançou 96,8 %.

LIU *et al.* (2008) utilizaram metóxido de cálcio para promover a transesterificação do óleo de soja, nas condições de 2 horas de reação a 65 °C, usando 2 % (m/m) de catalisador e proporção em volume de 1:1 de óleo:metanol obtendo um rendimento em ésteres de 98 %.

LÓPEZ *et al.* (2005) testaram catalisadores sólidos para promover a reação do óleo de oliva em comparação com catalisadores homogêneos. A reação foi realizada a 60 °C, com tempo de duração de 8 horas e razão molar óleo:metanol de 1:6. Os catalisadores homogêneos estudados foram NaOH e H_2SO_4 , em comparação com resinas (Amberlyst-15 e Nafion NR50), zircônia sulfatada e zeólita ETS-10. Tais autores concluíram que os catalisadores homogêneos foram mais ativos do que os heterogêneos, obtendo rendimentos próximos a 100 %. Já as resinas e as zeólitas alcançaram um rendimento em ésteres metílicos em torno de 50 %.

KANSEDO *et al.* (2009) usaram a argila montmorillonita KSF para promover a reação de transesterificação do óleo de palma, obtendo um rendimento em ésteres acima de 79,6 % usando as seguintes condições otimizadas: temperatura de reação de 190 °C, tempo de reação de 3 horas, razão molar óleo:metanol de 1:8 e quantidade de catalisador de 3 % (m/m).

2.4.4. Rota não catalítica

Reações de transesterificação utilizando solventes em condições supercríticas, sem uso de catalisador químico ou enzimático, propiciam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e separação dos produtos da reação (MADRAS *et al.*, 2004). O método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel, dentre as quais podem ser destacadas (HE *et al.*, 2007): nenhum catalisador é utilizado na reação, facilitando a purificação do biodiesel; tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional e taxa de conversão elevada; podem ser usadas matérias-primas de baixa qualidade, já que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação.

SILVA *et al.* (2007) investigaram a produção de ésteres etílicos oriundos do óleo de soja através de etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 200 - 375 °C e 7-20 MPa de pressão, com razão molar óleo:etanol de 1:10 a 1:100. Os melhores resultados em ésteres foram verificados em torno de 350 °C de temperatura e 20 MPa de pressão, usando uma relação molar óleo:metanol de 1:40 e com um tempo de reação de aproximadamente 15 minutos, obtendo uma conversão em etil ésteres de cerca de 80 %.

Como principal desvantagem da referida técnica destaca-se o emprego de elevadas temperaturas e pressões de operação, tipicamente superiores a 300 °C e 100 bar, dificultando assim a implantação em larga escala (HE *et al.*, 2007).

2.5. Fatores que influenciam na reação de transesterificação

O processo de produção de biodiesel por transesterificação via catálise heterogênea pode ser afetado por diversas variáveis que estão associados às condições de reação (SAHOO & DAS, 2009; MEHER *et al.*, 2006). As principais variáveis que influenciam na reação de transesterificação são as seguintes:

- Efeito da umidade e dos ácidos graxos livres: os ácidos graxos livres e teor de umidade são os principais parâmetros para a determinação da

viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais. No caso de reação via catálise homogênea, é necessário teores de ácidos graxos livres inferiores a 1 % e os triglicerídeos devem ser anidros, assim como o álcool utilizado. Uma maior acidez do óleo e maior umidade resultarão em uma menor eficiência na conversão, bem como pode causar a formação de sabão.

- Tipo de álcool e sua razão molar com o óleo vegetal: a quantidade de álcool adicionado ao óleo vegetal é um dos fatores importantes que afetam a eficiência da conversão, bem como o custo de produção do biodiesel. A relação estequiométrica é de 3:1 (três moles de álcool para um mol de triglicerídeo); no entanto, a transesterificação é uma reação de equilíbrio e necessita de um excesso de álcool para que seja favorecida a conversão de produtos.

- Tempo de reação: a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura que estudam a produção de biodiesel avalia o tempo como fator para o rendimento em ésteres.

- Temperatura de reação: esta variável afeta a constante termodinâmica de equilíbrio da reação e também a constante das taxas cinéticas.

- Velocidade de agitação: a agitação é um parâmetro muito importante na reação de transesterificação, visto que os sistemas óleos vegetais / álcoois apresentam miscibilidade limitada. Dessa forma, a agitação se constitui em parâmetro importante visando a mistura entre os substratos da reação.

- Tipo e concentração de catalisador: as reações de transesterificação empregam, convencionalmente, catalisadores homogêneos. Devido aos problemas relacionados a este processo, catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados como possíveis substitutos aos homogêneos. A quantidade de catalisador afeta o tempo de reação, em geral, o aumento da massa de catalisador reduz o tempo reacional.

2.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Com o planejamento experimental se reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, diminuindo tempo e custo final do experimento. As variáveis envolvidas no processo em estudo são analisadas simultaneamente, assim, pode-se verificar e quantificar interações entre dois fatores, além de cada variável independentemente. Além disso, pode-se otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo, maximizando, assim, variáveis como rendimento, produtividade entre outras, tanto individual como simultaneamente. Permite, também, calcular e avaliar o erro experimental, para poder especificar o nível de confiança estatística com o qual poderemos estimar a reprodutibilidade do resultado desejado (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-las usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Com o objetivo de redução do número de pontos experimentais foi criada a técnica que utiliza os delineamentos compostos. Dentre os delineamentos padrões, o Delineamento Composto Central (DCC) é considerado um delineamento ótimo, o qual requer poucos ensaios para sua realização. Ele possui características interessantes para a busca do ponto que dê a melhor resposta, que consiste em um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

TIWARI *et al.* (2007) utilizaram uma metodologia de superfície de resposta com base no delineamento composto central rotacional para otimizar três variáveis da reação de transesterificação do óleo de pinhão manso: quantidade de metanol, concentração de ácido e tempo de reação. Os resultados experimentais obtidos confirmam a validade do modelo através do DCCR.

Metodologia de superfície de resposta baseada no delineamento composto central também foi utilizada por HAMEED *et al.* (2009) para otimizar três importantes variáveis de reação – razão molar óleo:metanol, tempo de reação e concentração de catalisador – para a produção de biodiesel de óleo de palma utilizando KF/ZnO como catalisador. O rendimento previsto após otimização do processo foi considerado de acordo com o valor experimental.

2.7. Cinética da reação de transesterificação

O conhecimento sistemático da cinética de transesterificação de óleos vegetais é de fundamental importância no projeto de processos de produção de biodiesel. O conhecimento dos parâmetros cinéticos é utilizado para prever o comportamento da reação (DARNOKO & CHERYAN, 2000). A reação de transesterificação apresenta cinética bastante diferenciada em função do tipo de catalisador utilizado, sendo os básicos homogêneos os que apresentam uma velocidade de reação maior.

O processo de transesterificação ocorre com uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, em que di e mono glicerídeos se constituem em produtos intermediários (FREEDMAN *et al.*, 1986). As reações que ocorrem na produção de biodiesel são as seguintes: o triglicerídeo reage com o álcool formando diglicerídeo como produto, que reage com o excesso de álcool e obtendo como produto o monoglicerídeo. Finalmente, o monoglicerídeo reage com o álcool excedente até a formação do glicerol e biodiesel como produto final. Em cada etapa da reação, um mol do éster mono-alquilado é produzido para cada mol de álcool consumido. Esse mecanismo cinético pode ser representado pelas seguintes reações, representadas na Figura 6:

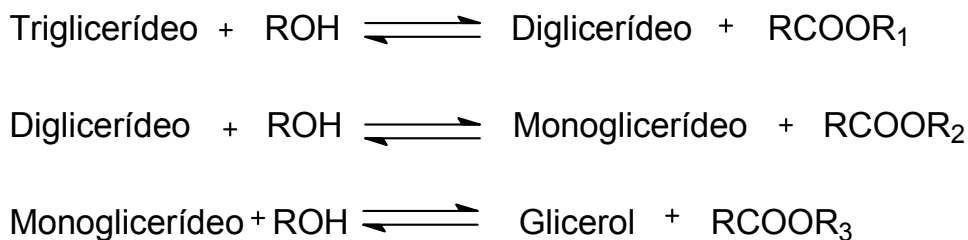


Figura 6 – Reações intermediárias da reação de transesterificação

MELO *et al.* (2007) estudaram a transesterificação do óleo de algodão em diferentes condições, variando-se parâmetros como a temperatura, relação metanol:óleo e concentração de catalisador. Um modelo cinético homogêneo de segunda ordem foi proposto para a reação. LEEVIJIT *et al.* (2004) também propuseram um modelo de segunda ordem para o óleo de palma, utilizando NaOH como catalisador.

VELJKOVIC *et al.* (2009) estudaram a cinética da metanólise do óleo de girassol catalisada por CaO, propondo um modelo simples para o mecanismo da cinética da reação. A reação química global seguiu a cinética da reação de pseudo-primeira ordem.

A cinética do processo de metanólise do óleo de girassol foi estudada em baixas temperaturas por STAMENKOVIC *et al.* (2008), os quais propuseram um modelo cinético simples de segunda ordem, que se ajustou bem aos dados experimentais.

2.8. Produção de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso

Existem alguns trabalhos relatados na literatura utilizando o óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel, aplicando os mais variados tipos de catálise, como citado a seguir:

TAPANES *et al.* (2008) estudaram o mecanismo molecular das reações intermediárias da transesterificação do óleo de pinhão manso catalisada por hidróxido de potássio e metóxido de sódio, onde diglicerídeo e monoglicerídeo são formados como intermediários.

SHAH *et al.* (2004) selecionaram três diferentes lipases para realizar a reação de transesterificação do óleo de pinhão manso em um sistema livre de solvente para produzir biodiesel. A lipase *Chromobacterium viscosum* obteve um rendimento de 71% com um tempo reacional de 8 horas a 40 °C.

BERCHMANS & HIRATA (2008) utilizaram óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel. Devido ao alto teor de ácidos graxos livres presente no óleo, foi necessário realizar um pré-tratamento no óleo, a esterificação ácida, usando 1 % (m/m) de H₂SO₄ para reduzir a acidez do óleo. A transesterificação básica foi realizada utilizando 1,4 % (m/m) de NaOH. As condições reacionais utilizadas foram razão óleo:metanol de 0,24 (m/m), 2 horas de reação a 65 °C, obtendo um rendimento em metil ésteres de 90 %.

VYAS *et al.* (2009) estudaram a transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando alumina impregnada com nitrato de potássio como catalisador básico sólido. Obtiveram conversão superior a 84 % em ésteres metílicos, nas condições de 70 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12, tempo de reação de 6 horas, velocidade de agitação de 600 rpm e quantidade de catalisador de 6 %.

Há vários trabalhos citados na literatura sobre a utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Porém, são poucos os trabalhos sobre a utilização de catálise heterogênea para promover a transesterificação utilizando o óleo de pinhão manso.

2.9. Determinação da qualidade do biodiesel e do óleo de pinhão manso

A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). A regulamentação destas características é realizada pela ANP por meio de monitoramento.

Algumas das análises realizadas no biodiesel envolvem o teor de água, teor de ésteres e índice de acidez. No óleo de pinhão manso também são realizadas análises a fim de caracterizar o óleo: teor de água, índice de acidez e análise química quantitativa.

2.10. Catalisadores

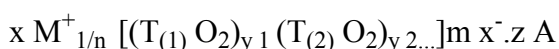
A seguir será apresentada uma breve descrição a respeito do grupo de catalisadores empregados neste trabalho e alguns trabalhos aplicando estes catalisadores.

2.10.1. Zeólitas

As zeólitas são sólidos porosos cujo diâmetro de poros possui pequenas variações e têm em sua composição átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arranjados em uma estrutura cristalina. Em geral as zeólitas apresentam poros com abertura de até 20 Å e, por isso são chamadas de materiais microporosos.

Zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Fe...$) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados (GIANETTO, 1990). A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, molécula de água e outros adsorbatos e sais. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que o rodeia.

As zeólitas apresentam a seguinte fórmula geral:



onde,

M = cátion de valência n ($x > 0$);

T = elementos do esqueleto cristalino;

A = água, moléculas diversas ($z > 0$);

$T_{(1)}$ e $T_{(2)}$ = silício ou alumínio.

Em decorrência de suas propriedades, as zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais (LUNA, 2001). A substituição de catalisadores líquidos ácidos por zeólitas ou outros sólidos ácidos

requer o melhor conhecimento possível de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis (RAKIC *et al.*, 2002).

As zeólitas são catalisadores ácidos de grande interesse (também são utilizadas como catalisadores básicos) pelas razões de seu êxito em catálise, como: alta área superficial e capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma (GIANETTO, 1990).

Em catálise a grande superfície interna das zeólitas é que as diferencia de outros sólidos inorgânicos não porosos, e permite que todos os tetraedros TO_4 que formam sua estrutura estejam expostos às reações.

A seletividade tem sua origem em forças de interação entre a estrutura zeolítica e a das moléculas que penetram no espaço intracristalino. Esta seletividade é responsável pela adsorção seletiva, tanto de moléculas polares quanto insaturadas, sendo esta característica a base de inúmeros processos industriais (GIANETTO, 1990).

Outro fator que faz das zeólitas sólidos interessantes para aplicação em inúmeras reações é a sua característica “ácido-base” que se deriva da presença de elementos T na rede. O alumínio gera uma carga negativa na rede, que é compensada por cátions. Se este é trocado por próton, mediante um tratamento com uma dissolução ácida ou por cátion NH_4^+ , e posteriormente se calcina, se gera um centro ácido do tipo Brønsted. A força ácida e o número de centros ácidos dependem da relação Si/Al da zeólita. Desta forma, é possível se ter controle sobre as suas propriedades (ALONSO).

Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas utilizando zeólitas como catalisador para a produção de biodiesel. XIE *et al.* (2007) estudaram a aplicação da zeólita NaX impregnada com KOH para aplicação na transesterificação do óleo de soja.

RAMOS *et al.* (2008) testaram três zeólitas, a mordenita, a beta e a X para determinar a influência destas na produção de metil ésteres a partir do óleo de girassol impregnadas com diferentes metais. SHU *et al.* (2007) utilizaram a zeólita beta modificada com La^{3+} para aplicação na produção de biodiesel de óleo de soja.

2.10.2. Aluminas

Diversos compostos de íons Al^{3+} apresentam relevância industrial como, por exemplo: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e haletos de alumínio, dos quais os dois primeiros, usados para a produção do metal, são os de maior importância econômica. Dentre as principais aplicações dos compostos de alumínio, destacam-se o tratamento para obtenção de água potável, o tingimento de tecidos, a manufatura de produtos de higiene, medicamentos, refratários e catalisadores.

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita (aluminossilicatos).

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro, sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério. A composição típica da bauxita de uso industrial é: 40 – 60 % de Al_2O_3 ; 12 – 30 % de H_2O combinada; 1 – 15% de SiO_2 livre e combinado; 1-30 % de Fe_2O_3 ; 3-4 % de TiO_2 ; 0,05 – 0,2 % de outros elementos e óxidos.

As aluminas comerciais podem ser ativadas nas formas ácida, básica e neutra, denominadas desta forma por possuírem estas características.

Atualmente, um grande número de pesquisadores estuda a aplicação de alumina como catalisador para a reação de transesterificação de óleos vegetais. De forma geral, a alumina é usada impregnada com algum outro material, como uma zeólita ou um óxido. A alumina normalmente é escolhida como suporte por possuir características estruturais adequadas que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (XIE *et al.*, 2006).

XIE & LI (2006) estudaram a transesterificação do óleo de soja com metanol em sistema heterogêneo, utilizando alumina impregnada com 35 % de iodeto de potássio como catalisador. A reação foi realizada em refluxo de metanol, com um proporção molar de óleo:metanol de 1:15, tempo de reação de 8 horas e um teor de catalisador de 2,5 % (m/m). Nestas condições, a transformação do óleo de soja em metil ésteres atingiu 96 %.

2.10.3. Argilas

Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais e de forma abundante na natureza. Com o choque mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas.

Existem evidências que as argilas atuam como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligadas à origem da vida. Os catalisadores a base de argila podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade, a estrutura e tamanho dos poros podem ser definidos, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização, etc. (VACCARI, 1999). Adicionalmente, as argilas não são agressivas ao meio ambiente.

PAULING, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa 'folha', ou lamela.

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 , numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio.

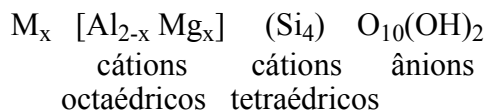
A combinação dessas duas monocamadas básicas dá origem às classes de argilas. As lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensada com uma monocamada de octaedros (O); e as das argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um "sanduíche" de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como "recheio".

As esmectitas formam um grupo de minerais argilosos que apresentam expansibilidade, adsorvendo água ou matéria orgânica entre as suas camadas estruturais e também acentuada capacidade de trocas catiônicas. A montmorilonita é uma das principais esmectitas, sendo esta um silicato laminar di-octaédrico 2:1

(DEER *et al.*, 2000). As argilas são classificadas de acordo com a localização e o tipo de cátions presentes na estrutura cristalina. Numa cela unitária composta por 20 átomos de oxigênio e 4 hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos. Quando todos esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico

A maioria das argilas ácidas disponíveis comercialmente tem sua estrutura cristalina parcialmente destruída e possuem área específica e porosidade maiores do que suas precursoras, modificações essas associadas à ruptura da estrutura lamelar.

A argila montmorilonita tem a seguinte fórmula ideal:



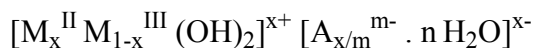
M = cátions interlamelares: K⁺, Na⁺, etc.; e x varia de acordo com a carga da camada.

Alguns pesquisadores têm realizado a aplicação de argilas no processo de produção de biodiesel. REZENDE (2006) estudou o uso de argilas naturais brasileiras como catalisador heterogêneo para promover a reação de esterificação de ácidos graxos bem como a transesterificação de óleos vegetais. Na esterificação foi alcançada conversão de 98,6 % após 4 horas de reação empregando razão molar ácido esteárico:metanol de 1:1,5, 50 % (m/m) de catalisador a 100 °C. Na transesterificação foi alcançada conversão de 97,3 % após 1 hora de reação empregando razão molar óleo:metanol de 1:9, 20 % (m/m) de catalisador a 80 °C.

KANSEDO *et al.* (2009) estudaram a aplicação da argila montmorilonita KSF na produção de ésteres metílicos do óleo de palma via catálise heterogênea. Verificaram que o rendimento em metil ésteres poderia chegar a 79,6 % utilizando as condições de reação: temperatura de 190 °C, tempo de reação de 3 horas, razão molar óleo:metanol de 1:8 e 3 % (m/m) de catalisador.

2.10.4. Hidrotalcitas

As hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentam fórmula geral,



onde M^{II} e M^{III} são cátions di e trivalentes, respectivamente, e A^{m-} é um ânion. A estrutura dos HDL pode ser descrita como do tipo brucita $Mg(OH)_2$, os cátions divalentes estão situados no centro dos octaedros e os vértices são ocupados por íons hidróxido. A carga positiva é gerada pela substituição parcial dos cátions divalentes por cátions trivalentes dentro das camadas da estrutura e é balanceada pelas cargas negativas dos ânions solvatados entre as lamelas (GORDIJO *et al.*, 2007).

As hidrotalcitas (argilas aniônicas com estrutura lamelar formada por hidróxidos de magnésio e alumínio) apresentam-se atraentes para utilização como catalisadores heterogêneos, pois possuem alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis, além da estabilidade térmica. O desenvolvimento de catalisadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita permite aumentar a atividade e o tempo de vida útil do catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa (XIE *et al.*, 2005; DI SERIO *et al.*, 2006; DI SERIO *et al.*, 2007).

BARAKOS *et al.* (2008) estudaram a transesterificação do óleo refinado e ácido de algodão empregando como catalisador sólido básico a hidrotalcita Mg-Al- CO_3 . Os experimentos foram realizados a 200 °C, com um relação molar óleo:metanol de 1:6, 1 % (m/m) de catalisador em 3 horas de reação, obtendo uma conversão de 99 % em biodiesel.

2.10.5. Resinas

Resinas são substâncias sólidas sintetizadas, de natureza complexa, com alto peso molecular, chamadas de polímeros. As resinas são praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos e têm grande capacidade de troca iônica. Uma

resina trocadora catiônica muito usada é a obtida pela co-polimerização do estireno com pequena proporção de divinilbenzeno, seguida pela sulfonação. Esta é a fórmula de uma resina trocadora catiônica típica, que contém um esqueleto polimérico, que se mantém rígido graças a ligações cruzadas (reticulações) entre uma cadeia do polímero e suas vizinhas (JEFFERY *et al.*, 1992).

Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do copolímero de estireno/divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A estrutura porosa dos copolímeros é produzida com adição de diluentes inertes à mistura monomérica, que ao serem removidos, após o término da polimerização, liberam os poros. As características morfológicas dessas resinas (volume total de poros, distribuição de tamanhos de poro e área específica) dependem do tipo e quantidade dos diluentes, bem como, do grau de ligações cruzadas. Conseqüentemente, a morfologia desses materiais pode variar desde estruturas tipo gel até macroporosas. A funcionalização é produzida em uma segunda etapa, por sulfonação do copolímero. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura (COUTINHO *et al.*, 2003). As resinas trocadoras de cátions, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores com essas resinas, além da possibilidade de serem utilizadas tanto em meio aquoso como em meio orgânico.

Atualmente, existem vários tipos de resinas sintetizadas, como por exemplo, as resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), desenvolvidas pela Rohm & Haas Co., que aplica uma outra técnica de polimerização formando uma resina trocadora de íons reticulada com um estrutura macroporosa. A introdução destas resinas macrorreticuladas ampliou o campo de aplicação de resinas (JEFFERY *et al.*, 1992) sendo apropriado também como catalisador heterogêneo.

Recentemente foram realizados alguns trabalhos sobre a utilização de resinas trocadoras de íons em processos industriais, como na aplicação como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel.

LÓPEZ *et al.* (2005) aplicaram diferentes catalisadores heterogêneos e homogêneos para a produção de ésteres metílicos de óleos vegetais e gorduras. As

reações foram realizadas a 60 °C. Os autores observaram que os catalisadores heterogêneos podem ser usados como substitutos aos catalisadores líquidos.

2.10.6. Pentóxido de nióbio

O elemento 41 foi descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. Posteriormente, deu-lhe o nome de nióbio.

Os principais óxidos formados pelo nióbio são: Nb_2O_5 (branco), NbO_2 e NbO , com os seguintes estados de oxidação +V, +IV, e +II, respectivamente, porém o Nb_2O_5 é o mais estável. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupos de átomos metálicos ligados entre si. Existem uma série de óxidos de diferentes estequiometrias que pode ser descrita pela fórmula geral de $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ ($n = 5, 6, 7, 8$).

Nas últimas décadas compostos de nióbio têm sido amplamente utilizados. Os óxidos de nióbio, em especial o Nb_2O_5 , constituem uma excelente opção em catálise ácida, podendo ser utilizado como fase suportada e também associado a outros metais, como vanádio, cobalto, níquel, etc. com o objetivo de melhorar a seletividade em diversas reações. Além disso, este composto apresenta uma vantagem para uso nacional, já que o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio (CBMM, 2009).

Segundo ZIOLEK (2003), as propriedades especiais exibidas pelos compostos de nióbio não são apresentados pelos demais elementos do mesmo grupo da tabela periódica. Com o nióbio, destaca-se uma forte interação metal-suporte, interação esta necessária para se ter um catalisador ativo e estável. A atividade, seletividade e estabilidade dos sistemas contendo nióbio, em diferentes reações catalíticas, são resultantes das variações nas ligações Nb-O, das espécies superficiais e das interações do nióbio com outros óxidos. Além disso, as propriedades ácida e redox destes sistemas provavelmente são decorrentes das interações Nb-O-suporte.

Os sistemas contendo nióbio são efetivamente aplicados em vários processos catalíticos, devido à elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade destes materiais. Compostos e sistemas suportados contendo nióbio são destacados em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, como estudado por

FONSECA (2009), que utilizou ácido nióbio como suporte para impregnação de NaOH para realizar a transesterificação etílica do óleo de soja.

2.11. Caracterização dos catalisadores

Os métodos de caracterização podem fornecer informações a respeito da superfície dos materiais e ajudar a compreender melhor a cinética das reações. A interpretação do conjunto de resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização pode tornar possível o entendimento e compreensão das estruturas, reatividades, forças e quantidades de sítios básicos nas superfícies dos catalisadores estudados. São diversas as técnicas de caracterização de um catalisador, dentre as mais utilizadas pode-se destacar: a análise química, o método de difração de raios-X (DRX), a análise textural e análise térmica.

A técnica de caracterização dos catalisadores empregada neste trabalho foi a análise textural, que é realizada por meio de dados de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de adsorção). Esta técnica permite obter informações sobre a área superficial do material e obter sua distribuição de tamanhos de poros. O cálculo da área superficial se realiza utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller).

Esta técnica tem sido empregada por vários autores para a caracterização de catalisadores aplicados na produção de biodiesel.

PARK *et al.* (2009) utilizaram o método BET para caracterizar o catalisador WO₃/ZrO₂ utilizado para promover a esterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel.

LIU *et al.* (2008) também empregaram a análise textural através da adsorção de N₂ para caracterização do catalisador metóxido de cálcio utilizado para a produção de biodiesel metílico de óleo de soja.

NOIROJ *et al.* (2008) estudaram a transesterificação do óleo de palma para a produção de metil ésteres usando KOH impregnado em Al₂O₃ e a zeólita NaY como catalisadores. Os autores utilizaram diversos métodos de caracterização do catalisador, dentre estes a área superficial, determinado pelo método BET.

2.12. Reciclo dos catalisadores

O uso de catalisadores heterogêneos é motivado por diversos fatores, dentre os quais se podem destacar a possibilidade de reutilização. Entretanto, pode-se constatar que poucos autores se preocuparam em avaliar a recuperação e reutilização dos catalisadores nas reações por eles estudadas. A seguir serão descritos, a título de exemplificação, alguns trabalhos nos quais os catalisadores foram reutilizados especificamente em reações de transesterificação.

BANDGAR *et al.* (2001) estudaram a reutilização das argilas envirocat EPZG comercial e caulinita natural na transesterificação de β -cetoésteres. Segundo estes autores, os dois catalisadores foram reutilizados pelo menos três vezes sem perda apreciável de atividade.

REZENDE (2006) avaliou a atividade catalítica de duas argilas em reator batelada. Foram avaliados cinco ciclos utilizando a argila BB1A-H₂SO₄ como catalisador para promover a esterificação, a qual mostrou que o rendimento foi reduzido gradualmente nas bateladas consecutivas. Já para a argila BB1A-KF, que promoveu a transesterificação, foram estudadas três bateladas consecutivas, onde o rendimento reduziu drasticamente nas bateladas posteriores.

Tendo como base os trabalhos disponíveis na literatura apresentados neste capítulo, o emprego da catálise heterogênea para a produção de biodiesel ganha destaque. No entanto, são poucos os trabalhos disponíveis em que são utilizados catalisadores heterogêneos aplicados na produção de biodiesel de óleo de pinhão manso, e para alguns catalisadores investigados nesta pesquisa, não foram encontrados relatos de seu uso na produção de biodiesel, o que despertou interesse e motivação neste segmento, justificando, desta forma, o trabalho realizado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais, a descrição dos procedimentos e metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais, bem como descrição sucinta a respeito da modelagem da cinética de produção de biodiesel.

3.1. Especificação dos materiais

Para a produção de biodiesel foi utilizado óleo de pinhão manso (fornecido por Biotins Energia, TO) sem nenhum tratamento prévio, extraído por prensagem.

O álcool utilizado foi o metanol (pureza 99,9%, Merck).

Os catalisadores testados, a parte do pentóxido de nióbio, podem ser classificados em: resinas, argilas, aluminas, zeólitas e hidrotalcitas.

Dentro de cada grupo, os seguintes materiais foram empregados:

- Resinas:
 - ✓ Amberlyst 15, resina de troca catiônica fortemente ácida, seca, mistura aproximadamente de 5 %;
 - ✓ Resina de troca iônica Amberlyst 15, seca, mistura $\leq 1,5$ %;
 - ✓ Resina de troca iônica Amberlyst 15, seca, mistura < 2 %;
 - ✓ Resina de troca iônica Amberlyst 15, úmida, mistura aproximadamente 48%;
 - ✓ Resina amberlite XAD16.

Todas as resinas são comerciais, adquiridas da Sigma-Aldrich.

- Argilas:
 - ✓ Argila comercial KSF adquirida da Sigma-Aldrich;
 - ✓ Argila comercial K10 adquirida da Sigma-Aldrich;
 - ✓ A argila natural Poço A foi fornecida pela empresa Colorminas Colorifício e Mineração S/A.

- Aluminas:
 - ✓ Ácida;
 - ✓ Básica;
 - ✓ Neutra.

Todas as aluminas são comerciais, adquiridas da Merck.

- Zeólitas:
 - ✓ A zeólita NaX foi adquirida da Bayer;
 - ✓ NaY;
 - ✓ Beta – CP 806;
 - ✓ Mordenita – CBV 10A;
 - ✓ ZSM-5 – CBV 3020.

As últimas quatro zeólitas foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico de Química – Universidade Politécnica de Valencia (ITQ-UPV / Valencia-Espanha).

- Hidrotalcitas:
 - ✓ HDL 30;
 - ✓ HDL 63;
 - ✓ HDL 70.

As hidrotalcitas são comerciais, com relação de Al/Mg, adquiridas da Sigma-Aldrich, e cedidas pelo Laboratório de Engenharia de Bioprocessos da FEA/UNICAMP.

- Pentóxido de nióbio: fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Para a análise de ésteres foi utilizado n - heptano, pureza 99,5 %, da Vetec e heptadecanoato de metila (pureza 99%, Sigma-Aldrich).

Para análise de mono, di e triglicerídeos foi utilizado o derivatizante N-metil-N-trimetilsilíltifluoroacetamida (MSTFA), (Sigma-Aldrich).

Para análise quantitativa do óleo de pinhão manso foi utilizado Complexo de trifluoreto de boro, (Riedel-deHaën).

Para a análise da acidez do óleo de pinhão manso foi utilizado éter etílico (Merck) e etanol (Merck).

Para a análise do teor de umidade do óleo de pinhão manso foi utilizado metanol seco (Merck) e solução de Karl Fischer (Merck).

3.2. Análises do óleo de pinhão manso

Foram realizadas análises no óleo de pinhão manso a fim de saber a quantidade de ácidos graxos presentes, o teor de água e o teor de ácidos graxos livres.

3.2.1. Determinação da composição

A caracterização química quantitativa do óleo de pinhão manso foi realizada a fim de se conhecer o teor dos ácidos graxos majoritários presentes no referido óleo de pinhão manso.

A derivatização da amostra do óleo de pinhão manso em seus respectivos metil ésteres foi realizada conforme a metodologia da AOCS Ce 2-66 e analisadas em duplicata por cromatografia gasosa, segundo a Norma nº 14103, do Comitê Europeu para Padronizações.

No preparo da amostra foi colocada uma quantidade pré-definida (40 a 90 mg) da amostra (óleo de pinhão manso) em um tubo com rosca, adicionando 1,5 mL de solução metanólica de NaOH. O tubo foi fechado hermeticamente e colocado em banho-maria fervente por 10 minutos. Logo após, adicionou-se 2 mL de solução metanólica de BF_3 e deixado no banho-maria novamente por mais 5 minutos. Aguardou-se 1 minuto para resfriar a amostra, adicionou-se 1 mL de hexano e agitou-se vigorosamente. Adicionou-se mais 5 mL de cloreto de sódio e agitou-se novamente o tubo. Deixou-se decantar para que ocorresse a separação das fases. Separou-se a fase superior (solvente orgânico contendo os ésteres metílicos) utilizando uma pipeta de Pasteur e colocou-se o tubo na centrífuga, com cuidado para não retirar a fase aquosa (a extração da fase orgânica não tem necessidade de ser quantitativa). Adicionou-se uma ponta de espátula de sulfato de sódio anidro para secar a amostra, agitando vigorosamente. Colocou-se a amostra em um tubo

com tampa, utilizando pipeta de Pasteur. A análise foi realizada por cromatografia gasosa, segundo a Norma nº 14103, do Comitê Europeu para Padronizações.

A identificação dos componentes foi acompanhada pela injeção dos padrões autênticos dos ésteres majoritários e pela determinação do tempo de retenção de cada composto, sendo a quantificação realizada por normalização de área.

3.2.2. Determinação do teor de água

O teor de água contida no óleo foi determinado em duplicata em um equipamento analisador de umidade através da titulação em Karl Fischer (Modelo DL50 Mettler Toledo), segundo normativa ASTM D 2709. Este método está baseado na oxidação de SO₂ em presença de água.

3.2.3. Determinação do teor de acidez

O índice de acidez é uma medida do teor de ácidos livres em gorduras e ácidos graxos. O método é aplicável a gorduras vegetais ou animais, brutas ou refinadas e ácidos graxos de borra ou ácidos graxos técnicos. O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) que são necessários para neutralizar os ácidos livres presentes em 1 g de gordura ou ácidos graxos. A amostra é dissolvida em solvente adequado e os ácidos presentes são titulados com hidróxido de potássio.

Uma determinada quantidade da amostra homogeneizada foi colocada em um frasco Erlenmeyer. A massa da amostra deve ser escolhida conforme o tipo de óleo a ser analisado, conforme descrito pela Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e Outros Lipídios (DGF), segundo a referência da IUPAC 2.201 ou AOCS Cd 3d – 63. Adicionou-se 50 mL de uma mistura neutralizada de álcool etílico e éter (mistura 1:1) e algumas gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com agitação constante utilizando solução padrão de hidróxido de potássio aproximadamente 0,1 N até que ocorresse mudança de coloração para rosa claro, por um período de tempo de 10 segundos.

O índice de acidez (valor ácido, VA) foi calculado pela seguinte equação (Equação 1):

$$V.A. = \frac{56,1 \cdot N \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que: V.A. = Valor Ácido, em miligramas de KOH por grama de óleo;

N = normalidade da solução de KOH;

V = volume (mL) gasto na titulação;

m = massa da amostra, em gramas.

3.3. Troca iônica das zeólitas

As zeólitas em sua forma natural são básicas. Como elas possuem a funcionalidade de troca iônica, foram então submetidas a essa troca através de uma solução de NH_4NO_3 , onde após o procedimento experimental, obtiveram-se as zeólitas na forma ácida.

Para realizar a troca iônica, adicionou-se 45 mL de NH_4NO_3 em 3 g de cada zeólita. Após, foi colocado em refluxo a 80 – 100 °C por 8 horas, quando então as zeólitas foram retiradas do meio reacional por filtração, lavadas com água a temperatura ambiente e secadas *over night* a 105 °C. Em seguida, as amostras foram calcinadas em rampa lenta de aquecimento. A programação de temperatura da mufla apresentou as seguintes condições: início a 25 °C, seguido de rampa a 1 °C min^{-1} até 150 °C, após 1 °C min^{-1} até 350 °C por 3 horas, seguida de 1,5 °C min^{-1} até 580 °C por 3 horas. O tempo total de corrida foi de 16 horas.

O mesmo procedimento de calcinação foi aplicado para realizar a calcinação das hidrotalcitas 30, 63 e 70 para a obtenção dos respectivos óxidos mistos.

3.4. Descrição do aparato e procedimento experimental

Os experimentos foram realizados em dois tipos de reatores em função das condições experimentais referentes à temperatura. Nos níveis mais baixos de temperatura foi utilizado um reator de balão de vidro de três bocas de 500 mL,

acoplado a um condensador e um agitador magnético. O óleo foi colocado no balão e aquecido até a temperatura de 60 °C. Ao atingir a temperatura desejada, adicionou-se ao sistema o metanol e o catalisador. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por meio de um agitador magnético. Transcorrido o tempo de reação, o catalisador foi retirado do meio reacional por filtração. A mistura foi centrifugada para separação dos metil ésteres e da glicerina. Finalmente, os metil ésteres (biodiesel) foram secados por fluxo de nitrogênio até peso constante e analisados por cromatografia gasosa, segundo a Norma n° 14103, do Comitê Europeu para Padronizações. A Figura 7 mostra o aparato experimental para as reações realizadas a 60 °C.



Figura 7 – Aparato experimental para as reações a 60 °C.

Para as temperaturas superiores a 60 °C foi utilizado um reator tipo autoclave de aço inoxidável (Parr 4843) com 50 mL de capacidade e equipado com um agitador mecânico, um sistema de controle de temperatura e um indicador de pressão, conforme apresentado na Figura 8. Quantidades pré-definidas de óleo, metanol e catalisador eram adicionados ao reator a temperatura ambiente. Após a realização de testes preliminares, a agitação foi fixada em 300 rpm. Depois do tempo estipulado de reação, o meio reacional foi resfriado e o catalisador retirado por filtração. A mistura foi centrifugada para separação dos metil ésteres e da glicerina. Finalmente, a mistura foi submetida à passagem de nitrogênio, com baixa vazão, para remoção do metanol excedente até peso constante. As amostras foram

analisadas por cromatografia gasosa, segundo a Norma nº 14103, do Comitê Europeu para Padronizações.



Figura 8 – Aparato experimental para as reações acima de 60 °C.

3.5. Estudo das condições de operação

3.5.1. Análise de diferentes catalisadores na produção de biodiesel

Nos testes preliminares realizados com intuito de avaliar os diferentes tipos de catalisadores, as condições operacionais empregadas foram as seguintes: razão molar óleo: metanol de 1:9, 5 % (m/m) de catalisador com base na massa total de substratos (óleo e metanol) nas temperaturas de 60 e 120 °C. O tempo estipulado de reação foi de 6 horas. Foram avaliados 28 catalisadores, entre resinas, argilas, aluminas, zeólitas, hidrotalcitas e o pentóxido de nióbio.

3.5.2. Otimização da produção de biodiesel

As condições reacionais foram definidas com base em diversos trabalhos disponíveis na literatura. Foi definida a razão molar óleo:metanol em 1:9 a fim de deslocar o equilíbrio em direção aos produtos, favorecendo o transcurso da reação. Foram selecionadas duas temperaturas, tendo em conta que para catálise heterogênea são necessárias temperaturas mais elevadas. O tempo de reação foi definido em função de sistemas heterogêneos possuírem cinética mais lenta.

A partir dos resultados dos ensaios que avaliaram o desempenho dos diferentes tipos de catalisadores na produção do biodiesel, foram selecionados dois catalisadores que apresentaram o maior rendimento da reação. Com os catalisadores selecionados foi realizada uma análise do efeito da temperatura, razão molar e quantidade do catalisador no rendimento da reação. Esta análise foi realizada por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) considerando três variáveis independentes: razão molar óleo:metanol, teor de catalisador e temperatura.

Optou-se por avaliar o efeito da temperatura na faixa de 80 – 180 °C, visto que a baixas temperaturas não conduz a bons resultados.

Optou-se por avaliar o efeito da concentração de catalisador em uma faixa suficientemente ampla, variando de 1 a 20 % em relação à massa de óleo.

Estudou-se o efeito da razão molar de óleo de pinhão manso e álcool metílico na faixa de 1:4 a 1:14.

O tempo de reação não foi selecionado como variável dependente, pois poderia mascarar os efeitos das demais variáveis. Porém, é de conhecimento que o tempo é um fator importante no rendimento de qualquer reação. Tendo em vista pelo observado na literatura que a reação de transesterificação via catálise heterogênea possui uma cinética lenta, optou-se por avaliar o tempo de 6 horas.

Com base nas considerações acima, os níveis de variação e os valores das variáveis independentes utilizados são apresentados na Tabela 2.

No planejamento DCCR com 3 variáveis, os oito primeiros ensaios referem-se ao planejamento fatorial completo 2^3 , com níveis -1 e +1, cuja função é fornecer os parâmetros lineares (L) do modelo de regressão. Os demais ensaios referem-se aos pontos axiais que foram realizados nos níveis: -1,68; 0 e +1,68, cuja função é

fornecer os parâmetros quadráticos (Q) do modelo de regressão. Os últimos 4 ensaios (nível 0) são uma quadruplicata no ponto central, cujo objetivo é avaliar o erro experimental (padrão) do planejamento.

Neste estudo os níveis de cada variável foram selecionados com intuito de abranger uma faixa suficientemente ampla, tendo como referência resultados apresentados na literatura na produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.

Novos testes foram realizados com base nos resultados obtidos no planejamento DCCR com a finalidade de aumentar o teor em ésteres. Para isso, foi avaliada a influência do tempo reacional, já que esta variável não foi estudada no planejamento. Testes com quantidades diferentes de catalisador e uma temperatura superior a estudada também foi avaliado.

Tabela 2 – Variáveis e níveis avaliados no DCCR.

Variáveis	- 1,68	- 1	0	+ 1	+ 1,68
Temperatura (°C)	80	100	130	160	180
Razão molar óleo:metanol	1:4	1:6	1:9	1:12	1:14
Concentração de catalisador (m/m)%	1,00	4,80	10,50	16,10	20,00

3.6. Determinação do teor de ésteres metílicos

A determinação do teor de ésteres metílicos nas amostras foi realizada a fim de determinar o rendimento da reação, empregando sistema de cromatografia gasosa, mediante o uso de padrão interno (C17:0), segundo a Norma nº 14103, do Comitê Europeu para Padronizações. Para realizar esta análise é necessário separar os ésteres do meio reacional.

Após o tempo estipulado de reação, a amostra foi filtrada para eliminação do catalisador. Posteriormente, transferiu-se a um tubo de centrífuga e centrifugou-se a 3000 rpm durante 10 minutos para separação da glicerina. Transferiu-se a camada orgânica superior com uma pipeta de Pasteur a um frasco, onde a mistura foi submetida à passagem de nitrogênio, com baixa vazão, a 50 °C por aproximadamente 30 minutos, até peso constante, para remoção do metanol.

No preparo da amostra para injeção colocou-se em um balão volumétrico de 10 mL aproximadamente 100 mg de amostra, completando o volume do balão volumétrico com heptano. Em seguida, adicionou-se em um vial (com tampa e rosca) 100 µL da amostra contida no balão volumétrico e 50 µL de uma solução de padrão interno (ésteres metílicos do ácido graxo palmitato) diluído em heptano. Injetou-se 1 µL no GC, completando o volume com heptano.

As análises da composição de ésteres foram realizadas em cromatógrafo gasoso (GC) – Shimadzu – 2010, com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar Rtx – WAX de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno. O programa de temperaturas iniciou na temperatura de 50 °C com rampa de aquecimento de 15 °C / min até temperatura de 280 °C. As amostras foram injetadas em duplicata.

O cálculo da porcentagem de ésteres da amostra foi realizado por Padrão Interno, a partir da massa de biodiesel e das áreas correspondentes a cada composto e pelo emprego da seguinte equação:

$$\% \text{Ésteres} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \times \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que: $\sum A$ = Somatório das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno;

API = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

CPI = Concentração do padrão interno na amostra injetada (aproximadamente 250 mg/L);

$C_{amostra}$ = Concentração da amostra injetada (aproximadamente 1000 mg/L).

3.7. Determinação experimental da cinética da reação

Os dados foram coletados em tempos diferentes durante toda a reação de transesterificação. A distribuição da coleta durante o período da reação é feita de forma a revelar um perfil completo da cinética da transesterificação. Os primeiros pontos são visivelmente mais significativos, ou seja, a velocidade com que a reação ocorre tende ao máximo em um pequeno intervalo de tempo. Portanto, os primeiros pontos merecem maior atenção, pois são eles que determinam a cinética da reação.

As amostragens foram realizadas pelo método destrutivo, ou seja, para cada intervalo de tempo, foi realizada uma reação. O tratamento das amostras foi o mesmo realizado para análise de ésteres, descrito na Seção 3.3.

Para a argila KSF, os tempos de amostragem foram em 5, 15, 30 e 60 minutos na primeira hora de reação. Em seguida, as amostragens foram realizadas em 2, 4, 6, 12, 18 e 24 horas.

Para os primeiros 30 minutos de reação utilizando a resina Amberlyst 15, as amostragens foram realizadas em intervalos de 5 minutos. Após a primeira meia hora, foram coletadas amostras em 1, 2, 4, 6, 12 e 18 horas de reação.

3.8. Determinação do teor de mono, di e triglicerídeos

A determinação do teor de monoglicerídeos (MAGs), diglicerídeos (DAGs), triglicerídeos (TAGs) e ácidos graxos (FAME) nas amostras coletadas foi realizada a fim de conhecer o comportamento da reação ao longo do tempo.

O procedimento de tratamento da amostra foi o mesmo realizado para a determinação da composição de ésteres, apresentado na seção 3.6.

Na preparação das amostras, inicialmente pesou-se 50 mg de amostra homogeneizada em balão volumétrico de 10 mL. Adicionou-se 50 µL do derivatizante MSTFA (N-metil-N-trimetilsilífluoroacetamida), após a solução foi agitada e deixada em temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume (10 mL) com n-heptano. As soluções foram transferidas para os frascos de amostragem e levadas ao GC-FID para análise. As amostras foram injetadas em duplicata.

As análises das amostras foram realizadas em cromatógrafo gasoso (GC), – Shimadzu 2010, com injetor automático e *on-column* e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar DB-5, de 30 m x 0,25 mm x 0,1 µm. As condições de operação foram segundo a Norma nº 14105, do Comitê Europeu para Padronizações, sendo a programação de temperatura da coluna: 50 °C / min, 15 °C / min até 180 °C, 7°C/min até 230 °C, e 10 °C / min até 380 °C, permanecendo por 8 minutos. A temperatura do detector era 380 °C, pressão do gás de arraste (hidrogênio) de 80 kPa e o volume injetado foi de 1µL.

No cromatograma obtido, as áreas entre 10,5 a 12,5 minutos correspondem a região de ácidos graxos, de 15 a 19 minutos correspondem a região de MAGs, de 23 a 28 minutos corresponde a região de DAGs e de 31 a 34 minutos corresponde a região de TAGs.

3.8.1. Modelagem matemática

Para a modelagem matemática desse processo foi preciso determinar o comportamento dos compostos na reação. Para isso, é necessária a resolução de um sistema de equações diferenciais levando em conta as reações intermediárias que ocorrem no sistema.

Os principais componentes em relação à reação de formação do biodiesel podem ser representados de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3 – Descrição dos componentes envolvidos na reação de transesterificação.

Componente	Sigla
Triglicerídeo	TAG
Diglicerídeo	DAG
Monoglicerídeo	MAG
Metanol	MeOH
Biodiesel	FAME
Glicerol	GLI

A reação global de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas, conforme apresentado na secção 2.7, pela Figura 5. No primeiro passo (r_1), um triglicerídeo reage com o metanol formando diglicerídeo e biodiesel. No segundo passo (r_2), monoglicerídeos e biodiesel são formados pela reação de diglicerídeos com metanol. No terceiro passo (r_3), biodiesel e glicerol são formados pela reação de monoglicerídeo com metanol.

$$r_1 = k_1 C_{TAG} C_{MeOH} - k_2 C_{DAG} C_{FAME} \quad (3)$$

$$r_2 = k_3 C_{DAG} C_{MeOH} - k_4 C_{MAG} C_{FAME} \quad (4)$$

$$r_3 = k_5 C_{MAG} C_{MeOH} - k_6 C_{FAME} C_{GLI} \quad (5)$$

Nas Equações (3)-(5), os parâmetros k_i são as constantes cinéticas das taxas de reação, cujos valores foram ajustados a partir dos dados experimentais. Considerando as reações apresentadas na secção 2.7, obtiveram-se as equações das taxas das reações descritas a seguir (Equações (6)-(10)):

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{TAG}}{dt} = -r_1 \quad (6)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{DAG}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (7)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{MAG}}{dt} = r_2 - r_3 \quad (8)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{FAME}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (9)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{MeOH}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (10)$$

Sendo que m_{CAT} é a massa de catalisador utilizada.

Para resolver o modelo matemático constituído de um sistema de equações diferenciais ordinárias foi desenvolvida uma rotina computacional em linguagem FORTRAN, que tem por objetivo ajustar as constantes cinéticas das três reações principais envolvidas na formação do FAME (Equações (3)-(5)), de forma a minimizar o desvio relativo entre a fração molar simulada e experimental de todos os compostos presentes no sistema, indicada pela função objetivo. A resolução das equações diferenciais das taxas cinéticas das três reações foi feita através da subrotina DASSL (differential algebraic system solver) (PETZOLD, 1983), sendo que o método de otimização utilizado para o ajuste das constantes cinéticas foi o Downhill Simplex (NELDER e MEAD, 1965). A função objetivo a ser minimizada é indicada pela Equação (11):

$$F_r = \sum_{j=1}^4 w_j \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i,j}^{exp} - x_{i,j}^{calc}}{x_{i,j}^{exp}} \right)^2 \quad (11)$$

Em que: $x_{i,j}^{exp}$ é a fração molar experimental da espécie j em solução; $x_{i,j}^{calc}$ é a fração molar calculada da espécie j em solução, w_j é massa da espécie j no cálculo da função objetivo. Os valores das massas foram definidos para que as frações molares de cada espécie apresentassem a mesma ordem de grandeza no cálculo da função objetivo.

3.9. Caracterização dos catalisadores

A análise textural foi a técnica de caracterização dos catalisadores utilizada neste trabalho, que é realizada a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . As medidas foram realizadas para a determinação das áreas superficiais, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros e distribuição de tamanhos de poros.

Foi empregado o equipamento AUTOSORB-1 da Quantachrome (Nova-2200e). Antes da análise, as amostras foram tratadas a vácuo, a uma temperatura

de 100 °C para garantir a secagem completa. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido (-196 °C). Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas obtidas. A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o diâmetro médio dos poros utilizou o método BJH (Barret, Joyner, Halenda) na faixa da adsorção.

3.10. Reciclo dos catalisadores

Uma das grandes vantagens do emprego de catalisadores sólidos é a possibilidade de sua reutilização. Para verificar o número de ciclos reacionais que poderiam ser realizadas reaproveitando o catalisador foram conduzidas reações de transesterificação do óleo de pinhão manso nas condições reacionais apresentadas na Tabela 4. As condições utilizadas para a resina Amberlyst 15 correspondem aos maiores rendimentos obtidos dentro das condições experimentais investigadas. Para a argila KSF optou-se por extrapolar o tempo de reação a fim de avaliar o seu comportamento em tempos extremos.

Tabela 4 – Condições reacionais de reciclo dos catalisadores.

Variáveis reacionais	Argila KSF	Resina Amberlyst 15
Temperatura de reação (°C)	160	160
Razão molar (óleo:MeOH)	1:12	1:12
% catalisador	5	5
Tempo (horas)	6	18

Após cada reação, o catalisador foi separado da fase orgânica por filtração. Em seguida, foi lavado com hexano para retirar resíduos de óleo de suas partículas. O catalisador foi secado a temperatura ambiente e guardado livre do contato com luz e umidade até ser reutilizado em uma nova reação, como representado na Figura 9.

JIN *et al.* (2002) reutilizaram a argila K-10 usada na transesterificação de β -cetoésteres em três ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade. A argila foi recuperada por lavagem com metanol e ativada a 120 °C.

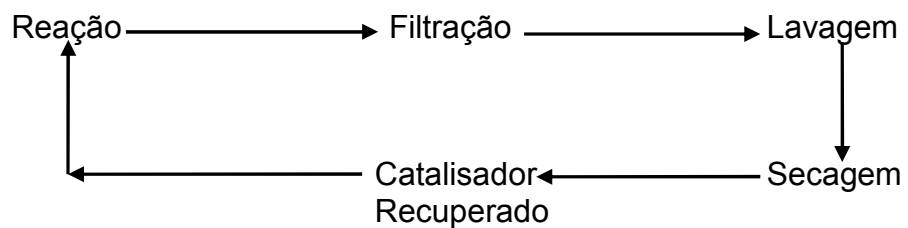


Figura 9 – Fluxograma de recuperação do catalisador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados da análise do óleo de pinhão manso

A Tabela 5 apresenta os componentes majoritários identificados no óleo de pinhão manso.

As quantidades encontradas dos principais ácidos graxos estão em conformidade com o verificado na literatura, conforme apresentado na Tabela 1, na Secção 2.2. A variação na composição se deve ao tipo de solo, clima, ou seja, fatores relacionados com as condições ambientais.

Tabela 5 – Ácidos graxos identificados no óleo de pinhão manso.

Componente	Tempo de retenção (min)	Área da Amostra	% na Amostra
C16:0 (palmítico)	9,29	2727912	13,73
C18:0 (esteárico)	12,95	1150443	5,79
C18:1 (oléico)	13,26	8421028	42,37
C18:2 (linoléico)	13,92	7456522	37,52
C18:3 (linolênico)	14,74	117753	0,59

Realizaram-se as análises físico-químicas de índice de acidez e a umidade do óleo de pinhão manso. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6. Variações nos teores de água e de acidez entre os óleos estão relacionados com a natureza e a qualidade da matéria-prima, além do tipo de processamento e de conservação do óleo.

Uma quantidade pequena de água está presente no óleo, o que não interfere na reação de transesterificação. Na literatura, encontram-se disponíveis alguns trabalhos em que realizaram tais análises, tal como TIWARI *et al.* (2007) que

encontraram um teor de água de 1,4 % e um índice de acidez de 28,0 mg KOH/g no óleo de pinhão manso para produção de biodiesel por catálise homogênea.

A quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo é bastante alta, porém, como a acidez não interfere na reação de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos, não foi necessário utilizar nenhum tratamento prévio no óleo, como seria necessário no caso da catálise homogênea. VYAS *et al.* (2009) caracterizou o óleo de pinhão manso utilizado para a produção de biodiesel utilizando $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e obteve um índice de acidez do óleo de 10,57 mg KOH/g de óleo. De forma análoga, BERCHMANS & HIRATA (2008) aplicaram o óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel por catálise homogênea, obtendo um índice de acidez de 29,8 mg KOH/g de óleo.

Tabela 6 – Resultados das análises físico-químicas realizadas no óleo de pinhão manso

Análise	Resultado
Umidade (%)	0,33
Índice de acidez (mg KOH/g)	12,30

4.2. Resultados da seleção do catalisador

Foram avaliados 28 catalisadores na produção de biodiesel, os resultados obtidos para a seleção nas temperaturas de 60 e 120 °C são apresentados na Tabela 7. Pela análise dos dados, verificou-se nas condições reacionais estudadas, que os maiores rendimentos foram obtidos no nível de temperatura mais elevada (120 °C), com exceção das zeólitas e da resina XAD 16, que reduziram sua taxa com o aumento da temperatura. Uma explicação para a redução do rendimento com o aumento da temperatura seria que estes catalisadores não foram previamente secados, tendo água em sua estrutura. Com o aumento da temperatura, essa água foi liberada e afetou a taxa da reação.

De maneira geral, a temperatura de 60 °C conduziu a baixas conversões para a aplicação na produção de biodiesel, tornando o processo inviável a essa

temperatura. Já com o aumento da temperatura, obteve-se maiores rendimentos, justificando o estudo mais detalhado das condições reacionais de alguns catalisadores, tais como da argila KSF e da resina Amberlyst 15 (5 %).

Não foram realizados testes a 60 °C para as hidrotalcitas e para as zeólitas ácidas, pois foi verificado que de uma forma geral, essa temperatura não é viável para a produção de biodiesel, já que conduz a baixos rendimentos em ésteres.

A literatura reporta que a utilização destes catalisadores impregnados com outros materiais, por exemplo, zeólita impregnada com nióbio, conduz a bons rendimentos em biodiesel, porém este estudo se fixou apenas na utilização de catalisadores comerciais, sem qualquer tipo de tratamento.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que os maiores teores em ésteres foram obtidos para a argila KSF e resinas Amberlyst 15 seca (5 %), Amberlyst 15 seca ($\leq 1,5\%$) e Amberlyst seca ($< 2\%$). Desta forma, os testes preliminares utilizando diversos catalisadores mostraram resultados promissores, evidenciando que alguns dos catalisadores têm potencial para a produção de biodiesel.

Tabela 7 – Teor em ésteres metílicos (%) no biodiesel por transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso catalisado por diversos materiais.

Catalisador		Teor em ésteres	
		60 °C	120 °C
NaX	Ácida	13,6	6,8
	Básica	-	5,6
NaY	Ácida	13,9	7,8
	Básica	-	6,7
ZSM-5	Ácida	13,3	6,0
	Básica	-	8,8
Beta	Ácida	12,4	7,3
	Básica	-	5,8
Mordenita	Ácida	13,0	8,1
	Básica	-	6,4

Continuação da Tabela 7

Amberlyst 15 seca (5 %)	17,5	40,7
Amberlyst 15 seca ($\leq 1,5\%$)	14,4	33,0
Amberlyst 15 seca ($< 2\%$)	16,3	37,1
Amberlyst 15 úmida (48%)	14,4	14,7
Amberlite XAD16	11,9	5,9
KSF	2,8	35,3
K10	1,2	8,7
Poço A	2,9	6,7
Alumina ácida	0,9	9,6
Alumina básica	0,9	5,9
Alumina neutra	1,1	6,7
HDL 30	-	12,2
HDL 30 calcinada	-	9,8
HDL 63	-	8,24
HDL 63 calcinada	-	9,5
HDL 70	-	10,0
HDL 70 calcinada	-	9,7
Pentóxido de nióbio	1,6	7,7

Com base nos resultados reportados na Tabela 7, foram selecionados dois catalisadores, a argila KSF e a resina Amberlyst 15 (5 %), os quais propiciaram a obtenção dos melhores teores em ésteres. Objetiva-se assim a realização de um estudo mais detalhado das condições reacionais a fim de otimizar os resultados obtidos.

Foi selecionada apenas uma resina, a Amberlyst 15 (5 %), já que as demais apresentaram resultados semelhantes, além de possuírem apenas pequenas diferenças em sua composição.

4.3. Resultado da caracterização dos catalisadores

A partir das isotermas de adsorção do nitrogênio foram determinadas as seguintes propriedades dos catalisadores: A_{BET} (área superficial, determinada pela isoterma BET); A_{MICRO} (área do microporo, determinada por DR); V_T (volume total); V_{BJH} (volume dos poros, determinado pelo modelo BJH); V_{MICRO} (volume do microporo, determinado pelo modelo DR); diâmetro médio do poro (determinado pelo modelo BJH).

Os resultados da caracterização dos cinco grupos de catalisadores mais o nióbio são apresentados na Tabela 8. Segundo GREGG & SING (1982), os compostos que possuem poros menores que 20 Å são considerados microporosos, portanto, todas as zeólitas, a HDL 63 calcinada e o nióbio são catalisadores microporosos. Todos os demais catalisadores são mesoporosos, já que o tamanho de seus poros está entre 20 e 500 Å (GREGG & SING, 1982).

Os maiores valores de área superficial específica foram observados para a resina Amberlite XAD 16, seguida pelas zeólitas.

A maior parte dos catalisadores avaliados possui poros pequenos, é uma das prováveis explicações pelo fato de vários catalisadores não apresentarem alto rendimento em ésteres metílicos do óleo de pinhão manso. Como os poros são pequenos, dificulta a entrada da molécula do óleo em suas cavidades, dificultando a reação, conduzindo, assim, a um baixo rendimento. Além disso, o diâmetro pequeno dos poros aumenta a resistência de transferência de massa devido à difusão e, conseqüentemente, aumenta o tempo reacional.

As zeólitas possuem alta área superficial, mas em contrapartida, possuem poros pequenos, dificultando a acessibilidade da molécula de óleo. Esta característica das zeólitas é uma causa provável pelo baixo rendimento obtido na reação de transesterificação utilizando este tipo de material.

As argilas e as hidrotalcitas são materiais lamelares, característica esta que não apresenta problemas de acessibilidade à molécula do óleo. O fato destes compostos (com exceção da argila KSF) não apresentarem bons rendimentos em ésteres poderia ser explicado pela influência da composição química quanto aos sítios ativos destas estruturas. Para uma resposta mais conclusiva, seria necessário realizar outras técnicas de caracterização, tal como a análise química.

Tabela 8 – Resultado da caracterização dos catalisadores

Grupo	Material	Área			Volume			Tamanho poro (Å)
		A _{BET} (m ² /g)	A _{MICR} (m ² /g)	A _{EXT =} A _{BET} - A _{MICR} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	
Zeólitas	NaX	476,9	449,2	27,7	0,259	0,023	0,231	10,9
	NaY	717,1	683,9	33,1	0,391	0,021	0,361	10,9
	CBV100							
	Beta	568,3	387,8	180,2	0,502	0,283	0,198	17,7
	CP806							
	Mordenita	351,8	323,6	28,2	0,211	0,040	0,170	12,0
	CBV10A							
	ZSM-5	334,3	272,9	61,4	0,226	0,105	0,140	13,5
	CBV3020							
Aluminas	Ácida	152,1	0	152,1	0,235	0,249	0	30,9
	Básica	141,3	0	141,3	0,234	0,247	0	33,2
Argilas	KSF	224,5	0	224,5	0,298	0,275	0	26,6
	K-10	12,4	0	12,4	0,019	0,018	0	30,9
	Poço A	58,0	0	58,0	0,069	0,056	0	24,1
Resinas	15	44,0	0	44,0	0,118	0,115	0	53,7
	15(≤1,5%)	42,3	0,4	41,9	0,080	0,075	0	37,9
	Amberlyst 15 (48%)	48,9	0	48,9	0,119	0,078	0	48,9
	XAD 16	796,9	89,7	707,2	1,211	1,007	0,033	30,4
Hidrotalcita	30	186,0	0	186,0	0,303	0,287	0	32,6
	30 calc.	206,8	0	206,8	0,382	0,370	0	36,9
	63	27,9	0	27,9	0,046	0,044	0	33,3
	63 calc.	180,0	0	180,0	0,1704	0,0826	0	18,9
	70	19,6	0	19,6	0,0520	0,0581	0	53,1
	70 calc.	166,0	0	166,0	0,1842	0,1472	0	22,2
Outro	Nióbio	177,7	39,68	138,0	0,145	0,077	0,017	16,7

As aluminas e o níobio são óxidos, os quais possuem área significativa, mas não são porosos. De uma forma geral, estes compostos não apresentam problemas de acessibilidade. Portanto, caracterizações adicionais, tais como a composição

química para determinação dos sítios ativos, deveriam ser realizadas nestes catalisadores para a obtenção de respostas mais conclusivas.

No caso das resinas, a princípio a composição química quanto aos sítios ativos nos daria respostas para o comportamento destes catalisadores na reação de transesterificação, uma vez que estes compostos não possuem problemas de acessibilidade e possuem alta área superficial.

O resultado da análise textural dos catalisadores utilizados neste trabalho é um claro indício de que uma caracterização mais detalhada deve ser realizada para avaliar a influência dos catalisadores na reação. Além disso, observa-se que não é somente uma alta área superficial, um grande tamanho de poro ou os sítios ativos, ou seja, não são características isoladas que conduzem a um bom rendimento, mas sim é um conjunto de propriedades que sinergicamente conduzem a melhores resultados.

Na literatura encontram-se trabalhos que obtiveram altos rendimentos em ésteres empregando argilas, zeólitas, resinas. Alguns destes trabalhos usam sinergismo, por exemplo, uma zeólita com nióbio com o objetivo de aumentar o rendimento da reação.

4.4. Resultado do Planejamento experimental

Tendo como objetivo estudar as variáveis relevantes na reação de transesterificação, utilizou-se um planejamento experimental com a finalidade de verificar a influência de três variáveis independentes: temperatura, razão molar óleo:metanol e concentração de catalisador na resposta teor em ésteres.

A Tabela 9 mostra a matriz de planejamento, bem como a conversão dos ésteres para os catalisadores KSF e Amberlyst 15.

Tabela 9 – Valores reais e codificados e resposta do DCCR para a KSF e a Amberlyst 15.

Experimento	T (°C)	Razão molar óleo/MeOH	Catalisador (m/m %)	Teor em Ésteres (KSF)	Teor em Ésteres (Amberlyst15)
1	100(-1)	1:6(-1)	4,80(-1)	22,03	24,59
2	160(+1)	1:6(-1)	4,80(-1)	45,91	51,64
3	100(-1)	1:12(+1)	4,80(-1)	10,12	28,15
4	160(+1)	1:12(+1)	4,80(-1)	67,88	58,87
5	100(-1)	1:6(-1)	16,10(+1)	8,97	42,58
6	160(+1)	1:6(-1)	16,10(+1)	23,06	37,90
7	100(-1)	1:12(+1)	16,10(+1)	8,37	47,84
8	160(+1)	1:12(+1)	16,10(+1)	46,53	54,97
9	80(-1,68)	1:9(0)	10,50(0)	6,29	13,08
10	180(+1,68)	1:9(0)	10,50(0)	42,03	43,31
11	130(0)	1:4(-1,68)	10,50(0)	8,55	41,75
13	130(0)	1:14(+1,68)	10,50(0)	58,23	54,56
14	130(0)	1:9(0)	1,00(-1,68)	39,17	36,66
15	130(0)	1:9(0)	20,00(+1,68)	24,03	53,66
PC*1	130(0)	1:9(0)	10,50(0)	27,03	-
PC*2	130(0)	1:9(0)	10,50(0)	30,04	52,18
PC*3	130(0)	1:9(0)	10,50(0)	32,78	52,29
PC*4	130(0)	1:9(0)	10,50(0)	29,84	48,60

*PC = Ponto Central

Para o estudo dos parâmetros, utilizou-se um delineamento composto central rotacional – DCCR, o qual totalizou 18 experimentos incluindo a quadruplicata no ponto central, os quais foram executados em sequência aleatória. Este tipo de planejamento permitiu a obtenção de modelos matemáticos com parâmetros lineares e quadráticos (múltipla regressão) das variáveis estudadas. Foram calculados os efeitos principais e de interação das variáveis, os seus respectivos coeficientes para o modelo matemático, bem como a análise de variância - ANOVA para determinar a validade do modelo.

4.4.1. Otimização das condições reacionais para a argila KSF

A partir dos dados apresentados na Tabela 9 e com auxílio do software Statistica 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA) foi analisado o efeito de cada parâmetro na produção de ésteres.

A Figura 10 mostra a estimativa dos efeitos lineares, quadráticos e a interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança, onde à direita da linha vermelha os efeitos das variáveis são significativos. Os efeitos lineares de todas as variáveis analisadas: (T) temperatura de reação, (R) razão molar óleo:metanol e (C) concentração de catalisador foram significativos. O fator de interação entre a temperatura e razão molar também foram estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Os outros efeitos de interação entre as variáveis não foram significativos. A temperatura foi a variável com maior influência. A catálise heterogênea exige temperaturas maiores de reação, onde também foi observado por KANSEDO *et al.* (2009), em que encontraram uma temperatura ótima de reação de 190 °C para o obtenção de biodiesel via catálise heterogênea.

Também se observa da Figura 10 que os efeitos da temperatura e da razão molar óleo:metanol foram positivos, isto significa que os maiores níveis de conversão dos ésteres serão obtidos nos níveis mais elevados destas duas variáveis. A razão molar também apresenta influência no rendimento em ésteres, já que a estequiometria da reação indica uma razão mínima de 1:3 (óleo:metanol), porém a utilização desta razão desfavorece o rendimento da reação, considerando que o excesso de álcool desloca o equilíbrio da reação no sentido de favorecer a formação de produtos. Isto também foi observado por XIE & LI (2006), onde otimizaram a reação de transesterificação utilizando a razão molar óleo:metanol de 1:15.

A concentração de catalisador (C) teve um efeito negativo, portanto, o maior rendimento será obtido nos menores valores desta variável, como também avaliado por KANSEDO *et al.* (2009), chegando a um ótimo ao utilizar 3 % (m/m) de catalisador. BENJAPORNKULAPHONG *et al.* (2009) investigaram diversos catalisadores heterogêneos, onde as condições adequadas para a quantidade de catalisador foram de 10, 15 e 20 % (m/m).

A partir do efeito de cada uma das variáveis pode-se concluir que o maior rendimento será obtido na seguinte condição: T = 160, R = 1:12 e C = 4.8.

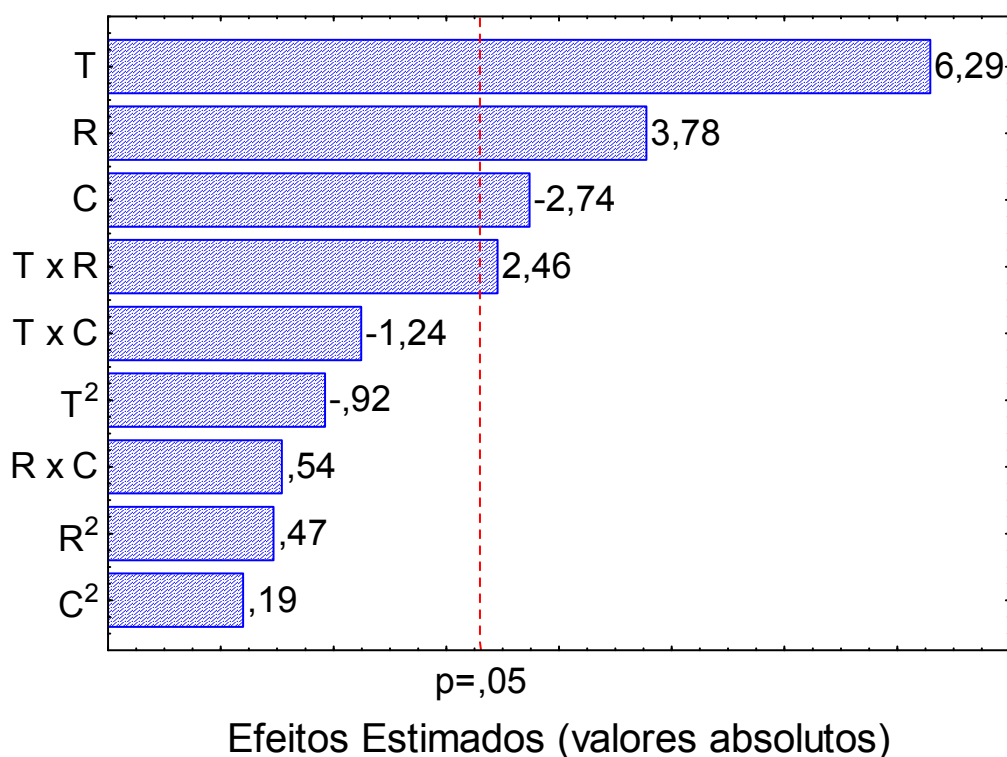


Figura 10 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para a KSF.

Os dados experimentais da conversão foram ajustados pelo modelo de regressão considerando apenas as variáveis que possuem efeito significativo. A equação obtida para o teor de ésteres é dada pela Equação 12:

$$\text{Teor de ésteres} = 29,95 + 14,21.T + 8,53.R - 6,19.C + 7,24.T.R \quad (12)$$

Em que: T = temperatura, R = razão molar óleo:metanol, C = quantidade de catalisador.

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 10. O valor de F calculado foi de 7,85, superior ao F tabelado (3,39), portanto, o modelo empírico proposto para a argila KSF é válido com 95 % de confiança. O valor do coeficiente de determinação foi de 0,889, isto significa que 88,9 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos, conforme a Figura 11.

Tabela 10 – ANOVA para o modelo quadrático da argila KSF.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}
Regressão	4917,02	9	546,3	7,85
Resíduos	556,85	8	69,61	
Total	5473,87	17		

$$F_{\text{tab}}(9; 8; 0,5) = 3,39 \quad R^2 = 0,898$$

Na Figura 11 é apresentado o gráfico dos valores previstos *versus* valores observados experimentalmente, onde se observa que os mesmos estão próximos da reta ($y = x$), ou seja, a dispersão é baixa, o que mostra que o modelo foi eficaz. Observa-se também que a distribuição se deu de forma aleatória, isto é, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não há, portanto, um comportamento tendencioso do modelo. O modelo na condição otimizada apresentou desvios relativos inferiores a 5 %.

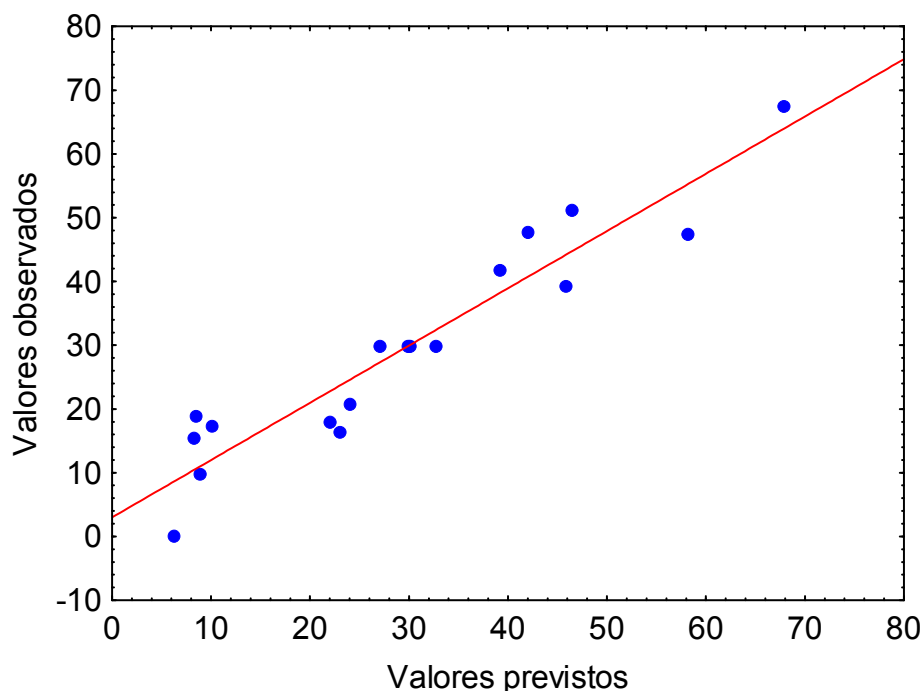


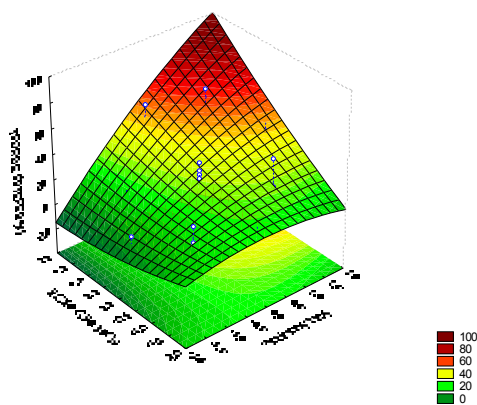
Figura 11 – Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a argila KSF.

A Tabela 11 mostra os coeficientes de cada variável estudada, assim como os valores dos efeitos, p-valor e seus respectivos erros padrões. Os parâmetros estatisticamente significativos estão apresentados em negrito.

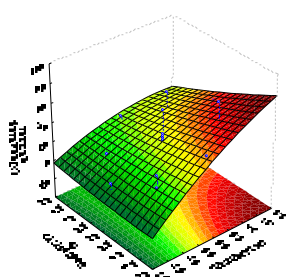
Tabela 11 – Coeficientes de regressão obtidos utilizando-se a argila KSF como catalisador.

	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(GL)	p-valor
Média	29,95	4,16	7,19	0,00
T	14,21	2,26	6,29	0,00
T ²	-2,17	2,35	-0,92	0,38
R	8,53	2,26	3,78	0,00
R ²	1,09	2,35	0,47	0,65
C	-6,19	2,26	-2,74	0,03
C ²	0,46	2,35	0,19	0,85
T x R	7,24	2,95	2,45	0,04
T x C	-3,67	2,95	-1,24	0,25
R x C	1,60	2,95	0,54	0,60

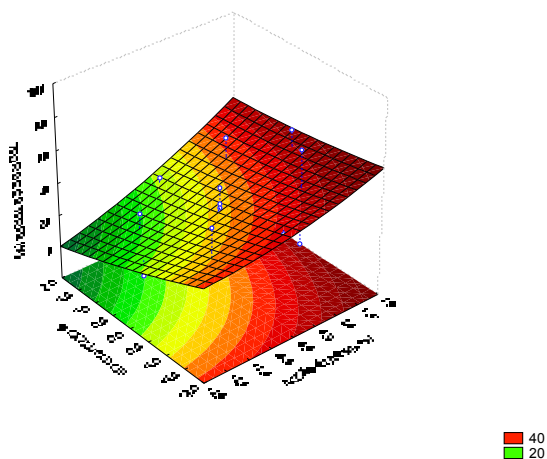
Como as superfícies de resposta permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento, construíram-se as superfícies de resposta em termos do teor de ésteres, mostradas na Figura 12. Os maiores valores de teor de ésteres no biodiesel metílico do óleo de pinhão manso foram obtidos nas condições de processamento para os maiores níveis de temperatura e menores níveis de quantidade de catalisador.



(a) Temperatura *versus* Razão óleo:metanol



(b) Temperatura *versus* Catalisador



(c) Razão óleo:metanol *versus* Catalisador

Figura 12 – Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de óleo de pinhão manso, para (a) Temperatura *versus* Razão óleo:metanol; (b) Temperatura *versus* Catalisador; (c) Razão óleo:metanol *versus* Catalisador.

A Figura 12 ilustra as superfícies de resposta do teor de ésteres em função de duas variáveis. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o teor de ésteres metílicos obtidos por transesterificação utilizando o KSF como catalisador. Os menores valores na escala correspondem aos menores níveis da variável, enquanto que os valores representam os níveis mais elevados da mesma. De acordo com estes resultados, percebe-se que os valores de teor de ésteres são maiores quando se usou as seguintes faixas condicionais: razão molar óleo:metanol de 1:12, quantidade de catalisador de 5 % e temperatura de reação de 160 °C.

Pela análise dos resultados para a argila KSF verificou-se que a temperatura é a variável que apresenta um maior efeito na reação. Portanto, com a finalidade de obter níveis mais elevados de conversão, optou-se por realizar experimentos, fixando a quantidade de catalisador e de razão molar, e conduzir um aumento na temperatura.

Outro fator explorado para avaliar o rendimento da reação foi o tempo. Para isso, realizaram-se experimentos aumentando a duração da reação de 6 horas para 12, 18 e 24 horas. Este procedimento está de acordo com o que diz a literatura, já que a transesterificação heterogênea geralmente possui uma cinética mais lenta quando comparada com a homogênea. No trabalho de XIE & LI (2006) a reação de transesterificação foi otimizada no tempo de 8 horas.

Desta forma, foram realizados novos experimentos para a produção de biodiesel em reator batelada. As condições experimentais exploradas com base no DCCR foram as seguintes: mantiveram-se fixas a razão molar e a quantidade de catalisador em 1:12 (óleo:metanol) e 5 % (m/m), respectivamente, e a temperatura foi aumentada para 200 °C. O tempo de reação foi avaliado nos níveis de 6 e 12 horas. Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da otimização da argila KSF avaliando o efeito da temperatura e do tempo.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Teor em ésteres (%)
200	6	55,10
200	12	52,60

Nos resultados obtidos na produção do biodiesel que avaliaram os efeitos da temperatura e do tempo observou-se que um aumento na temperatura, fixando o tempo em 6 horas, resultou na redução do rendimento da reação. O aumento do tempo e da temperatura também foi verificado que houve uma queda na resposta teor de ésteres.

A partir da análise destes resultados foram realizados novos experimentos, onde foi fixada a temperatura em 160 °C e avaliou-se o efeito do tempo reacional nos níveis de 2, 4, 12, 18 e 24 horas. Para efeito de comparação e melhor apresentação dos resultados, o teor de ésteres para o tempo de 6 horas está apresentado juntamente com os demais resultados.

Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 13, que mostram o efeito do tempo reacional. Observou-se uma ligeira queda na resposta teor de ésteres no tempo de 12 horas. Os experimentos seguintes, realizados em 18 e 24 horas, não apresentaram diferença no rendimento em ésteres. Foram realizados testes diminuindo o tempo de reação para 2 e 4 horas, obtendo resultados menores na resposta teor de ésteres.

Tabela 13 – Resultados da otimização da argila KSF avaliando o efeito do tempo reacional.

Tempo (horas)	Teor em ésteres (%)
2	40,17
4	41,97
6	67,88
12	61,73
18	71,17
24	67,10

Portando, com base nos resultados experimentais obtidos, chegou-se a um ótimo no rendimento em ésteres nas seguintes condições experimentais:

- Razão molar óleo:metanol de 1:12;
- Quantidade de catalisador de 5 % em relação à massa de óleo;
- Temperatura de reação de 160 °C;
- Tempo de reação de 6 horas.

Nestas condições experimentais, obteve-se um teor máximo em ésteres em torno de 70 %.

4.4.2. Otimização das condições reacionais para a resina Amberlyst 15

A Figura 13 mostra a estimativa dos efeitos lineares, quadráticos e a interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança, em que à direita da linha vermelha tracejada os efeitos das variáveis são significativos. Os efeitos lineares de todas as variáveis analisadas: (T) temperatura de reação, (R) razão molar óleo:metanol e (C) concentração de catalisador foram positivos e significativos. O efeito quadrático da (T) temperatura foi negativamente significativo. Os outros efeitos de interação entre as variáveis não foram significativos. Foi observado que a temperatura foi a variável com maior influência. Também se observou da Figura 13 que os efeitos da interação da temperatura e do catalisador foram significativamente negativos, isto significa que um aumento das variáveis ocasiona uma diminuição no rendimento em ésteres. A partir do efeito de cada uma das variáveis pode-se concluir que o maior rendimento será obtido na seguinte condição: T = 160, R = 1:12 e C = 4.8.

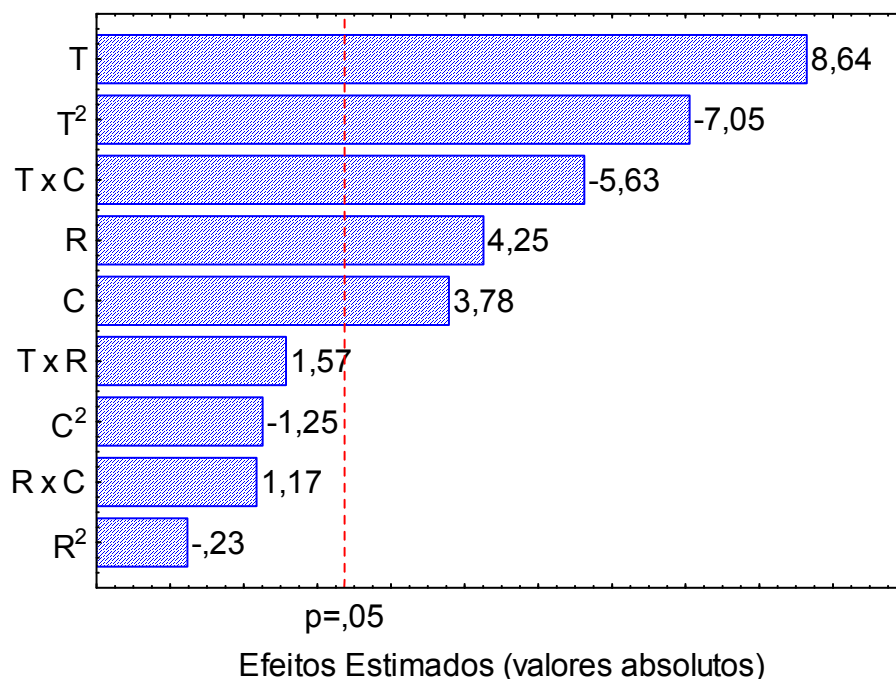


Figura 13 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para a Amberlyst 15.

Os dados experimentais do teor de ésteres foram ajustados pelo modelo de regressão. A equação do modelo que descreve o rendimento da produção do teor de ésteres é dada pela seguinte equação (Equação 13):

$$\text{Teor de ésteres} = 50,79 + 8,11 \cdot T - 7,32 \cdot T^2 + 3,98 \cdot R + 3,53 \cdot C - 6,96 \cdot T \cdot C \quad (13)$$

Em que: T = temperatura, R = razão molar óleo:metanol, C = quantidade de catalisador.

Tabela 14 – ANOVA para o modelo quadrático da resina Amberlyst 15

	SQ	GL	QM	Fcalc
Regressão	2372,56	9	263,62	21,81
Resíduos	84,60	7	12,09	
Total	2457,16	16		

$$F_{\text{tab}}(9;7;0,5) = 3,67 \quad R^2 = 0,965$$

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 14. O valor de F calculado foi de 21,81, superior ao F tabelado (3,67), portanto, o modelo empírico proposto para a resina Amberlyst 15 é válido com 95 % de confiança. O valor do coeficiente de determinação foi de 0,965, isto significa que 96,5 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos, conforme observado na Figura 14.

Na Figura 14 é apresentado o gráfico dos valores previstos *versus* valores observados experimentalmente, onde se observa que os mesmos estão próximos da reta ($y = x$), ou seja, a dispersão é baixa, o que mostra que o modelo foi eficaz. Observa-se também que a distribuição se deu de forma aleatória, isto é, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não há, portanto, um comportamento tendencioso do modelo. O modelo na condição otimizada apresentou desvios relativos inferiores a 5 %.

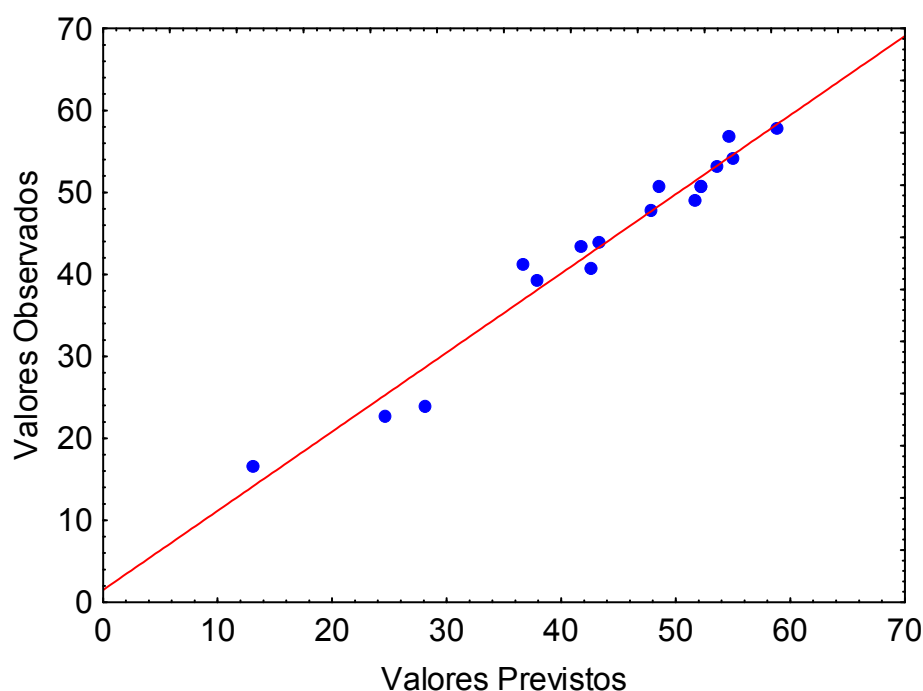


Figura 14 – Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a resina Amberlyst 15.

A Tabela 15 mostra os coeficientes de cada variável estudada, assim como os valores dos efeitos, p-valor e seus respectivos erros padrões. Os parâmetros estatisticamente significativos estão apresentados em negrito.

O modelo matemático descrito pela Equação (13) também foi estatisticamente validado, a análise de variância apresentou F calculado superior ao F tabelado e um coeficiente de determinação (R^2) de 0,97.

As superfícies de resposta permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento. De forma análoga à KSF, plotou-se as superfícies de resposta para a resposta teor de ésteres utilizando a Amberlyst 15 como catalisador, o que é demonstrado na Figura 15. Os maiores valores de teor de ésteres do biodiesel são obtidos nas condições de processamento para os maiores níveis de temperatura, menores níveis de catalisador e maiores níveis de razão óleo:metanol. Através da análise destas superfícies, observa-se que a resposta teor de ésteres está no pico da superfície, não demonstrando que a variação de qualquer outra variável levará a um aumento na resposta rendimento em ésteres.

Tabela 15 – Coeficientes de regressão obtidos utilizando-se Amberlyst 15 como catalisador.

	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(GL)	p-valor
Média	50,79	1,99	25,45	0,00
T	8,12	0,94	8,64	0,00
T²	-7,32	1,03	-7,09	0,00
R	3,98	0,94	4,24	0,00
R²	-0,25	1,03	-2,24	0,81
C	3,53	0,94	3,77	0,01
C²	-1,31	1,03	-1,27	0,24
T x R	1,89	1,22	1,54	0,17
T x C	-6,96	1,22	-5,68	0,00
R x C	1,39	1,22	1,14	0,29

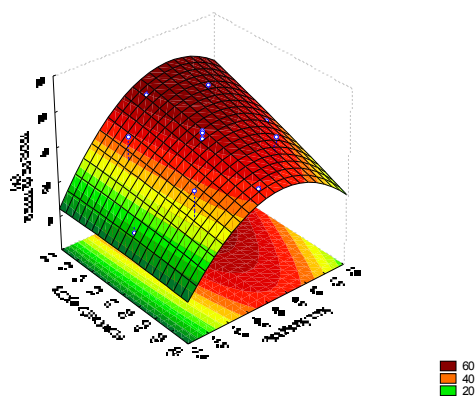
A Figura 15 ilustra as superfícies de resposta do teor de ésteres em função de duas variáveis. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da

variável sobre o teor de ésteres metílicos obtidos por transesterificação utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador. Os menores valores na escala correspondem aos menores níveis da variável, enquanto que os maiores valores representam os níveis mais elevados da mesma. De acordo com estes resultados, percebe-se que os valores de teor de ésteres são maiores quando se usou as seguintes faixas condicionais: razão molar óleo:metanol de 1:12, quantidade de catalisador de 5 % e temperatura de reação de 160 °C.

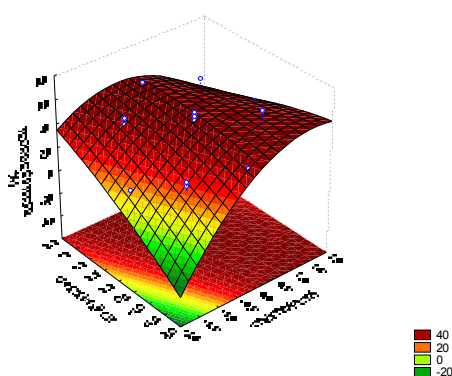
Pela análise dos resultados experimentais obtidos pela resina Amberlyst 15 observa-se que a temperatura é a variável que apresentou um maior efeito na reação. Porém, através da análise das superfícies de resposta, observa-se que a reação atingiu um máximo, que a resposta rendimento em ésteres estatisticamente já está otimizada.

Na tentativa de melhorar os resultados obtidos, optou-se por realizar alguns testes. Para isso, a razão molar óleo:metanol foi fixada em 1:12. A quantidade de catalisador foi reduzida a 3 % (m/m) para obter respostas experimentais com um valor intermediário a 1 e 5 % (m/m). Foi testada uma temperatura inferior para verificar o comportamento da reação.

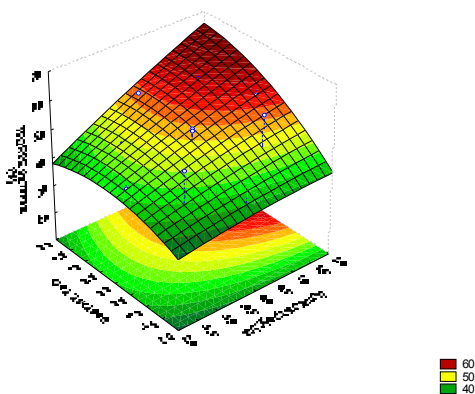
Outro fator explorado na tentativa de melhorar o rendimento da reação foi o tempo. Para isso, realizaram-se experimentos aumentando a duração da reação de 6 horas para 12, 18 e 24 horas. Este procedimento está de acordo com o que diz a literatura, já que a transesterificação heterogênea geralmente possui uma cinética mais lenta quando comparada com a homogênea.



(a) Temperatura *versus* Razão óleo:metanol



(b) Temperatura *versus* Catalisador



(c) Razão óleo:metanol *versus* Catalisador

Figura 15 – Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de óleo de pinhão manso, para (a) Temperatura *versus* Razão óleo:metanol; (b) Tempo *versus* Catalisador; (c) Razão óleo:metanol *versus* Catalisador.

As condições experimentais exploradas com base no DCCR foram as seguintes: manteve-se fixas a razão molar em 1:12 (óleo:metanol). A quantidade de catalisador foi variada em 3 e 5 % (m/m). O tempo de reação a ser explorado foi de 12 e 18 horas.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos nos experimentos visando a otimização da reação de transesterificação utilizando a resina Amberlyst 15, onde observou-se que uma diminuição nas variáveis quantidade de catalisador e temperatura, em tempos reacionais de 6 e 12 horas, conduziu a uma diminuição no teor de ésteres.

Foi realizada mais uma tentativa em uma temperatura mais baixa (130 °C), aumentando o tempo para 12 horas; da mesma maneira que os testes anteriores, a resposta rendimento em ésteres diminuiu, conforme a Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados da otimização da argila Amberlyst 15 avaliando o efeito do teor de catalisador, temperatura e tempo.

Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Teor em ésteres
3	130	6	40,23
3	130	12	48,96
5	130	12	36,91

A temperatura foi, então, fixada a 160 °C e a quantidade de catalisador fixada em 5 % (m/m). O tempo foi a última variável avaliada na tentativa de melhorar o rendimento. Desta forma, avaliou-se o tempo reacional nos níveis de 2, 4, 12 e 18 horas. Para efeito de comparação e melhor apresentação dos resultados, o teor de ésteres para o tempo de 6 horas foi adicionado juntamente com os demais resultados.

Nos resultados obtidos da análise do teor de ésteres em função do tempo reacional observou-se uma ligeira queda na resposta ésteres no tempo de 12 horas.

O experimento realizado com 18 horas de reação não alterou a resposta. Os resultados da otimização da resina Amberlyst 15 são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultado da otimização da resina Amberlyst 15 avaliando o efeito do tempo reacional.

Tempo (horas)	Teor em ésteres (%)
2	41,87
4	51,97
6	58,87
12	56,41
18	56,63

Com base nos resultados experimentais obtidos, constatou-se que o maior rendimento na produção de biodiesel utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador heterogêneo para promover a reação de transesterificação ocorreu nas seguintes condições experimentais:

- Razão molar óleo:metanol de 1:12;
- Quantidade de catalisador de 5 % em relação à massa de óleo;
- Temperatura de reação de 160 °C;
- Tempo de reação de 6 horas.

Nestas condições experimentais, obteve-se um teor máximo de ésteres em torno de 60 %.

As reações em meio heterogêneo geralmente apresentam cinética mais lentas que em sistemas alcalinos homogêneos, o que foi confirmado experimentalmente, já que no sistema alcalino homogêneo convencional, as reações atingem a condição assintótica de rendimento, geralmente, dentro do período de uma hora.

A temperatura, para os dois tipos de catalisadores, foi a variável que teve maior influência na reação. A temperatura afeta as constantes cinéticas da reação e

a constante termodinâmica de equilíbrio. Nas reações endotérmicas o aumento da temperatura conduz a um aumento na conversão, o que foi observado na reação de transesterificação via catálise heterogênea.

Entre os dois catalisadores selecionados para otimizar as condições reacionais, a argila KSF foi a que apresentou um melhor resultado em função da resposta teor de ésteres, obtendo um rendimento em torno de 70 %, enquanto a resina Amberlyst 15 obteve um teor de ésteres em torno de 60 %.

Como são poucos os trabalhos relatados na literatura aplicando a catálise heterogênea na produção de biodiesel de óleo de pinhão manso, a comparação em termos de rendimento é dificultada. Pode-se citar VYAS *et al.* (2009) que obtiveram uma conversão em torno de 84 % utilizando alumina impregnada com nitrato de potássio como catalisador, com 6 horas de reação, a 70 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12 e 6 % (m/m) de catalisador utilizando óleo de pinhão manso e metanol como substratos.

A literatura cita alguns trabalhos utilizando catálise heterogênea, tal como LIU *et al.* (2008) utilizaram metóxido de cálcio como catalisador heterogêneo para promover a reação de transesterificação do óleo de soja, obtendo rendimentos em torno de 98 % com 2 horas de reação, 2 % (m/m) de catalisador, 65 °C e relação em 1:1 em volume de óleo:metanol.

Em outro estudo, XIE & LI (2006) obtiveram uma conversão de 96 % em metil ésteres obtidos do óleo de soja utilizando alumina suportada em iodeto de potássio como catalisador. As condições reacionais otimizadas foram as seguintes: razão molar óleo:metanol de 1:15, 8 horas de reação e 2,5 % (m/m) de catalisador.

4.5. Resultados da modelagem da cinética da reação

4.5.1. Modelagem matemática utilizando a argila KSF

A obtenção dos parâmetros cinéticos para a cinética de transesterificação utilizando a argila KSF como catalisador heterogêneo foi realizado por meio do ajuste de um modelo de segunda ordem, apresentados na seção 3.8.1.

Os parâmetros cinéticos tiveram seus valores ajustados a partir dos dados experimentais obtidos na temperatura de 160 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12 e 24 horas de reação e da minimização da função objetivo apresentado na Equação (11). Os valores dos parâmetros cinéticos ajustados e do respectivo valor da função objetivo obtidos são apresentados na Tabela 18, cuja unidade das constantes cinéticas k é L / mol g min:

Tabela 18 – Constantes cinéticas e função objetivo obtidas a partir do modelo.

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	Função Objetivo
0,18	0,42	0,20	0,39	0,36	0,50	0,07

Os resultados experimentais e da modelagem matemática obtidos são apresentados na Figura 16.

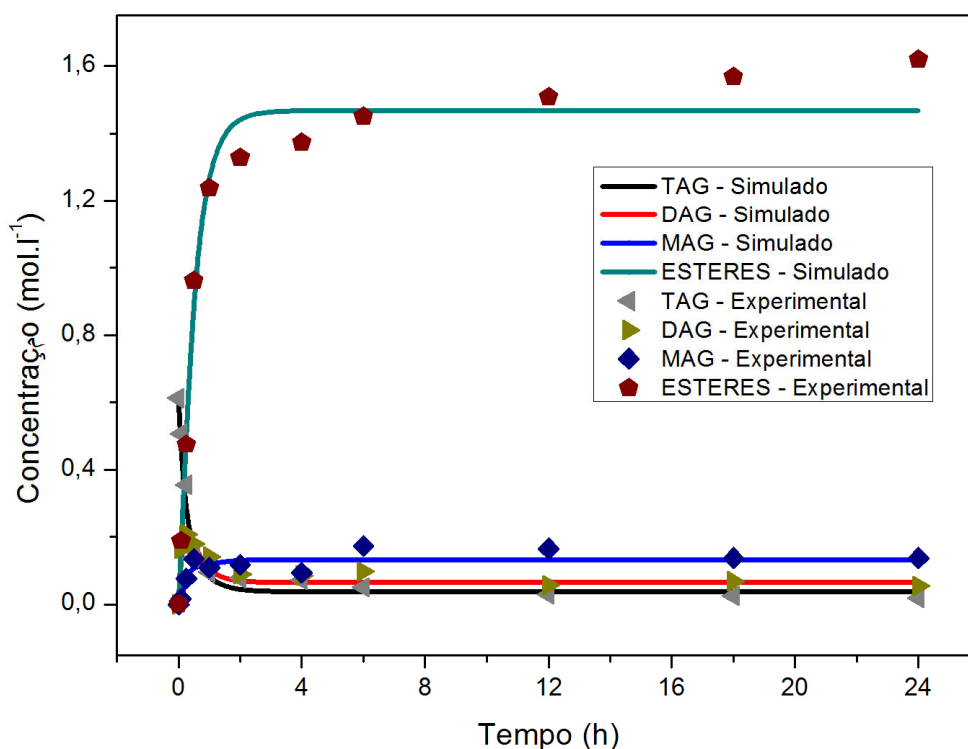


Figura 16 – Resultado da modelagem matemática para a argila KSF.

Pela Figura 16 verifica-se que o modelo de segunda ordem foi capaz de representar os dados experimentais satisfatoriamente. O modelo apresentou um pequeno desvio no ajuste dos valores experimentais do biodiesel. Os demais ajustes apresentaram-se de acordo com os valores experimentais do éster, evidenciando que o modelo é adequado para uso na transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando a argila KSF como catalisador.

4.5.2. Modelagem matemática utilizando a resina Amberlyst 15

A obtenção dos parâmetros cinéticos para a cinética de transesterificação utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador heterogêneo foi realizado, de forma análoga à KSF, por meio do ajuste de um modelo de segunda ordem.

Os valores foram ajustados a partir dos dados experimentais obtidos na temperatura de 160 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12 e 18 horas de reação e da minimização da função objetivo apresentado na Equação (11). Os valores dos parâmetros cinéticos ajustados e do respectivo valor da função objetivo obtidos são apresentados na Tabela 19, cuja unidade das constantes cinéticas k é L / mol g min:

Tabela 19 – Constantes cinéticas e função objetivo obtidas a partir do modelo.

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	Função Objetivo
0,38	0,36	0,15	0,09	0,15	0,20	0,17

Os resultados experimentais e a modelagem matemática obtidos são apresentados na Figura 17.

Pela Figura 17 verifica-se que o modelo de segunda ordem foi capaz de representar os dados experimentais satisfatoriamente. O modelo apresentou a maior dificuldade no ajuste dos valores experimentais dos ésteres. Os demais ajustes apresentaram-se de acordo com os valores experimentais, evidenciando que o modelo é adequado para uso na transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador.

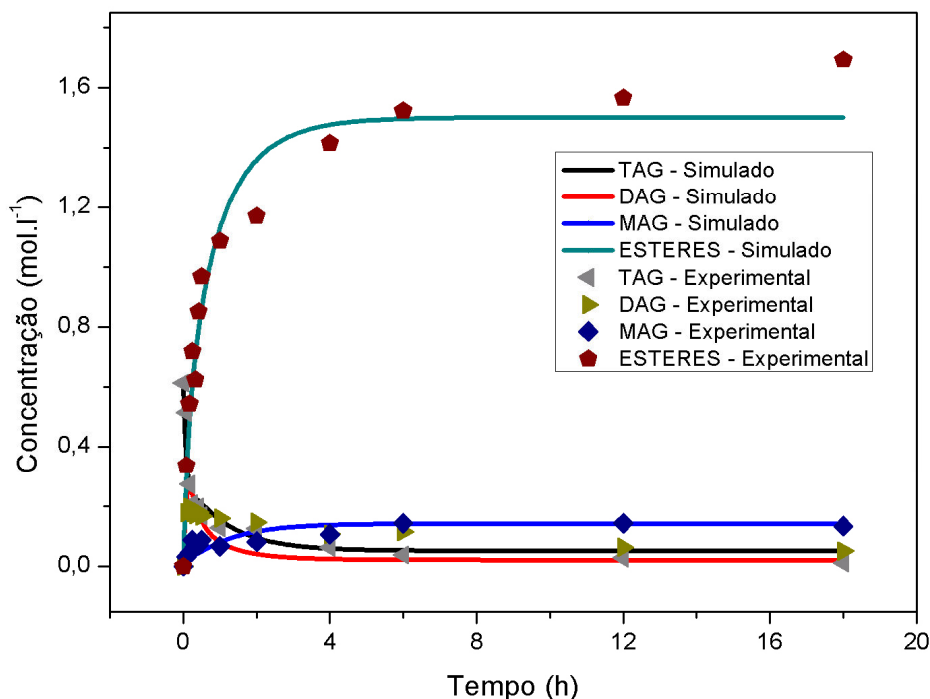


Figura 17 – Resultado da modelagem matemática para a Amberlyst 15.

O tempo reacional otimizado neste trabalho para promover a reação de transesterificação do óleo de pinhão manso utilizando catálise heterogênea foi de 6 horas para os dois catalisadores.

Através dos resultados experimentais observou-se que nos primeiros 30 minutos a taxa de rendimento da reação é grande, atingindo em torno de 55 % do total de rendimento em ésteres.

A reação atinge o equilíbrio em 6 horas, sendo que entre o tempo de 30 minutos e 6 horas, o rendimento para a argila KSF passa de, em torno 30 % (obtida em 30 minutos de reação), para aproximadamente 70 % em ésteres.

Para a resina Amberlyst 15 a taxa reacional se desenvolve de forma análoga à KSF. Nos primeiros 30 minutos a reação atinge um rendimento em torno de 40 %, aumentando para 60 % após 6 horas de reação, o que evidencia que a velocidade inicial da reação é rápida, atingindo o equilíbrio em um tempo maior.

4.6. Resultados do reciclo do catalisador

4.6.1. Resultado do reciclo da argila KSF

A partir do primeiro ciclo de reutilização do catalisador, verificou-se que houve perda de massa. Desta forma, as condições reacionais foram mantidas fixas, reduzindo proporcionalmente a quantidade de substrato nas bateladas subsequentes a fim de não alterar as proporções.

Os resultados do rendimento na produção de biodiesel em função do número de vezes de reutilização da argila KSF são apresentados na Figura 18.

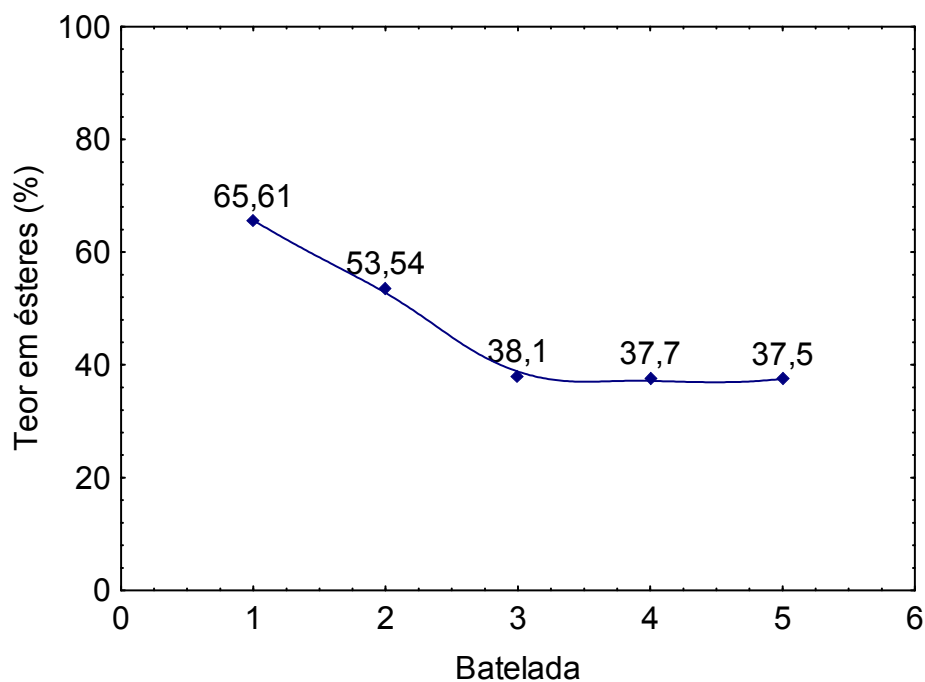


Figura 18 – Resultado do reciclo da argila KSF

Observa-se desta figura que a atividade do catalisador reduziu gradualmente até o terceiro ciclo, depois se manteve constante até o quinto ciclo. As propriedades da estrutura do catalisador podem ter sido modificadas no processo de lavagem e secagem, podendo ter havido impregnação de hexano nos sítios ativos. Esta é uma provável explicação para a redução no rendimento da reação ao reutilizar o catalisador em ciclos consecutivos.

Após a recuperação, o catalisador apresentou aspecto visual semelhante ao original, apenas reduzindo drasticamente sua quantidade devido a perdas durante o processamento da reação. A maior perda de massa ocorreu durante o processo de filtração. Nesta etapa, o material ficou aderido ao papel filtro. A característica física do KSF (pó) facilitou a perda durante seu processamento. Uma alternativa para evitar esta perda significativa de catalisador seria a peletização ou a impregnação em outros materiais com maior diâmetro.

Como informação complementar, a Tabela 20 apresenta o percentual de catalisador recuperado após cada batelada nas reações de transesterificação utilizando a argila KSF. A perda de massa ocorreu, principalmente, no processo de filtração, onde parte do material ficou aderido ao papel de filtro.

Tabela 20 – Dados de recuperação da argila KSF

Batelada	Massa inicial	Massa recuperada	% recuperação
1 ^a	1,35 g	1,21 g	89,6 %
2 ^a	1,21 g	0,91 g	75,2 %
3 ^a	0,91 g	0,77 g	84,6 %
4 ^a	0,77 g	0,61 g	79,2 %
5 ^a (*)	0,61 g	-	-

(*) Perda total de massa nas cinco bateladas = 54,8 %

4.6.2. Resultados do reciclo da resina Amberlyst 15

Durante a etapa de regeneração do catalisador não se observou perda de massa significativa da resina. Desta forma, as condições reacionais foram mantidas fixas, sem alterações nas quantidades.

Os resultados obtidos quanto a atividade do catalisador em função do número de vezes de sua reutilização na reação de transesterificação ao utilizar a resina Amberlyst são apresentados na Figura 19.

Os resultados apresentados nesta Figura mostram que a resina Amberlyst 15 perdeu gradualmente sua atividade na reação com o aumento do número de ciclos,

obtendo 25,2 % de ésteres no quinto ciclo. A redução no rendimento da reação ao reutilizar o catalisador em ciclos consecutivos pode ter sido ocasionada pela modificação da estrutura e propriedades do catalisador durante o processo de lavagem e secagem, podendo ter havido impregnação de hexano nos sítios ativos.

Após a recuperação, o catalisador apresentou aspecto visual semelhante ao original, sem perdas de catalisador durante a reação. Possivelmente não houve perda devido ao seu aspecto físico, já que são facilmente filtradas devido a sua estrutura esférica, não aderindo ao papel filtro.

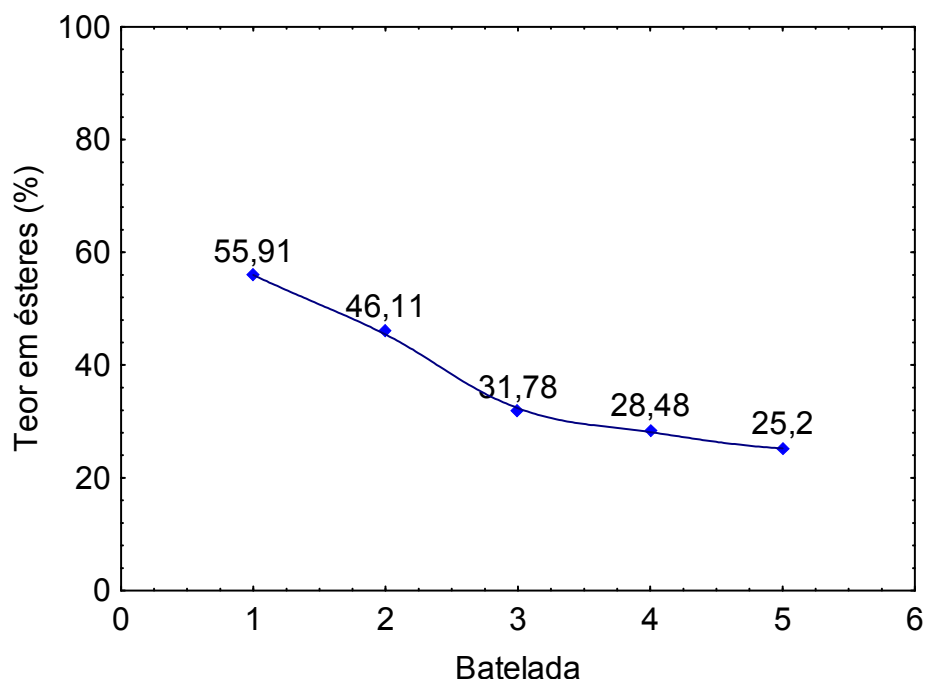


Figura 19 – Resultado do reciclo da resina Amberlyst 15

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de pinhão manso.

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho foram as seguintes:

- Dos cinco grupos de catalisadores testados (resinas, argilas, zeólitas, hidrotalcitas e aluminas) mais o pentóxido de nióbio, nas condições avaliadas: temperatura de 60 e 120 °C, razão molar óleo:metanol de 1:9, 5 % de catalisador e tempo de reação de 6 horas, os maiores rendimentos foram obtidos com a argila KSF e a resina Amberlyst 15 com rendimento em torno de 35 e 40 %, respectivamente.
- O resultado do planejamento experimental DCCR 2³ que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: temperatura, razão molar óleo:metanol e teor de catalisador na produção de biodiesel mostrou que, para a argila KSF, as variáveis mais relevantes foram os efeitos lineares da temperatura e da razão molar. Para a resina Amberlyst 15, as variáveis mais relevantes para o processo foram as seguintes: efeitos lineares da temperatura, da razão molar e do teor de catalisador e a interação da temperatura e catalisador, o qual apresentou efeito negativo.
- As maiores conversões obtidas dentro da faixa das condições experimentais investigadas no planejamento experimental foram em torno de 70 % para a argila e de 60 % para a resina.
- Nos experimentos em que foram avaliados os efeitos do tempo de reação e temperatura no rendimento para a argila KSF, o maior rendimento foi em torno de 70 % nas seguintes condições experimentais: temperatura de 160°C, razão molar óleo:metanol de 1:12, 5 % de catalisador e 6 horas de reação.

- Nos experimentos em que foram avaliados o efeito do tempo reacional, a temperatura e o teor de catalisador, o maior rendimento foi em torno de 60 % nas condições experimentais: temperatura de 160 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12, 5 % de catalisador e 6 horas de reação.
- Nos experimentos em que foi avaliada a reutilização do catalisador, ambos os catalisadores apresentaram diminuição do rendimento a partir do 1° ciclo. A argila KSF, no final do 5° ciclo, obteve um rendimento de 37 % em ésteres. A resina Amberlyst 15 obteve um teor de ésteres de 25 % no final do 5° ciclo.
- Os resultados da análise textural dos catalisadores mostraram que os catalisadores avaliados neste trabalho são microporosos e mesoporosos.
- O modelo cinético de segunda ordem em relação ao teor de ésteres utilizado neste trabalho descreveu satisfatoriamente os dados experimentais. O maior desvio no ajuste do modelo ocorreu na representação da cinética dos ésteres.
- Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que ambos os catalisadores tem potencial para a produção de biodiesel, entretanto, para sua aplicação em escala industrial, são necessários maiores estudos devido aos valores do rendimento que foram menores aos obtidos pelo processo convencional de catálise homogênea. A catálise heterogênea tem como vantagens a simplicidade das etapas de separação e purificação dos produtos da reação, a utilização de matérias-primas de menor qualidade, além da possibilidade de recuperação do catalisador e de reintroduzi-lo em reações posteriores. Estas características tornam o processo heterogêneo ambientalmente correto, e tecnicamente com potencial para posterior aplicação em processos industriais.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Com o intuito de dar continuidade a este trabalho, sugere-se que possam vir a serem desenvolvidos e analisados em estudos posteriores os seguintes aspectos:

1. Otimizar os parâmetros da reação de transesterificação com óleo de pinhão manso via rota etílica.
2. Estudar a cinética da reação de forma completa.
3. Aplicar os resultados obtidos em uma coluna de destilação recheada com os catalisadores estudados.
4. Estudar a reação a fim de obter um teor de ésteres próximo a completude.
5. Estudar a viabilidade técnico-econômica da aplicação industrial para produção de biodiesel dos catalisadores obtidos.
6. Estudar novos procedimentos de regeneração do catalisador para garantir sua atividade em um número maior de ciclos.
7. Estudar a aplicação destes catalisadores nas reações de esterificação.
8. Estudar a aplicação de metanol comercial na reação de transesterificação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis.** Tese de D. Sc., Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2008.

ALONSO, L. A. V. **Factores Directores de Estructura en La Síntesis de Zeolitas en Medio Fluoruro. Nuevas Zeolitas.** Tesis Doctoral – Valencia – España.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em www.anp.gov.br, acessado em novembro de 2009.

AOCS – American Oil Chemist's Society. **Official methods and recommended practices.** 4 ed. Champaign, 1990.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Committee of Standards.** West Conshohocken, 2003.

BANDGAR, B. P.; UPPALLA, L. S.; SADAVARTE, V. S. **Envirocat EPZG and natural Clay as efficient catalysts for transesterification of β -keto esters.** *Green Chemistry*, v 3, p 39-41, 2001.

BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKOS, N. **Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst.** *Bioresource Technology*, v 99, p 5037–5042, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2ª. Ed. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; S. JEBARAJ. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v 9, p 1628–1634, 2009.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. **Al₂O₃ – supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil.** *Chemical Engineering Journal*. n 145, p 468-474, 2009.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids.** *Bioresource Technology*, n 99, p 1716-1721, 2008.

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em www.cbmm.com.br, acessado em dezembro de 2009.

COUTINHO, F. M. B.; APONTE, M. L.; BARBOSA, C. C. R.; COSTA, V. G., LACHTER; E. R. & TABAK, D. **Polímeros.** *Ciência e Tecnologia*, v 13, p 146, 2003.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. **Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v 87 n 3, p 835–839, 2007.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor.** *JAACS*, v 77, n 12, p 1263-1267, 2000.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das rochas. Uma introdução.** 2ª edição. Editora Fundação Calouste Gulbenkian. 727 p., 2000.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines.** Ed. Springer, 214 p., 2008.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. **From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in**

Biodiesel Production. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v 46, p 6379-6384, 2007.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. **Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, v 45, p 3009- 3014, 2006.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em www.embrapa.br, acessado em dezembro de 2009.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A.; **Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization.** *Fuel Processing Technology*, n 88, p 513-522, 2007.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais.** Dissertação de M. Sc., Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, Brasil, 2004.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Química Nova*, n 28, 2005.

FONSECA, M. C.; BIAGGIO, F. C.; CORTEZ, G. G. **Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por Na/Nb₂O₅.** III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; **Transesterification kinetics of soybean oil.** *Journal American Oil Chemical 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*, n 92, p 405-416, 2001.

GERPEN, J. V. **Biodiesel Processing and Production.** *Fuel Processing Technology.* n 86, p 1097-1107, 2005.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Analytical Methods.** National Renewable Energy Laboratory (NREL). Departamento de Eficiência de energia e Energia Renovável. Battelle. 100 p, 2004.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales.** 1ª Ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GORDIJO, C.R.; CONSTANTINO, V.R.L.; DE OLIVEIRA SILVA, O.; **Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in ,Ndimethylformamide– ethanol solvent mixture.** *Journal of Solid State Chemistry,* v 180, p 1967-1976, 2007.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Absorption, Surface Area and Porosity.** Ed. Academic Press. Segunda edição. 313 p, 1982.

HAAS, M. J.; McALLON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. **A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs.** *Bioresour Technology.* v 97, p 671-678, 2006.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. **Production of biodiesel from palm oil (Elaeis guineensis) using heterogeneous catalyst: An optimized process.** *Fuel Processing Technology,* 2009.

HE, H., TAO, W., ZHU, S. **Continuons production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process.** *Fuel,* v 86, p 442-447, 2007.

HILL, K. **Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials.** *Pure and Applied Chemistry.* v 72, p 1255-1264, 2000.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T. e SHRESTHA, S. **Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase.** *Journal of Molecular Catalysis*, v 16, p 53-58, 2001.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel Análise Química Quantitativa.** 5ª edição. Editora LTC. 712 p., 1992.

JIN, T.; ZHANG, S.; LI, T. **Transesterification of β -ketoesters with alcohols catalyzed by montmorillonite K-10.** *Green Chemistry*, v 4, p 32-34, 2002.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. **Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification.** *Biomass and Bioenergy*. n 33, p 271-276, 2009.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. **Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production.** *Bioresource Technology*. n 99, p 3439-3443, 2008.

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

LAI, C. C.; ZULLAIKAH, S.; VALI, S. R.; JU, Y. **Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. n 80, p 331-337, 2005.

LEEVIJIT, T.; WISUTMETHANGOON, W.; PRATEEPCHAIKUL, G.; TONGURAI, C.; ALLEN, M. **A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification.** *Sustainable Energy and Environment*. 2004.

LIU, X.; PIAO, X.; Wang, Y.; ZHU, S.; HE, H. **Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol.** *Fuel*. n 87, p1076-1082, 2008.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, A.; **Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts.** *Applied Catalysis A: General*. v 295, p 97-105, 2005.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificações de zeólitas para Uso em Catálise.** *Química Nova*. n 885, 2001.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. **Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids.** *Fuel*, n 83, p 2029-2033, 2004.

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

MELO JR, C. A. R. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas.** Dissertação de M, Sc. Universidade Tiradentes – UNIT. Aracaju, SE, 2008.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M. **Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel.** Universidade Federal Pernambuco, Recife – PE, 2007.
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/15.pdf>

MME – Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional, ano base 2007. Disponível em www.mme.gov.br, acessado em outubro de 2009.

MONTEIRO, R. DE S.; SANTOS, R. T. P. DOS; MONTEIRO JR, N.; ARANDA, D. A. G. **Biodiesel Metílico e Etílico de Palma sobre Ácido Nióbico.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

MOREAU, Vitor Hugo. **Produção experimental de biodiesel por transesterificação enzimática.** *Revista da Rede de Ensino Ftc*, Salvador, p 1-14, 2008.

NELDER, J. A; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization.** *In The Computer Journal*, v 7, 308 p., 1965.

NOIROJ, K.; INTARAPON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S.; **A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil.** *Renewable Energy*, p 1–6, 2008

OLIVEIRA, D., DI LUCCIO, M., FACCIO, C., ROSA, C. D., BENDER, J. P., LIPKE, N., AMROGINSKI, C., DARIVA, C., OLIVEIRA, J. V. **Optimization of alkaline transesterificação of soybean oil and castor oil for biodiesel production.** *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v 121-124, p 553 – 559, 2005.

PARK, Y.-M; LEE, J. Y.; CHUNG, S.-H.; PARK, I. S.; LEE, S.-Y.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S.; LEE, K.-Y. **Esterificação of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel.** *Bioresource Technology*.2009.

PAULING, L. **The structure of the micas and related minerals.** *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 16, 123 p, 1930.

PETZOLD, L.R; STEPLEMAN R.S. **A description of DASSL: A differential/algebraic system solver.** *In Scientific Computing*, v 65, 1983.

RAKIC, V.; DONDUR, V.; MIOC, U.; JOVANOVIC, D.; *Topics Catalyzt.* v 19, 2002.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRIGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A., **Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies.** *Applied Catalysis A: General.* v 346, p 79–85, 2008.

RESOLUÇÃO ANP N° 7, de 19.03.2008 – DOU 20.03.2008 –Disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml.

REZENDE, M. J. C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel.** Tese de M. D Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Dezembro/2006.

RODRIGUES, M.I. & IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Uma estratégia seqüencial de planejamentos.** 1ª. Ed. – Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

SAHOO, P. K.; DAS, L. M. **Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils.** *Fuel.* v 88, p 1588-1594, 2009.

SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N. **Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil.** *Energy Fuels.* V 18(1), p 154-159, 2004.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G.; **Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺.** *Catalysis Communications.* v 8, p 2159–2165, 2007.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol.** *Ind. Eng. Chem. Res.* n 46, p 5304-5309, 2007.

SINGH, B.; SWAMINATHAN, M. G. R.; PONRAJ, V. **Biodiesel Conference Towards Energy Independence – Focus on Jatropha.** Ed. Rashtrapati Bhawan, New Delhi, 382 p., 2006.

STAMENKOVIC´, O. S.; TODOROVIC´ A, Z. B.; LAZIC´ A, M. L. VELJKOVIC´ A,V. B.; SKALA B, D. U. **Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures.** *Bioresource Technology.* n 99, p 1131–1140, 2008.

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

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. **Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction.** *Fuel*. v 87, p 2286-2295, 2008.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. **Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process.** *Biomass and Bioenergy*. n 31, p 569–575, 2007.

VACCARI, A. Clays and Catalysis: a Promising Future. *Applied Clay Science*, v 14, p161-198, 1999.

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; SKALA, D. U. **Kinetics of sunflower oil methanolyses catalyzed by calcium oxide.** *Fuel*. n 88, p 1554-1562, 2009.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems.** *Bioresource Technology*. v 92, p 297-305, 2004.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. **Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst.** *Fuel*. n 88, p 625-628, 2009.

YANG, Z.; XIE, W. **Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals.** *Fuel Processing Technology*, v 88, p 631-638, 2007.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. *Applied Catalysis A: General*. V 300, p 67-74, 2006.

XIE, W.; HUANG, X.; **Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst.** *Catalysis Letters*, v 107, p 53-59, 2006.

XIE, W. , HUANG, X., LI, H., **Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst.** *Bioresource Technology.* v 98, p 936–939, 2007.

XIE, W.; LI, H. **Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* v 255, p 1–9, 2006.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. **Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* v 246, p 24–32, 2005.

ZIOLEK, M. *Catalyst Today,*. v 78, n 47, 2003.

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](#)