

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

**PAULO SÉRGIO ROSA FERNANDES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR  
DE MATERIAIS RESIDUAIS**

**Rio de Janeiro**

**2010**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PAULO SÉRGIO ROSA FERNANDES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR  
MATERIAIS RESIDUAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

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

Rio de Janeiro

2010

c2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, nº 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ

Cep: 22290-270

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

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

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

662.669 Fernandes, Paulo Sérgio Rosa.  
F363

Produção de Biodiesel a partir de materiais residuais./ Paulo Sérgio Rosa Fernandes. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.  
163p.: il., graf., tab.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

1. Biodiesel. 2. Esterificação. 3. Escuma de Esgoto.

662.669

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PAULO SÉRGIO ROSA FERNANDES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE RESÍDUOS**

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

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

Aprovada em 11 de maio de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

---

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

---

Prof. Pedro Paulo Nunes – D. C. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Wilma de Araújo Gonzalez – D. C. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Cynthia Fraga Scofield – D. C. da UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Alexandre Barros Gaspar – D. C. do INT

**Rio de Janeiro**

**2010**

A minha família amada: esposa Patrícia, filhos João Victor e Otávio Augusto, pela pelos inúmeros momentos de ausência e a meus pais Belarmino e Filomena e irmã, Cristiana por tudo que representam em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, que me amparou em todos os momentos e é o verdadeiro autor das nossas vidas.

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

A minha família: cunhada Angélica, meus cunhados Alexandre e Marcus, meus sogros Valter e Sueli, meus primos e primas, tios e tias, que tanto me incentivaram.

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

A professora Wilma de Araújo Gonzalez, pela atenção e ajuda.

A Alessandra Campos pelas análises de RMN, IV, auxílio e amizade.

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

Aos colegas do grupo em especial Evandro, Raquel, Débora, Mariane e Marcos, pelo companheirismo e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e a todos os amigos do IME, em especial ao Tenente Resende que por várias vezes me ajudou com as amostras.

A alguns amigos que foram importantíssimos na minha formação profissional, tais como Prof. Ronilton Loiola, Prof. Alcides Monteiro, Prof. Carlos Eduardo Garção de Carvalho.

Aos meus amigos do CEFET/NI e Maracanã que me deram muito apoio nessa caminhada árdua.

Um agradecimento especial ao Professor Edílson, que me despertou a idéia dos resíduos.

Ao INT e a Shirlei Braga da Fio Cruz pelas análises.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	9
LISTA DE TABELAS .....	14
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
2.1 BIODIESEL .....	21
2.1.1 BIODIESEL NO BRASIL .....	29
2.1.2 BIODIESEL NO MUNDO .....	32
2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO .....	35
2.2.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	35
2.2.2 MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA.....	37
2.2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA .....	38
2.2.4 MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA .....	41
2.2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA .....	43
2.3 ESTERIFICAÇÃO .....	45
2.3.1 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	45
2.3.2 MECANISMO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	46
2.4 MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	49
2.5 PROCESOS ALTERNATIVOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	52
2.5.1 PROCESSOS ALTERNATIVOS HOMOGÊNEOS.....	52
2.5.2 PROCESSOS ALTERNATIVOS HETEROGÊNEOS .....	57
2.5.3 PROCESSOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS.....	62
<b>3 OBJETIVO .....</b>	<b>65</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	65
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	65
<b>4 MATERIAIS E METODOLOGIA .....</b>	<b>66</b>
4.1 REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS .....	66



4.2 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GRAXO DE CAIXA DE GORDURA.....	67
4.3 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GRAXO DE ESCUMA DE ESGOTO.....	70
4.4 UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	71
4.5 VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS .....	73
4.6 PROCEDIMENTOS DOS TESTES UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO E ÁCIDO P-TOLUENOSULFÔNICO .....	74
4.7 PROCEDIMENTOS DOS TESTES UTILIZANDO AS RESINAS AMBERLYST.....	74
4.8 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS .....	76
4.8.1 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	76
4.8.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO .....	77
4.8.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	78
4.8.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	78
4.8.5 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSA.....	79
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>80</b>
5.1 TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO OLÉICO.....	80
5.1.1 INLUÊNCIA DA RAZÃO MOLARA ÁLCOOL / ÁCIDO OLÉICO.....	88
5.1.2 INLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	89
5.1.3 INLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	91
5.1.4 INLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL.....	95
5.2 TESTES REALIZADOS COM RESÍDUO DE CAIXA DE GORDURA.....	98
5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAIXA DE GORDURA.....	98
5.2.2 TESTES DE ESTERIFICAÇÃO COM GORDURA DE CAIXA DE GORDURA .....	105
5.2.2.1 TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO E ÁCIDO P-TOLUENOSULFÔNICO.....	106
5.2.2.2 TESTES REALIZADOS COM RESINAS AMBERLYST .....	114
5.3 TESTES REALIZADOS COM RESÍDUO DE ESCUMA DE ESGOTO.....	121
5.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ESCUMA DE ESGOTO .....	121

5.3.2	TESTES REALIZADOS COM GORDURA DE ESCUMA DE ESGOTO.....	126
5.3.2.1	TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO. ....	127
5.3.2.2	TESTES REALIZADOS COM RESINAS AMBERLYST	128
5.4	TESTES ASSISTIDOS POR MICROONDAS .....	136
5.4.1	INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR METANOL / ÁCIDO LÁURICO.....	138
5.4.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	139
5.4.3	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO .....	140
5.4.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA .....	141
5.4.5	INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL.....	142
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>148</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>156</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 1.1	Confronto entre as descobertas e o consumo de petróleo .....	19
FIG 2.1	Moléculas de triglicerídeo.....	22
FIG 2.2	Cadeia de Produção de Biodiesel.....	28
FIG 2.3	Principais culturas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel.....	31
FIG 2.4	Legislação para comercialização do biodiesel.....	31
FIG 2.5	EUA: Estimativa da produção de biodiesel.....	34
FIG 2.6	Produção mundial de biodiesel em 2007 e 2008.....	34
FIG 2.7	Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação básica de um triglicerídeo....	37
FIG 2.8	Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação ácida de um triglicerídeo.....	42
FIG 2.9	Reação de esterificação.....	42
FIG 2.10	Mecanismo da Reação de Esterificação.....	46
FIG 2.11	Esterificação dos ácidos graxos em solução etanólica catalisada por H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	49
FIG 2.12	Graxa Yellow Grease filtrada e aquecida a 140° C.....	51
FIG 2.13	Amostra de graxa do tipo Brown Grease, apenas filtrada.....	51
FIG 4.1	Estruturas químicas das moléculas de sabão e de biodiesel.....	67
FIG 4.2	Sistema para reações a temperatura de refluxo.....	72
FIG 4.3	Sistema para reações em Autoclave.....	73
FIG 4.4	Fórmula para cálculo da quantidade de resina Amberlyst correspondente a uma determinada concentração de ácido sulfúrico.....	75
FIG 4.5	Fórmula de cálculo do índice de acidez (IA).....	77
FIG 4.6	Fórmula de cálculo do índice de saponificação (IS).....	78
FIG 5.1	Espectro de infravermelho do Ácido Oléico.....	82
FIG 5.2	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do Ácido Oléico.....	83
FIG 5.3	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do Ácido Oléico.....	84
FIG 5.4	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H de biodiesel metílico (condições: reator autoclave, 2h, 120° C, 12:1 metanol / ácido oléico, 5% de AMBERLYST 35 WET.....	85
FIG 5.5	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H de biodiesel etílico (condições: reator autoclave, 120° C, 2h, 12:1 etanol / ácido oléico, 5% de AMBERLYST 35 WET.....	86

FIG 5.6	Ampliação do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de biodiesel etílico referente a região entre 2,2 – 4,2 ppm, correspondente ao quadrupletto e tripleto do grupo etila.....	86
FIG 5.7	Espectro infravermelho de biodiesel etílico (condições: 2h, 120° C, em reator autoclave, 12:1 etanol/ ácido oléico, usando 5% de AMBERLYST 35WET.....	87
FIG 5.8	Conversão em função da razão molar metanol / ácido oléico, em reator autoclave, por 2h, a 120 °C, com 3% de catalisador.....	88
FIG 5.9	Conversão em função da concentração das resinas e do $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em autoclave utilizando a razão molar metanol / ácido oléico de 6:1, 120 °C, 2 horas.....	90
FIG 5.10	Mecanismo de reação de esterificação.....	91
FIG 5.11	Conversões (%) obtidas com 3% de A 15 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, usando metanol.....	93
FIG 5.12	Conversões (%) obtidas com 3% de A 35 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave.....	94
FIG 5.13	Conversões (%) obtidas com 3% de A 36 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave.....	95
FIG 5.14	Conversões (%) obtidas com 3% de catalisador, a 120 °C, por duas horas em reator autoclave, usando metanol e etanol, com razão molar de 6:1.....	96
FIG 5.15	Conversões (%) obtidas com 5% de catalisador, a 120° C, por duas horas em autoclave, usando metanol e etanol, com razão molar de 6:1.....	96
FIG 5.16	Conversões (%) obtidas com 3% de catalisador a 120° C, por duas horas em reator autoclave em função da razão molar etanol / oléico.....	96
FIG 5.17	Conversões (%) com 3% de resinas Amberlyst a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, sob razão molar etanol / ácido de 6:1.....	97
FIG 5.18	Conversões (%) com 5% de resinas Amberlyst a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, sob razão molar etanol / ácido de 6:1.....	97
FIG 5.19	Espectro infravermelho de gordura obtida de material de caixa de gordura com extração com hexano.....	100
FIG 5.20	Espectro infravermelho de gordura obtida de material de caixa de gordura sem extração com hexano.....	100

FIG 5.21	Espectro de RMN $^1\text{H}$ da gordura obtida de material de caixa de gordura com extração com hexano.....	101
FIG 5.22	Espectro de RMN $^1\text{H}$ da gordura obtida de material de caixa de gordura sem extração com hexano.....	102
FIG 5.23	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de gordura obtida de material de caixa de gordura, com extração com hexano.....	103
FIG 5.24	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de gordura obtida de material de caixa de gordura, sem extração com hexano.....	103
FIG 5.25	Cromatograma da gordura esteficada com metanol (metanol / gordura 30:1, por 2 horas a $120^\circ\text{C}$ , em reator autoclave).....	104
FIG 5.26	Conversão dos testes realizados com 3% de PTSA e $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em reator de reator de vidro, com resíduo de caixa de gordura e etanol e metanol, para uma razão molar álcool / gordura de 6:1.....	107
FIG 5.27	Conversão dos testes realizados com 3% de PTSA e $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em reator de reator autoclave, com resíduo de caixa de gordura e etanol e metanol, para uma razão molar álcool / gordura de 6:1.....	107
FIG 5.28	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e metanol, em reator de Autoclave a $120^\circ\text{C}$ , duas horas, usando PTSA e $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	109
FIG 5.29	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e metanol, em Autoclave, duas horas, variando a concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e PTSA.....	110
FIG 5.30	Conversão dos testes realizados com 3% de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e PTSA e, em reator de Autoclave por duas horas, sob razão molar álcool / gordura de 6:1.....	111
FIG 5.31	Conversão dos testes realizados com 5% de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e PTSA e, em reator de Autoclave por duas horas, sob razão molar álcool / gordura de 6:1.....	112
FIG 5.32	Conversão da graxa de caixa de gordura em biodiesel metílico, função do tempo, em reator de autoclave.....	113
FIG 5.33	Conversão da graxa de caixa de gordura em biodiesel etílico, função do tempo, em reator de autoclave.....	113
FIG 5.34	Conversão em função da razão molar metanol / gordura, $120^\circ\text{C}$ , com 3% de resina, em reator autoclave por duas horas.....	115

FIG 5.35	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico, variando a concentração de catalisador de 3% para 5%.....	116
FIG 5.36	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico e etílico, usando 3% de resinas AMBERLYST, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e PTSA.....	117
FIG 5.37	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico e etílico, usando 5% de resinas AMBERLYST, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e PTSA.....	118
FIG 5.38	Conversão em função do tempo reacional com gordura de caixa de gordura e metanol, em reator de autoclave.....	119
FIG 5.39	Espectro IV de gordura obtida de espuma sem extração com Hexano.....	124
FIG 5.40	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da amostra obtida de espuma de esgoto sem extração com Hexano.....	125
FIG 5.41	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da amostra obtida de espuma de esgoto, sem extração com Hexano.....	126
FIG 5.42	Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e etanol.....	128
FIG 5.43	Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e variando a razão molar.....	129
FIG 5.44	Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e variando a concentração A15 de 3% para 5%.....	130
FIG 5.45	Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando etanol e variando a concentração A15 de 3 para 5%. WET.....	130
FIG 5.46	Conversão final das reações metílicas, em reator autoclave, usando 3% de AMBERLYST 15 WET e variando o tempo reacional.....	131
FIG 5.47	Conversão final das reações, em reator autoclave durante duas horas, usando 3% de AMBERLYST 15 WET e variando o tipo de álcool.....	131
FIG 5.48	Espectro de infravermelho do Ácido Láurico.....	136
FIG 5.49	Conversão final obtida nas reações de álcool metílico e ácido Láurico, assistidas por microondas e reator autoclave, variando a razão molar .....	138
FIG 5.50	Conversão final obtida nas reações de álcool metílico e ácido Láurico, assistidas por microondas, variando a concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	139

FIG 5.51	Conversão final obtida para as reações em microondas e reator autoclave, realizadas empregando 5% de catalisador.....	140
FIG 5.52	Conversão das reações de álcool metílico e ácido Láurico, em reator autoclave e assistidas por microondas, variando o tempo reacional.....	141
FIG 5.53	Conversão final das reações de álcool metílico e ácido láurico, assistidas por microondas, variando a temperatura reacional.....	142
FIG 5.54	Conversão final obtida para as reações que empregaram metanol e etanol, assistidas por microondas e aquecimento convencional em reator autoclave.....	143
FIG 5.55	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do biodiesel etílico de reator autoclave.....	144
FIG 5.56	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do biodiesel metílico de microondas.....	144

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de vários óleos vegetais e do óleo diesel convencional.....	23
TAB. 2.2	Produção, importação, exportação e consumo de óleo diesel no Brasil.....	26
TAB. 2.3	Evolução da demanda de combustíveis líquidos por combustível no Brasil (m <sup>3</sup> /dia).....	27
TAB. 2.4	Evolução da participação de cada combustível líquido na demanda total de combustíveis líquidos no Brasil até 2030 (%).....	27
TAB. 2.5	Produtividade média e o rendimento em óleo por hectare.....	29
TAB. 2.6	Disponibilidade de óleos vegetais e gorduras animais no Brasil, 2007/08...	30
TAB. 2.7	Capacidade de produção da indústria de biodiesel na UEE, em mil toneladas métricas.....	33
TAB. 2.8	Conversão das reações de esterificação do ácido esteárico (C18) em fase etanólica na presença de catalisadores ácidos.....	48
TAB. 2.9	Distribuição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gorduras.....	51
TAB. 2.10	Composição de ácidos graxos em yellow grease e óleo de soja.....	55
TAB. 2.11	Condições Reacionais e Rendimentos dos testes realizados por NYE.....	57
TAB. 2.12	Conversões ésteres metílicos para diferentes catalisadores.....	59
TAB. 2.13	Conversão do óleo de colza em biodiesel metílico, assistido por microondas.....	63
TAB. 2.14	Conversão de Biodiesel Metílico ao longo do tempo, para reações que empregaram zeólita 3A e montmorilonitas K10 ou KSF.....	63
TAB. 2.15	Efeito da Razão molar sobre a conversão de Biodiesel Metílico.....	64
TAB. 4.1	Características das resinas ácidas comerciais AMBERLYST A15, A35 e A36 WET (Rhom & Haas).....	66
TAB. 4.2	Etapas dos processos de obtenção da gordura de caixa de gordura.....	68
TAB. 5.1	Conversões obtidas nos testes com ácido oléico, realizados a 120 ° C, com metanol e etanol, utilizando 3 e 5% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como catalisador.....	80
TAB. 5.2	Conversões obtidas nos testes realizados a 120 e 140° C, ácido oléico e metanol, utilizando 3 e 5% de Resinas de Amberlyst como catalisador.....	81
TAB. 5.3	Conversões obtidas nos testes realizados a 120 e 140° C, ácido oléico e etanol, utilizando 3 e 5% de Resinas de Amberlyst como catalisador.....	81



TAB. 5.4	Rendimentos das etapas de filtração e secagem do tratamento realizado com o resíduo de caixa de gordura.....	98
TAB. 5.5	Resultado da análise de CG/MS - composição da amostra recuperada da caixa de gordura.....	105
TAB. 5.6	Conversão e índice de acidez final de reações em reator de vidro, usando 3% de AMBERLYST 15 WET.....	114
TAB. 5.7	Conversão e índice de acidez final de reações em reator autoclave por 1 hora, com 30 % de peneira molecular e 3% de A15.....	120
TAB. 5.8	Rendimentos das etapas de tratamento de espuma.....	122
TAB. 5.9	Rendimentos das etapas de tratamento de espuma sem extração.....	123
TAB. 5.10	Conversão (%) e índice de acidez final mg KOH / g de amostra) das reações de gordura de espuma de esgoto em Reator Autoclave.....	127
TAB. 5.11	Conversão e Índice de acidez final de reações em reator autoclave, com 30% de peneira molecular.....	133
TAB. 5.12	Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 48h.....	134
TAB. 5.13	Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 2h.....	135
TAB. 5.14	Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 2h e resina A15 WET reaproveitada.....	135

## RESUMO

Em função dos problemas ambientais inerentes ao uso dos combustíveis fósseis, uma intensa busca por fontes alternativas de energia vem sendo realizada. Neste trabalho procurou-se otimizar as condições do processo de produção de biodiesel, tomando como matérias-primas resíduos gordurosos de baixo custo, como resíduos de caixa de gordura e de espuma de esgoto. Em função dos altos índices de acidez destes materiais, as reações de transesterificação e esterificação foram conduzidas utilizando catalisadores ácidos.

Os seguintes catalisadores foram testados: ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfônico e três resinas da família de resinas ácidas comerciais Amberlyst (Rohm & Hass). O estudo procurou determinar as condições reacionais ótimas para produção de biodiesel metílico e etílico. Foram estudadas as influências da razão molar álcool / gordura, concentração de catalisador, temperatura de reação e tempo de reação. Foram definidos ainda procedimentos de extração do material graxo contido nos resíduos de caixa de gordura e espuma de esgoto.

As condições de processo que apresentaram os melhores resultados foram reator tipo autoclave a temperatura de 120° C, 2 horas de tempo de reação, 5% de catalisador e razão molar álcool / gordura de 8:1. A conversão em ésteres metílicos e etílicos foi acompanhada pelo índice de acidez e a produção de biodiesel (mistura de ésteres) foi comprovada por RMN e Infravermelho.

De uma forma geral, o ácido sulfúrico foi o catalisador que apresentou o melhor desempenho. Entre as resinas Amberlyst, a resina mais ácida, A36, foi aquela que apresentou melhor desempenho. As conversões obtidas com metanol foram sempre maiores que as conversões obtidas nas reações realizadas com etanol.

## ABSTRACT

Due to the environmental problems inherent to the use of fossil fuels, an intense search for alternative sources of energy has been performed. In this study we sought to optimize the process conditions for biodiesel production using low-cost fat waste as raw materials, such trap grease and sewer scum. Due to the high acidity levels of these materials, the esterification and transesterification reactions were conducted using acid catalysts.

The following catalysts were tested: sulfuric acid, p-toluene sulfonic acid and three commercial acid resins from the Amberlyst (Rohm & Hass) family. The study sought to determine the optimal reaction conditions for methyl and ethyl biodiesel production. The influence of the following parameters were investigated: alcohol / fat molar ratio, catalyst concentration, reaction temperature and reaction time. Extraction procedures of the fatty material contained in waste grease trap and sewer scum were defined.

The best results were obtained using an autoclave reactor with temperature of 120° C, 2 hours of reaction time, 5% of catalyst and alcohol / fat molar ratio of 8:1. Conversion into methyl and ethyl esters was followed by acid index and the biodiesel production was confirmed by NMR and IR.

In general, sulfuric acid was the catalyst with the best performance. Among the Amberlyst resins, the more acidic resin, A36, was the one that showed better performance. The conversions obtained with methanol were always higher than the conversions obtained in the reactions performed with ethanol.

## 1 INTRODUÇÃO

Até a década de 70, houve pouco interesse na utilização de fontes renováveis de energia, pois o preço do barril de petróleo era muito baixo. Com o aumento repentino dos preços devido aos chamados “choques do petróleo”, muitos países passaram a pesquisar fontes alternativas, porém o contra-choque do petróleo (aumento da produção de petróleo pela OPEP em 1986) fez com que a maioria dos projetos fossem desarticulados em todo o mundo, inclusive no Brasil.

Este quadro começou a mudar a partir das Guerras do Golfo (1991 e 2002) e do forte crescimento econômico da China, o que fez com que houvesse um crescimento de 40% na demanda mundial de petróleo nos últimos quatro anos. Esses fatores associados a razões conjunturais como guerras e embargos políticos, fizeram com que o preço do barril de petróleo Brent fosse cotado em Londres a 128 dólares por barril em julho de 2008. A idéia de volta aos tempos do petróleo barato (abaixo dos 20 dólares por barril) foi colocada de lado mesmo por analistas mais otimistas, fazendo com que países desenvolvidos, como Estados Unidos, Alemanha e França, e em desenvolvimento, como Brasil, retomassem suas pesquisas em energias renováveis.

Diversos dados mostram que a partir de 1982 o consumo de petróleo passou a superar as novas descobertas (FIG. 1.1), o que obriga os países a investir de alguma forma em tecnologias baseadas em fontes de energia renováveis. Estes dados apontam ainda para um decréscimo significativo da produção de petróleo no médio prazo, com escassez a partir de 2050. Neste contexto, destaca-se a utilização de óleos vegetais ou derivados como substitutos ao óleo diesel, que, além de renováveis, são menos poluentes.

## Descobertas de petróleo

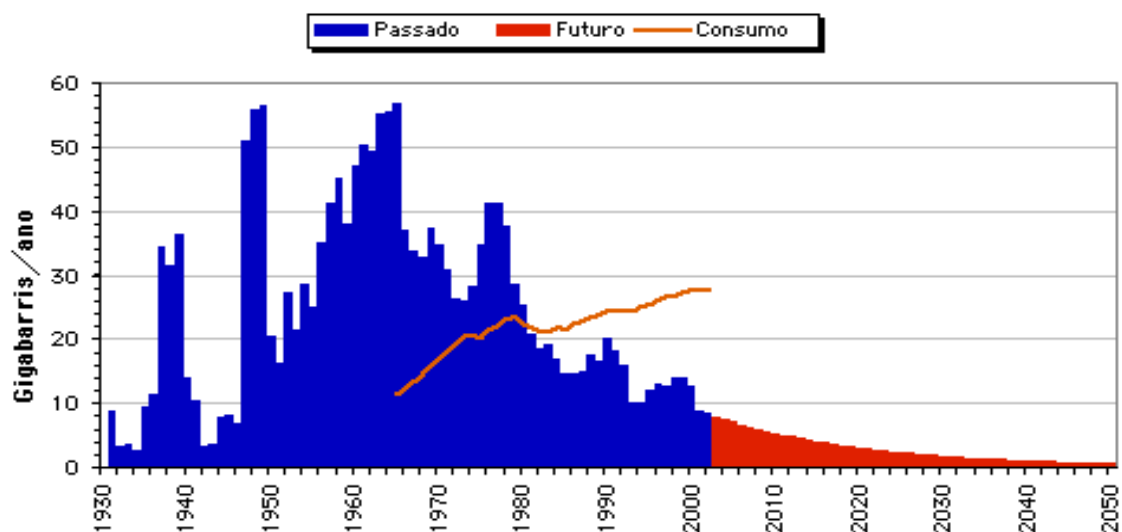


FIG 1.1 – Confronto entre as descobertas e o consumo de petróleo (retirada Bristol Petroleum – BP statistical review of world energy 2008).

Um combustível alternativo deve ser tecnicamente viável, economicamente competitivo, aceitável ambientalmente e prontamente disponível. O biodiesel se encaixa nesse perfil por poder ser produzido a partir de praticamente todos os óleos e gorduras, ser biodegradável, não tóxico, e possuir baixo perfil de emissão de gases poluentes quando comparado ao óleo diesel derivado do petróleo. Adicionalmente, o uso deste tipo de combustível alternativo permitirá que um novo ponto de equilíbrio seja estabelecido entre a agricultura, o desenvolvimento econômico e o meio ambiente.

Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em até 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de particulados (fumaça) e praticamente elimina as emissões de óxidos de enxofre. É importante frisar ainda que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação.

Mais especificamente, o biodiesel é definido como sendo uma mistura de monoésteres metílicos ou etílicos obtidos a partir da reação de transesterificação (alcoólise) de qualquer triglicerídeo (óleos vegetais, óleos residuais ou gorduras animais) com metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido ou básico.

Entretanto, algumas definições consideram também que o biodiesel é uma mistura de óleo vegetal e diesel mineral ou ainda o produto obtido pela pirólise térmica/catalítica de óleos vegetais ou pela esterificação de ácidos graxos. As matérias-primas e os processos para a sua produção dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo (COSTA NETO, 2000).

Apesar de todos esses atrativos, alguns estudos apontam para um custo elevado na produção do biodiesel, cuja razão principal seria o alto custo da matéria-prima graxa, que constitui em torno de 70 a 85% do custo total da produção, mesmo quando óleos vegetais não refinados, mais baratos, são usados.

Apesar do sentimento geral favorável à utilização de um combustível renovável pouco poluente, produzido internamente, ações do governo são necessárias para apoiar o uso de um combustível que não apresente um custo competitivo. Para tornar o biodiesel competitivo frente ao óleo diesel de petróleo, algumas medidas são tomadas pelos governos. Por exemplo, na Europa, as altas taxas cobradas sobre os combustíveis derivados de petróleo servem para diminuir a diferença entre os valores dos combustíveis fósseis e do biodiesel, promovendo o aumento do uso do biocombustível. Nos EUA, as forças que incentivam o uso do biodiesel estão ligadas ao meio ambiente e ao fato de ser uma fonte de energia segura e o incentivo fiscal baseia-se na eliminação de impostos sobre o biodiesel e na instituição de incentivos governamentais para os produtores (MARCHETTI, 2007). No entanto, apenas incentivos fiscais não são capazes de tornar o biodiesel economicamente mais competitivo. Este esforço deve ser complementado pela busca de fontes de matérias-primas alternativas, que apresentam um custo menor por normalmente apresentam um teor de ácidos graxos livres mais elevado que os óleos vegetais virgens.

Neste contexto, o aproveitamento integrado de resíduos gerados por processamentos domésticos, comerciais, industriais e ainda de gorduras e sebos de origem animal, poderá diminuir o custo da matéria-prima para a produção de biodiesel e evitar o descarte desses resíduos.

Este trabalho estuda a utilização de resíduos de caixa de gordura e de espuma de esgoto como matéria-prima para produção de biodiesel a partir da reação de esterificação ácida dos ácidos graxos presentes nestes materiais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

Com as várias crises relacionadas à produção de petróleo, a possibilidade de escassez no médio prazo e o crescente aumento dos níveis de poluição levando ao efeito estufa, tornou-se de suma importância o desenvolvimento de pesquisas que levem ao desenvolvimento de fontes de energia mais limpas e renováveis.

Entre as alternativas de produção de combustível a partir de biomassa, o biodiesel é o que se mostra mais promissor, pois é capaz de fazer funcionar um motor por compressão sem a necessidade de adaptações do mesmo, como ocorre no caso do uso de biogás (MEIRELLES, 2003).

O biodiesel é um combustível renovável, com produção bem estabelecida em diversos países e em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento das rotas de produção. Em particular, o Brasil possui um grande potencial para a produção deste biocombustível, devido à sua vasta extensão territorial e à grande diversidade climática.

De modo geral, o biodiesel consiste de uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, saturada ou insaturada, provenientes transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres (FFA) de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, com álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol e etanol.

A FIG 2.1 mostra a estrutura de duas moléculas de um triglicerídeo C18, saturado e insaturado. É importante salientar que os óleos vegetais são constituídos por cadeias de ácidos graxos longos, que podem variar desde 12 (óleo de coco) até 24 átomos de carbono (óleo de girassol e óleo de canola).

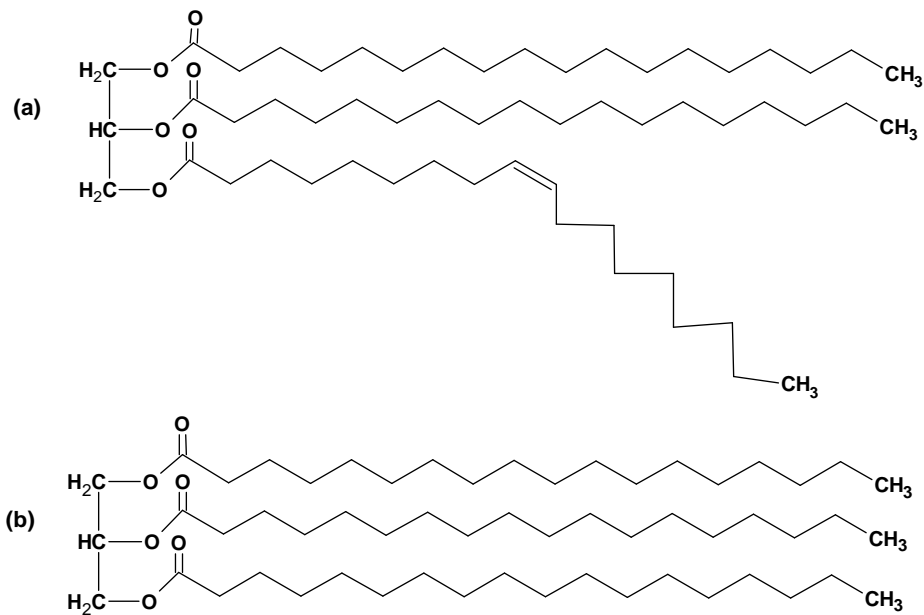


FIG 2.1 – Moléculas de triglicerídeo – (a) Triglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triglicerídeo composto por ácidos graxos saturados.

O biodiesel pode ser empregado de forma pura ou misturado ao óleo diesel em diferentes proporções. Para identificar a concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel é comum a utilização de uma nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a misturas contendo 5, 20 e 100 % de biodiesel (RAMOS, 2001).

As propriedades de combustão do biodiesel são similares as do diesel de petróleo, o que facilita a sua utilização como combustível em substituição ao diesel fóssil, puro ou misturado a ele. No entanto, por ter um menor poder calorífico, o consumo de biodiesel é cerca de 5 a 10 % maior que o consumo correspondente ao óleo diesel de petróleo.

A possibilidade de introdução deste combustível na frota atual, sem nenhuma modificação nos motores dos veículos, aponta a transesterificação de óleos vegetais como o método mais adequado, uma vez que o produto obtido apresenta características físico-químicas muito semelhantes às do combustível mineral (Cadernos NAE, 2004), como pode ser visto na TAB 2.1.



TAB 2.1 – Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de vários óleos vegetais e do óleo diesel de petróleo.

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

COSTA NETO, 2000.

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

Uma das principais alterações trazidas pela transformação dos triglicerídeos na mistura de monoésteres que constitui o biodiesel é a redução da viscosidade do óleo ou gordura para níveis compatíveis com a utilização do motor diesel.

A viscosidade dos óleos e dos biocombustíveis derivados é função das características dos ácidos graxos presentes. Assim, o biodiesel obtido a partir de óleo de babaçu apresenta menor viscosidade por ser constituído basicamente pelo ácido láurico (ácido dodecanóico), de cadeia mais curta. Já o biodiesel obtido a partir do óleo de mamona apresenta elevada viscosidade, muito acima da viscosidade do óleo diesel, por apresentar grandes concentrações de ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico), que possui uma hidroxila na cadeia.

O biodiesel apresenta elevados pontos de fulgor, ou baixo risco de explosão, que lhe confere maior facilidade de transporte e armazenagem, pois necessita de uma fonte de calor superior a 150°C para entrar em combustão (FUKUDA, 2001).

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

Esta tendência à cristalização de uma fração do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixos quanto possível. O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização de componentes parafínicos do combustível e o ponto de fluidez é a temperatura em que este não mais escoar livremente (DUNN e BAGBY, 1995). Quando a temperatura ambiente diminui próxima ao ponto de névoa, ésteres saturados começam a formar pequenos cristais (partículas de 10 µm) que crescem até se tornarem grandes o suficiente para causar a obstrução das linhas de combustível. Essas propriedades de estabilidade a frio representam um obstáculo para a utilização do biodiesel de forma generalizada.

No caso do biodiesel, esta tendência à cristalização a baixas temperaturas é devida à presença de derivados saturados (C14:0, ácido mirístico; C16:0, ácido palmítico; C18:0, ácido esteárico) que tendem a cristalizar-se a temperaturas

relativamente altas, apesar de apresentarem número de cetano mais elevado e serem menos propensos a à oxidação que derivados insaturados (CANAKCI, 2007)

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

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

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

Em termos ambientais, uma das mais expressivas vantagens trazidas pelo biodiesel refere-se à redução da emissão de gases poluentes, o que é de bastante interesse para a redução do efeito estufa. Estudos realizados pela Universidade de São Paulo (DABDOUB, 2003) demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel B100 resulta em reduções de emissões de 20 % de enxofre, 9,8 % de gás carbônico, 14,2 % de hidrocarbonetos não queimados, 26,8 % de material particulado e 4,6 % de óxido de nitrogênio.

Os benefícios ambientais podem ainda gerar vantagens econômicas. O país poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL). Existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF) pela redução das emissões de gases poluentes e também de créditos de

“seqüestro de carbono” através do Fundo Bio de Carbono (CBF), administrados pelo Banco Mundial (VALLE, 2004).

Outra vantagem econômica é a possibilidade de redução das importações de petróleo e de diesel refinado. Segundo estatísticas da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2008), o consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 42,5 %, no período de 1992 a 2001. Para suprir a demanda crescente, foi necessário aumentar o volume importado do combustível, de 2,3 milhões de metros cúbicos em 1992, para 6,6 milhões de metros cúbicos em 2001. Em termos relativos, em 1992, 8,5 % do consumo brasileiro de óleo diesel era suprido via importações. Já em 2001, essa participação havia saltado para 16,5 %, como pode ser observado na TAB. 2.2.

TAB. 2.2 – Produção, importação, exportação e consumo de óleo diesel no Brasil.

<b>Ano</b>	<b>Produção (mil m<sup>3</sup>)</b>	<b>Importação (mil m<sup>3</sup>)</b>	<b>Exportação (mil m<sup>3</sup>)</b>	<b>Importação (US\$ mil)</b>
<b>1992</b>	24.513	2.256,6	158,65	337.535
<b>1993</b>	25.509	4.387,0	591,19	591.314
<b>1994</b>	27.952	3.257,3	627,25	393.335
<b>1995</b>	27.558	4.249,7	604,48	650.823
<b>1996</b>	27.605	4.906,0	256,03	767.803
<b>1997</b>	28.003	5.892,2	188,96	836.317
<b>1998</b>	30.132	6.207,1	0,52	630.647
<b>1999</b>	31.447	5.830,2	61,39	670.707
<b>2000</b>	30.780	5.800,9	60,63	1.252.072
<b>2001</b>	33.078	6.585,3	73,46	1.214.037
<b>2002</b>	32.991	6.369,9	16,3	1.084.176
<b>2003</b>	34.153	3.818,4	122,2	791.812
<b>2004</b>	38.252	2.694,7	64,5	826.765
<b>2005</b>	38.396	2.371,3	301,0	1.016.636
<b>2006</b>	39.660	2.545,1	601,8	1.746.709
<b>2007</b>	39.089	5.009,4	1046,1	3.019.516
<b>2008</b>	40.649	5.829,3	652,3	5.140.941

ANP (2008)

Uma análise mais detalhada realizada pelo Ministério das Minas e Energia (MME, 2008) sobre a participação de cada combustível no total da demanda de derivados líquidos constatou que a participação do óleo diesel tende a se manter constante no cenário nacional (TAB. 2.3 e 2.4).

TAB. 2.3 – Previsão da demanda de combustíveis líquidos por combustível no Brasil (m<sup>3</sup>/dia)

	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>2030</b>
<b>Etanol</b>	47.957	70.045	88.883	111.614	143.832
<b>Óleo diesel</b>	138.799	147.605	169.006	195.174	226.850
<b>Gasolina</b>	56.013	69.532	71.906	92.769	116.870
<b>Óleo Combustível</b>	18.043	19.461	20.975	22.118	24.253
<b>GLP</b>	38.985	47.750	56.562	64.219	72.730
<b>Querosene</b>	10.514	13.308	16.820	21.266	26.892
<b>Nafta</b>	36.579	36.579	36.579	36.579	36.579

MME (2008).

TAB 2.4 – Previsão da participação de cada combustível líquido na demanda total de combustíveis líquidos no Brasil até 2030 (%)

	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>2030</b>
<b>Etanol</b>	14	17	19	21	22
<b>Óleo diesel</b>	40	37	37	36	35
<b>Gasolina</b>	16	17	16	17	15
<b>Óleo Combustível</b>	5	5	5	4	4
<b>GLP</b>	11	12	12	12	11
<b>Querosene</b>	3	3	4	4	4
<b>Nafta</b>	11	9	8	7	6

ANP (2008)

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois geram postos de trabalho, especialmente no setor primário. Outro aspecto positivo de sua utilização refere-se ao aumento da oferta de espécies oleaginosas, que são um importante insumo para a indústria de alimentos e ração animal, além de funcionarem como fonte de nitrogênio para o solo (FIG. 2.2).

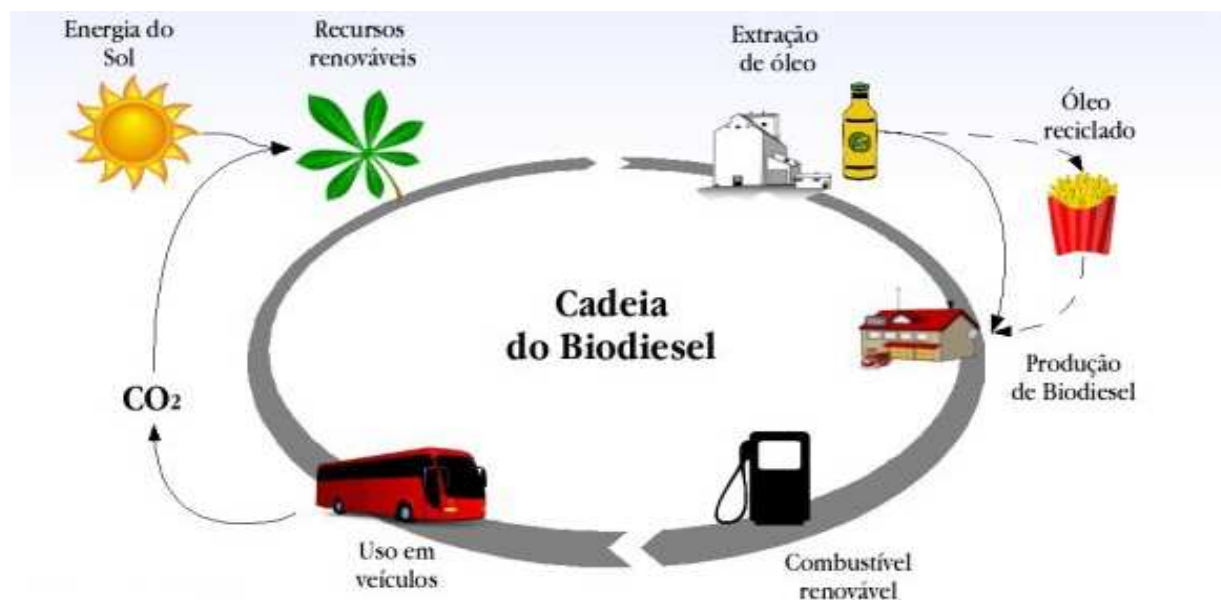


FIG 2.2 – Cadeia de Produção de Biodiesel (MAPA - 2008)

Uma desvantagem do uso de biodiesel relaciona-se a alterações na potência dos motores. Estudos da Petrobrás indicaram uma redução de 4% na potência de um motor de quatro cilindros (ALEN, 2000). No entanto, esse estudo foi realizado com biodiesel produzido a partir de álcool metílico. Pesquisadores da USP de Ribeirão Preto afirmam que as misturas B5 a B50 produzidas a partir de álcool etílico não apresentam essa desvantagem e, inclusive, podem aumentar a potência e reduzir o consumo de combustível dos motores (MOTHÉ, 2005).

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

### 2.1.1 BIODIESEL NO BRASIL

Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel no Brasil, a soja se destaca como principal produto contribuindo com cerca de 80% do óleo produzido e a previsão é de que essa situação não se modificará nos próximos anos. Além do óleo de soja, também são utilizados o sebo bovino e os óleos de algodão, amendoim, mamona, dendê e girassol.

A cultura da soja tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial, sendo o Brasil hoje o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa. Mas o seu rendimento em óleo é baixo (560 kg/ha). Segundo DURÃES (2008), o problema é que as espécies oleaginosas convencionais das quais já se têm domínio tecnológico (soja, girassol, algodão, amendoim e canola) têm um potencial de rendimento de 500 kg/ha a 1.500 kg/ha de óleo e estão produzindo entre 400 kg/ha a 800 kg/ha de óleo, valores considerados baixos.

O dendê tem um potencial de rendimento de 4000 kg/ha e sua tecnologia já é dominada. No entanto, sua produção ocorre em uma área restrita, circunscrita ao Pará, Amazonas e Bahia, que soma apenas cerca de 80 mil ha cultivados. O pinhão manso e algumas palmeiras das quais ainda não se tem domínio tecnológico têm um potencial de rendimento de 2000 a 5000 kg/ha.

A TAB. 2.5 relaciona a produtividade média e o rendimento em óleo por hectare de várias culturas de oleaginosas no ano de 2008.

TAB. 2.5 – Produtividade média e o rendimento em óleo por hectare

<b>Tipo de cultura</b>	<b>Produtividade média de grãos (kg / ha)</b>	<b>Teor médio de óleo (%)</b>	<b>Rendimento médio em óleo (kg / ha)</b>
Soja	2800	20	560
Dendê	15000	26	4000
Girassol	1800	45	774
Algodão	1900	19	361
Amendoim	2400	45	788
Mamona	1000	48	470
Canola	1500	38	570
Pinhão Manso	5000	38	1900

Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento (MAPA – 2008).

Um estudo da ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais), realizado em 2007, ressalta que o óleo de soja, atualmente, responde por 73% da disponibilidade de óleos e gorduras no Brasil, seguido pelo sebo bovino, gordura de frango e banha de porco, que juntos somam 11,6%. Pode-se observar que os demais óleos têm menor participação na oferta nacional, tal como o óleo de palma e o óleo de algodão.

A TAB. 2.6 apresenta os percentuais de matéria-prima utilizadas na produção de biodiesel de acordo com AMARAL (2009).

TAB. 2.6 – Disponibilidade de óleos vegetais e gorduras animais no Brasil, 2007/08.

<b>PRODUTO</b>	<b>PARTICIPAÇÃO EM %</b>
Óleo de Soja	73,3
Sebo e Gordura Animal	7,0
Banha de Porco	4,6
Óleo de Palma	4,1
Óleo de Algodão	3,2
Óleo de Girassol	0,8
Óleo de Colza	0,8
Óleo de Mamona	0,7
Outros óleos vegetais	5,5

AMARAL (2009).

Esses fatos tornam evidente a necessidade de grandes investimentos em pesquisa, para que se disponha de matérias-primas alternativas suficientes num cenário de médio e longo prazo e garantir a oferta de óleo vegetal necessária de acordo com o crescimento do Programa.

A FIG. 2.3 mostra as principais matérias-primas utilizadas no Brasil por região. As matérias-primas possuem especificidades diferentes e, portanto, exigem soluções diferentes. Algumas palmeiras como macaúba, inajá, tucumã, babaçu e outras se apresentam com boas perspectivas e têm um potencial de produção de 2000 a 5000 kg/ha, mas ainda não têm domínio tecnológico.





FIG 2.3 – Principais culturas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel.

A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro 2005 estabelece percentuais mínimos para a mistura de biodiesel ao diesel. A intenção do Governo era aumentar a adição gradativamente até chegar ao B5 em 2013, como mostrado na FIG. 2.4 (BRASIL, 2005). Como se sabe, esta meta foi antecipada e hoje já se usa a mistura B5 em todo o País.



FIG. 2.4 – Legislação para comercialização do biodiesel (BRASIL, 2005).

## 2.1.2 BIODIESEL NO MUNDO

A produção mundial de biodiesel apresentou um crescimento mais expressivo a partir de 2005, estimulada por legislações favoráveis à entrada dos biocombustíveis como forma de combate ao aquecimento global e para a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades. Os maiores produtores mundiais são a Alemanha, a Itália, a França, os Estados Unidos e o Brasil. As estimativas de crescimento na oferta de biodiesel para 2017, realizadas pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, prevêem forte participação da União Europeia e dos Estados Unidos, detentores das maiores capacidades de produção no mundo, seguidos por Brasil, Argentina, Ucrânia, Rússia e Canadá.

A União Europeia produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Atualmente, conta com 185 plantas operacionais, que produziram, em 2007, 10,289 milhões de toneladas, o equivalente a 12,301 milhões de m<sup>3</sup>, o que corresponde a cerca de 90% do biodiesel do mundo.

Dos países que compõem a União Europeia, Alemanha (43%), Itália (14%), França (8%), Reino Unido (6%) e Espanha (5%) respondem em conjunto por uma produção de biodiesel equivalente a 76% da produção total. No período de 2005 a 2007, a produção de biodiesel pela União Europeia (26 países membros) cresceu duas vezes e meia para atender as normativas de adoção de 5,75 % de biodiesel na oferta de biocombustíveis.

A principal matéria-prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a colza (canola), e, em menores proporções, os óleos de soja, palma, girassol, gordura animal e óleo já utilizado. A evolução da produção de biodiesel em vários países integrantes da União Europeia está apresentada na FIG 2.5. O aumento significativo de pelo menos mais 10 países ofertando biodiesel em diversas escalas, além daqueles que já operam com bases produtivas mais expressivas, tornaram marcante o ano de 2005.

TAB. 2.7 – Capacidade de produção da indústria de biodiesel na UEE, em mil toneladas métricas.

<b>Países</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>
<b>Alemanha</b>	450	715	1068	1903	2681	4361
<b>Áustria</b>	25	32	100	125	134	326
<b>Bélgica</b>				55	85	335
<b>Dinamarca</b>	10	40	44	81	81	90
<b>Eslováquia</b>				89	89	99
<b>Espanha</b>		6	70	100	224	508
<b>França</b>	366	357	502	532	775	780
<b>Grécia</b>				35	75	440
<b>Itália</b>	210	273	419	827	857	1366
<b>Polónia</b>				100	150	250
<b>Portugal</b>				6	146	246
<b>Reino Unido</b>	3	9	15	129	445	657
<b>República Tcheca</b>				188	203	203
<b>Suécia</b>	1	1	8	12	52	212
<b>Demais Países</b>				54	100	416
<b>Total</b>	1065	1433	2246	4228	6069	10289

National Biodiesel Board and Biodiesel Magazine ( 2008).

Outro importante produtor mundial de biodiesel são os Estados Unidos, com 17111 plantas industriais, que produzem 2,24 bilhões de galões, equivalentes a 8,479 milhões de m<sup>3</sup>. Há estimativa de acréscimo na produção de mais 1,23 bilhões de galões (4,656 milhões de m<sup>3</sup>) com a entrada, em 2008, de mais 57 plantas industriais. A produção de biodiesel nos EUA é realizada principalmente com óleo de soja, e, em menor proporção, com outros óleos, reciclagem de óleos de fritura e sebo animal (National Biodiesel Board and Biodiesel Magazine, 2008).

Todos os países relacionados dispõem de programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel. Os programas, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao diesel. Os percentuais de mistura do biodiesel ao óleo diesel variam de 2 a 30 %. Somente a Alemanha oferta B100 para o consumidor definir o seu uso puro ou na proporção que lhe convém, distribuído em pelo menos 10% dos postos de abastecimento de combustível (National Biodiesel Board and Biodiesel Magazine, 2008).

Como pode ser observada na FIG. 2.6, a produção de biodiesel nos Estados Unidos alcançou um crescimento expressivo de 2006 a 2008. O aumento da capacidade produtiva foi maior que 100% em 2008.

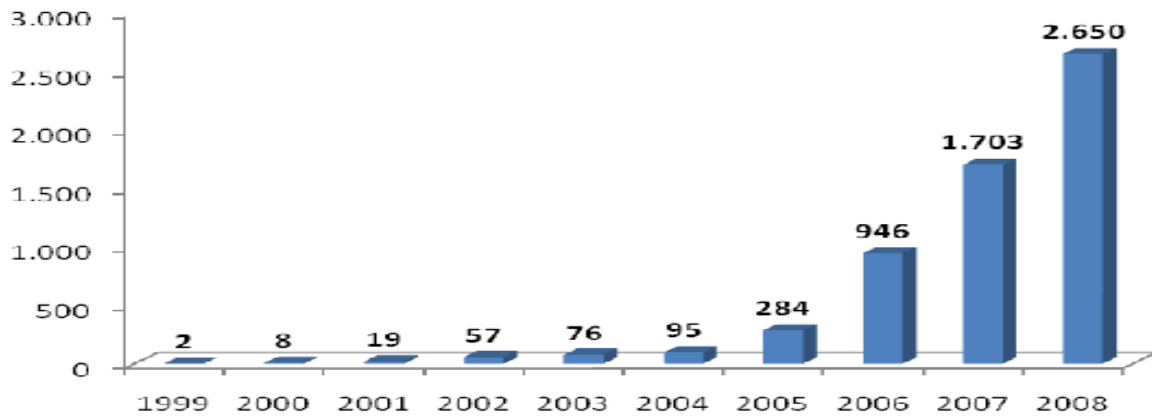


FIG. 2.5 – EUA: Estimativa da produção de biodiesel – em milhões de litros National Biodiesel Board and Biodiesel Magazine (2008).

Assim, como os Estados Unidos, diversos países europeus também aumentaram sua produção de biodiesel no período de 2006 a 2008. A FIG. 2.7 destaca o crescimento na Alemanha e na França. Pode-se ver que a produção da Alemanha chega a mais 3 milhões t/ano.

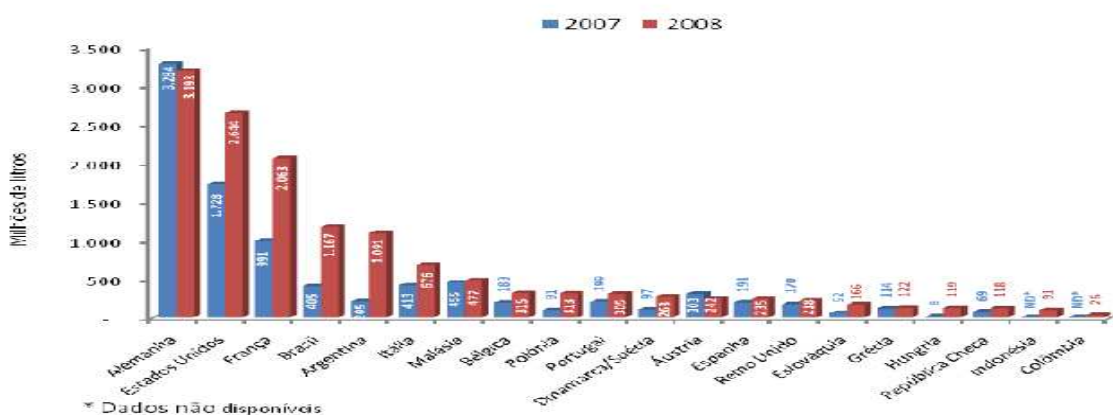


FIG. 2.6 – Produção mundial de biodiesel em 2007 e 2008.

Revista Biodieselbr; 2009

## 2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

### 2.2.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação ou alcóólise é o deslocamento do álcool de um éster por outro, em um processo similar à hidrólise onde álcool é usado em vez de água (LIU, 2006). Neste sentido, a transesterificação pode ser vista como um processo de separação da glicerina (álcool) dos triglicerídeos que compõem o óleo vegetal. Trata-se de uma reação reversível onde a presença de um catalisador ácido forte (transesterificação ácida) ou base forte (transesterificação básica) é essencial para acelerar a conversão. Um excesso de álcool é normalmente utilizado para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos ésteres (biodiesel), bem como permitir a sua separação da glicerina formada.

A glicerina, que compõe cerca 10% da massa do óleo vegetal é removida através de sua substituição pelo radical alquila proveniente do etanol ou metanol, reduzindo a viscosidade do óleo. A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., aumentando a rentabilidade da produção do biodiesel (RAMOS, 2001).

Os álcoois que podem ser usados são: metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. O álcool mais utilizado é o metanol, principalmente pelo seu baixo custo, suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) e grande disponibilidade na Europa, Japão e EUA. Como no Brasil existe grande disponibilidade de etanol, é de se esperar que este seja o álcool de preferência para a produção do biodiesel brasileiro.

A transesterificação básica de óleos vegetais de diferentes fontes, como soja, girassol, mamona ou simplesmente óleo de fritura doméstica, é o principal método utilizado no mundo para a produção de biodiesel. Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese.

Vários parâmetros de reação tem sido investigados na transesterificação incluem a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, tipo de catalisador (alcalino - NaOH, KOH, entre outros; ou ácido na catálise ácida, dentre eles HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e

ácidos sulfônicos), a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (KNOTHE et al, 2006).

Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo. A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool / óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente. No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo (VAN GERPEN, 2004).

O metanol é vantajoso, pois, permite a separação espontânea do glicerol; o processo empregado é mais simples; o rendimento é muito (VICENTE, 2004), e apresenta teor de umidade inferior ao do etanol. Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade. A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica em problemas na separação do glicerol do meio reacional.

A razão molar álcool / óleo vegetal não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo, mas é um dos principais fatores que influenciam a extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol (TOMASEVIC, 2003). Na literatura são reportadas várias razões molares álcool / óleo as mais citadas variam de 6:1 até 30:1. No caso do etanol, as razões 6:1 e 12:1 apresentam resultados satisfatórios. Encinar et al estudaram a etanólise de óleo de Cynara (alcachofra) variando as razões molares de etanol / óleo entre 3:1 a 15:1. Os melhores resultados foram obtidos para as reações realizadas com razões molares ente 9:1 e 12:1. Já as reações empregando razões molares inferiores a 6:1 foram incompletas e com baixos rendimentos. Com razão molar igual a 15:1 houve problemas na etapa de separação do glicerol (ENCINAR, 2002).

## 2.2.2 MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

A FIG. 2.8 descreve o mecanismo da primeira etapa de transesterificação de um triglicerídeo via catálise básica. No primeiro passo ocorre a reação da base com o álcool, com a base retirando o próton do álcool e gerando o alcóxido (1). O ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono da carbonila da molécula do triglicerídeo resulta na formação de um intermediário tetraédrico (2) que se decompõe levando a formação do alquil éster e do ânion de diglicerídeo correspondente (3). A posterior desprotonação do catalisador regenera a base (4), que é agora capaz de reagir com uma outra molécula de álcool.

Segundo a estequiometria da reação global, para cada mol de triglicerídeo transesterificado são necessários três moles de álcool, obtendo-se três moles de monoésteres e um mol de glicerina. O triglicerídeo é convertido sucessivamente em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerina. Em cada etapa da reação, um mol de monoéster é produzido.

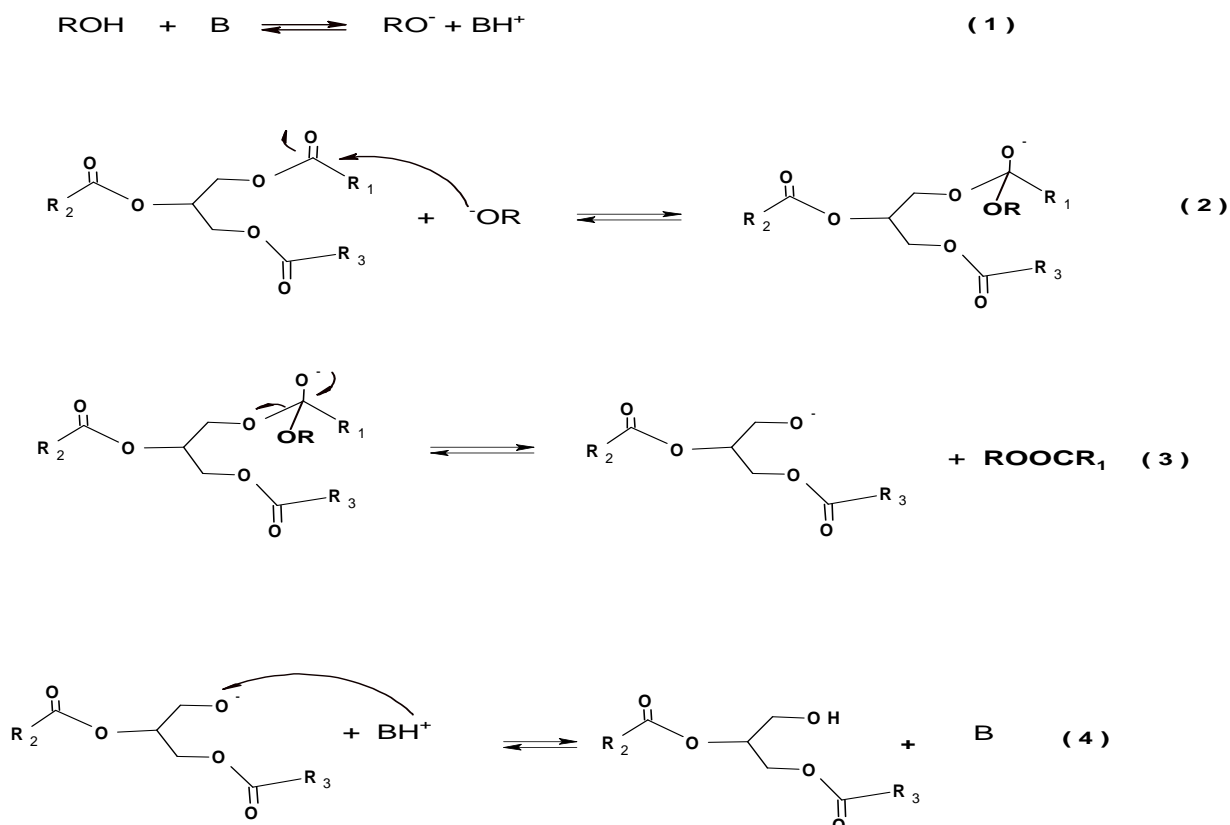


FIG. 2.7 – Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação básica de um triglicerídeo

### 2.2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Para a transesterificação básica proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a AGL (KNOTHE et al, 2006).

Da mesma forma, a reação de triacilgliceróis com água pode formar AGL, porque estas substâncias também são ésteres. A 32 °C, a transesterificação atinge 99% de rendimento em 4h, quando um catalisador alcalino é empregado (NaOH ou NaOMe). Em temperaturas maiores ou iguais a 60 °C, empregando óleos vegetais refinados em razões molares álcool / óleo de pelo menos 6:1, a reação pode ser completar em 1h, fornecendo ésteres metílicos, etílicos ou butílicos (KNOTHE et al, 2006).

Os óleos brutos também podem ser transesterificados, no entanto os rendimentos da reação são geralmente reduzidos, devido à presença de gomas e materiais de outra natureza química no óleo vegetal. Estes parâmetros (temperatura de 60 °C e razão molar metanol / óleo de 6:1) têm se definido como uma condição padrão para a transesterificação metílica (KNOTHE et al, 2006).

As soluções de alcóxidos com o álcool correspondente (preparado através da reação direta do metal com o álcool ou por eletrólise de sais com a subsequente reação com o álcool) apresentam vantagens sobre os hidróxidos, porque a reação de formação de água não pode ocorrer no sistema de reação, assegurando que o processo de transesterificação permaneça livre de água tanto quanto possível (KNOTHE et al, 2006).

A reação, no entanto, é responsável pela formação dos alcóxidos, quando NaOH ou KOH são empregados como catalisadores. Os catalisadores são muito higroscópicos; portanto, precauções como o tratamento com nitrogênio devem ser tomadas para evitar qualquer contato com a umidade relativa do ar. Em princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais, isto é, biodiesel, a reação reversa não ocorra, ou seja, consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado na reação não é



miscível no produto, levando a um sistema de duas fases (KNOTHE et al, 2006).

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

Os processos utilizados para refinar as matérias primas e convertê-las a biodiesel determinam se o combustível irá atender as especificações técnicas necessárias. O álcool, o catalisador e óleo são combinados em um reator e agitados por aproximadamente 1h a 60 °C. As Plantas de pequeno porte (acima de 4 milhões de litros/ano) utilizam processos de fluxo contínuo envolvendo reatores contínuos de leito agitado (RCLA) ou reatores de fluxo pistonado (plug flow) (KNOTHE et al, 2006).

Devido à baixa solubilidade do glicerol na fase éster, a separação geralmente ocorre com rapidez e pode ser obtida em decantadores ou através do emprego de uma centrífuga. A maioria das unidades de produção de biodiesel usa temperaturas baixas, pressões próximas à atmosférica e longos tempos de reação para reduzir o custo dos equipamentos necessários ao processo (KNOTHE et al, 2006).

Os sais que são formados são removidos durante a etapa de lavagem aquosa e os AGL permaneceram no biodiesel. A etapa de lavagem aquosa tem o objetivo de remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, metanol ou glicerina livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel. Após o processo de lavagem, qualquer água residual é removida do biodiesel por um processo de evaporação a vácuo (KNOTHE et al, 2006).

Uma opção frequentemente considerada para o processo é a utilização de hidróxido de potássio como catalisador da reação e ácido fosfórico para a etapa de neutralização, de forma que o sal formado seja o fosfato de potássio, que pode ser utilizado como fertilizante (KNOTHE et al, 2006).

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

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

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

TOMASEVIC (2003) utilizou três tipos de óleo: óleo de girassol refinado após 16 h de aquecimento (A), O óleo usado de fritura do topo da fritadeira (B) e óleo usado de fritura do fundo da frigideira (C) para produzir biodiesel metílico. Os resultados obtidos em suas investigações mostram que a qualidade do óleo utilizado em frituras não tem um efeito fundamental sobre a qualidade do biodiesel produzido, se as condições escolhidas para a metanólise são ideais. Os resultados obtidos para o refinado sugerem que para alcançar uma conversão máxima (acima de 90%) para o éster, as razões molares álcool / óleo 4,5:1 e 6:1, são suficientes para a

metanólise alcalina, para um tempo reacional de 30 minutos a 25° C, usando 15g de KOH. A razão molar 9:1 também foi empregada, pois as investigações realizadas pelo grupo, revelaram que para óleos de fritura usados, uma razão molar de 4,5:1 não é satisfatória, sendo necessário uma razão molar mais elevada (9:1). Com relação aos principais catalisadores usados na metanólise alcalina (NaOH e KOH), a maioria dos trabalhos na literatura apontam para uma concentração variando de 0,4 a 2% em relação a massa de óleo. A partir dos resultados obtidos, TOMASEVIC e colaboradores sugerem que o uso de 1% de catalisador (ou KOH ou NaOH) sem distinção, em relação a massa de óleo refinado e bruto é o suficiente para obter uma conversão elevada (acima de 90%) de biodiesel metílico, sob as condições estudadas. No entanto, os resultados obtidos a partir de metanólise de óleo de fritura mostram que para este tipo de óleo, o tipo de catalisador aplicado tem um papel importante. Ou seja, 1% de hidróxido de potássio tem dado o melhor rendimento e viscosidade dos ésteres. Além disso, a formação de sabão eventual, que aparece como uma conseqüência do aumento da concentração de catalisador, foi evitada. Nesse trabalho o grupo concluiu que um biodiesel de boa qualidade pode ser produzido a partir de óleo de fritura usando as condições reacionais: razão molar de metanol / óleo de 6:1, 1% de hidróxido de potássio, a temperatura 25° C e 30 min.

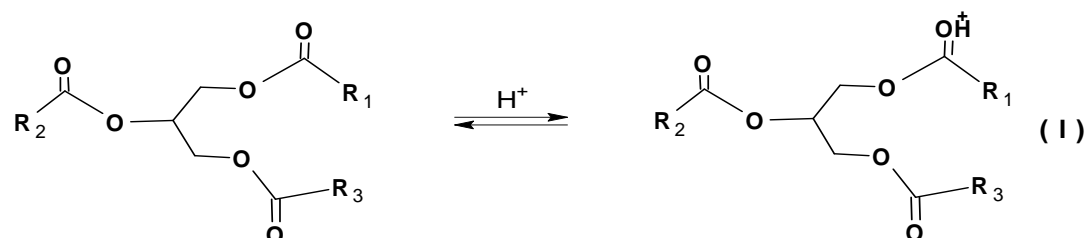
#### 2.2.4 MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

A alcoólise via catálise básica requer alguns cuidados. Primeiramente, os triglicerídeos devem apresentar um valor de índice de acidez baixo (<1), pois a presença de ácidos graxos livres no óleo vegetal conduz a formação de sabão, o que eleva a viscosidade e favorece a formação de emulsões na etapa de lavagem com água. Além disso, a presença de sabão no meio reacional interfere na separação do glicerol, bem como diminui a conversão de biodiesel. Adicionalmente, todo material utilizado deve ser substancialmente anidro. A presença de água favorece a hidrólise do triglicerídeo levando a formação indesejada de ácidos graxos livres. No caso do catalisador, deve-se evitar até mesmo o contato prolongado com ar para maximizar a eficácia do catalisador básico (FREEDMAN, 1984).

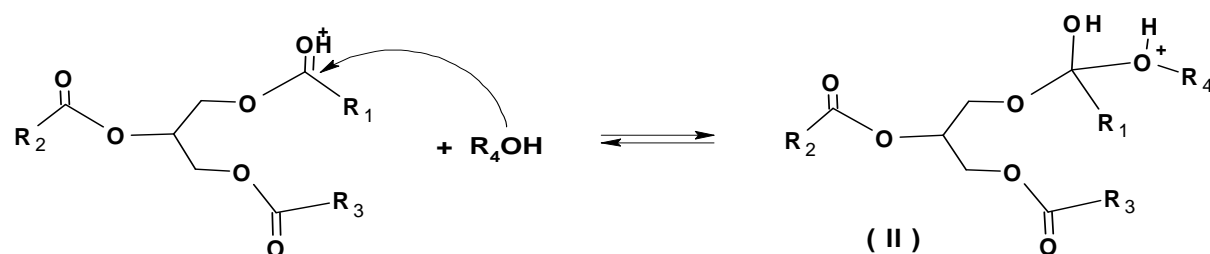
O mecanismo de transesterificação via catálise ácida é descrito na FIG. 2.9. A protonação do grupo carbonila do éster conduz ao carbocátion (I), que após o ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico (II). Esse intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster e regenerar o catalisador  $H^+$  (III).

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

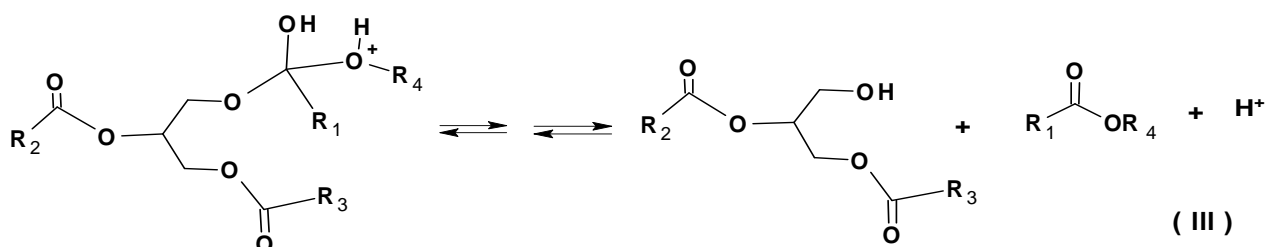
(1) Protonação do grupo carbonil pelo catalisador ácido;



(2) Ataque nucleofílico do álcool, formando o intermediário tetraédrico;



(3) Migração do próton e a quebra sequencial.



$R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ : Cadeia de carbonos dos ácidos graxos;

$R_4$ : Grupo alquila do álcool.

FIG. 2.8 – Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação ácida de um triglicerídeo.

## 2.2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

A transesterificação homogênea ácida praticamente não é empregada industrialmente. A principal razão está relacionada à cinética da reação; o processo ácido é cerca de quatro mil vezes mais lento que o processo alcalino (SRIVASTAVA, 2000). Entretanto as transesterificações catalisadas por ácidos apresentam as vantagens de não serem afetadas pela presença de ácidos graxos livres no óleo e serem menos sensíveis à presença de baixos teores de água. Os catalisadores ácidos podem catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação. Assim, este tipo de catalisador pode ser usado em processos que utilizem matérias-primas que apresentam teores de ácidos graxos livres elevados, em geral de baixo custo.

CANAKCI e VAN GERPEN (1999) investigaram como a razão molar entre os reagentes afeta o rendimento da transesterificação ácida. Para isso usaram óleo de soja, metanol e ácido sulfúrico, como catalisador. Cinco diferentes razões molares álcool:óleo de soja foram empregadas: 3,3:1; 3,9:1; 6:1; 20:1 e 30,0:1. Os testes foram conduzidos por 48 horas com 3% de ácido sulfúrico a 60° C. Os resultados indicaram que a formação de éster é maior na medida em que se aumenta a razão molar, sendo a conversão máxima (98,4%) alcançada quando a razão molar foi de 30,0:1. Entretanto, o benefício de uma alta razão molar álcool:óleo é questionável, uma vez que a utilização de uma quantidade de álcool muito elevada implica em custos consideráveis. Os autores testaram também o efeito da temperatura sobre a transesterificação ácida. Para isso, empregaram as temperaturas de 25° C, 45° C e 60° C, usando uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e 3% de catalisador por 48 horas. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que, na faixa estudada, a conversão aumenta com a temperatura de forma significativa, com os valores 8,3, 57,2 e 87,8% para 25, 45 e 60 °C, respectivamente.

Por fim, os pesquisadores avaliaram o efeito da quantidade de catalisador na conversão do óleo de soja a biodiesel, usando para esse fim 1, 3 e 5% de ácido sulfúrico, As outras condições reacionais foram mantidas: 48 horas, a 60° C e 6:1 de razão molar álcool:óleo. A conversão aumentou com o aumento da quantidade de catalisador, sendo de 72,7; 89 e 95%, para 1, 3 e 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente.

GOFF e colaboradores (2004) desenvolveram um estudo no qual procuravam avaliar a eficiência de um grupo de catalisadores ácidos (ácido sulfúrico, nítrico, clorídrico, acético e fórmico) na transesterificação metílica de óleo de soja em temperaturas elevadas. A reação foi estudada empregando uma razão molar álcool:óleo de 9:1, 1% de catalisador em peso, por 24 horas a 120° C em ampolas seladas. Apenas o ácido sulfúrico foi eficaz na transesterificação, com cerca de 99% de conversão, contra 0,7%, em média, dos demais catalisadores ácidos. Os resultados obtidos indicam que o valor do pKa sozinho não é uma boa indicação da capacidade catalítica de um ácido para a alcoólise.

GUAN et al. (2009) usaram ácido p-toluenosulfônico (PTSA), ácido benzenosulfônico (BSA), e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na transesterificação do óleo de milho: Os experimentos foram realizados na presença e na ausência de dimetil éter (DME), que atua como co-solvente, aumentando a miscibilidade entre o metanol e o óleo vegetal. A razão molar metanol:óleo variou de 3:1 a 10:1; a concentração de catalisador ácido variou de 1 a 4% em relação à massa de óleo usado. Os testes foram realizados ainda a diferentes temperaturas: 40, 60 e 80° C.

Entre os três catalisadores ácidos, o PTSA mostrou a melhor atividade catalítica, em parte devido a sua forte acidez e por outro lado devido a sua natureza hidrofóbica. Após um período de 8 horas, o rendimento em biodiesel atingiu 90,2%, para uma reação realizada a 60°C na presença de DME, usando 4% de PTSA e com uma razão molar de 10:1. Ao elevar a temperatura para 80° C, os autores obtiveram um rendimento de 97,1% em 2 horas de reação. Usando 1% de PTSA o rendimento atingiu 95,2% em 4 h de reação. Nestes testes a razão molar metanol / óleo foi mantida 10:1.

Na ausência de DME, o rendimento da produção de ésteres metílicos foi de 66,3% a 80° C, usando 4% de PTSA. A razão molar foi mantida em 10:1, assim como o tempo de reação foi de 2 horas.

## 2.3 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

### 2.3.1 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres podem ser obtidos por esterificação direta catalisada por ácidos e por reações de derivados de ácidos, como os cloretos de acila. A reação de esterificação, que consiste basicamente em uma reação de condensação entre um álcool e um ácido graxo encontra-se representada na FIG 2.10.

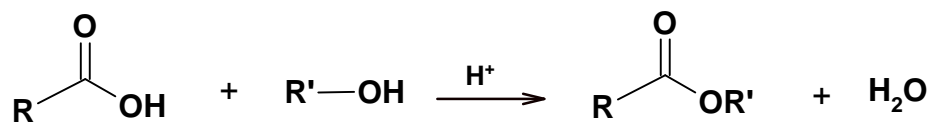


FIG 2.9 – Reação de esterificação.

A esterificação é uma das reações utilizadas para produção de biodiesel, onde geralmente são usados ácidos fortes como catalisador, permitindo a utilização de óleos não refinados e até de materiais residuais compostos majoritariamente por ácidos graxos livres. Como essas matérias-primas apresentam preço significativamente inferior ao dos óleos vegetais virgens, a sua utilização seria de grande interesse econômico.

A reação se desenvolve muito lentamente na ausência de ácidos fortes, mas alcança o equilíbrio em poucas horas quando um ácido ou um álcool são refluxados com pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado, por exemplo. Como a reação de esterificação é uma reação reversível, o uso do álcool em excesso aumenta a conversão, pois desloca o equilíbrio na direção de formação do éster. Uma outra forma de aumentar a conversão da esterificação é remover da mistura reacional a água formada durante o processo.

### 2.3.2 MECANISMO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Os catalisadores ácidos transferem o próton para a água, formando o íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e este promove a protonação do oxigênio da carbonila (II). A transferência do próton ao oxigênio dá-lhe uma carga positiva, e por ressonância o carbono da carbonila (III) apresentara carga positiva e desse modo sofrerá o ataque nucleofílico do álcool, para formar o intermediário tetraédrico (IV). A próxima etapa é a perda de uma molécula de água (V), conduzindo ao éster protonado (VI). A desprotonação deste complexo intermediário, através da transferência do próton para uma base de Lewis rende finalmente o éster (VII).

O mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido é apresentado na FIG 2.11.

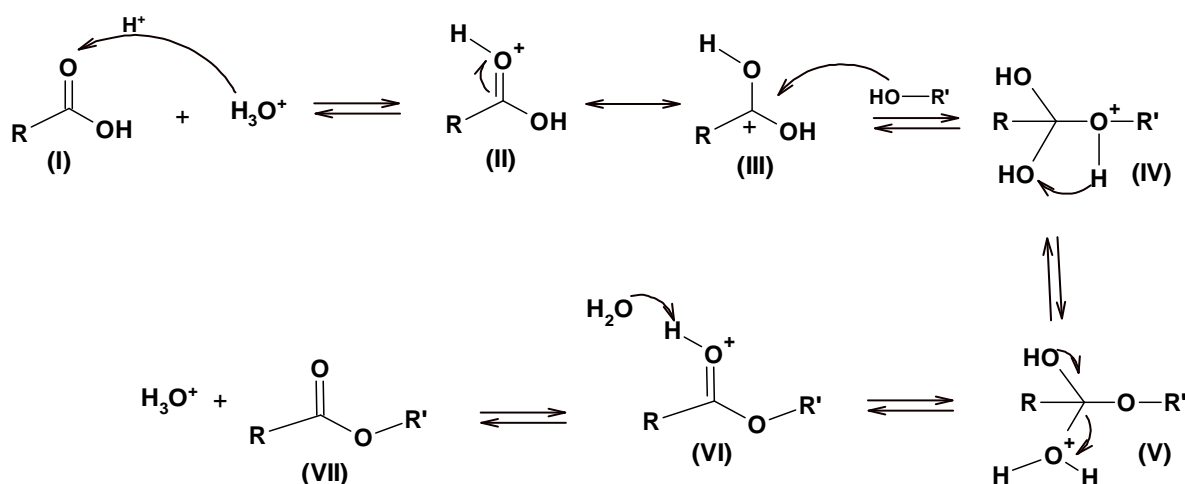


FIG 2.10 – Mecanismo da reação de Esterificação.

LIU (2006) estudou o impacto causado pela água sobre o desempenho do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante a esterificação metílica. O autor verificou que a atividade catalítica do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é fortemente inibida pela água e sugeriu que a atividade catalítica é diminuída pela solvatação preferencial dos prótons do catalisador na água, em detrimento do metanol. A desativação do catalisador ocorre na medida em que a água da reação é formada. Portanto, a remoção simultânea da água durante a reação não serve somente para inibir a reação reversa de hidrólise, mas preserva também a atividade elevada dos prótons catalíticos durante toda a reação.



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

A utilização de catalisadores alcalinos nas reações de transesterificação de óleos vegetais normalmente torna-se mais complexa quando estão presentes ácidos graxos livres. Estes, em meio alcalino, convertem-se sais de sódio ou potássio, (ésteres de metais alcalinos), resultando na formação de uma espécie de “sopa”, o que dificulta em muito a separação dos ésteres orgânicos obtidos da fase contendo glicerol. A utilização de catalisadores ácidos, normalmente  $H_2SO_4$ , ácido de baixo custo e relativamente abundante, constitui-se em uma alternativa aos processos alcalinos, porém, em meio ácido, as reações tornam-se mais lentas e, além disso, o problema de corrosão dos reatores tende a tornar-se mais crítico. Devido a estes fatos, a busca de catalisadores ácidos que sejam mais ativos que aqueles tradicionalmente usados tem se tornado objeto de várias pesquisas.

Estes fatos fizeram com que DA SILVA (2004) e colaboradores desenvolvessem um trabalho pesquisando uma classe especial de compostos ácidos, que tem sido amplamente empregada em reações de síntese em química fina, como hidratação, acetoxilação, reações de Friedel-Crafts, dentre outras, e são conhecidos como heteropoliácidos ou HPA [Os heteropoliácidos são ácidos que incorporam ânions polioximetallatos (chamados heteropoliânions), dentre as várias classes de HPAs, as que possuem maior importância para a catálise são os da série de Keggin. A fórmula geral do heteropoliânion é  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ . Onde X é o átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc), x é o estado de oxidação do átomo central. M é um metal ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ , etc).  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}$  são exemplos de HPAs pertencentes

à essa série]. Neste trabalho, os autores procuraram estudar o desempenho do HPA  $H_3PW_{12}O_{40}$  nas reações de esterificação de ácidos graxos saturados (mirístico – C14; palmítico – C16; esteárico – C18; e o icosanóico – C20) em fase líquida com etanol (etanólise), na ausência de outro solvente. Para isso procuraram examinar os efeitos da concentração do catalisador e do teor de água no meio da reação.

Os catalisadores empregados foram o  $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$  ( $n = 14-18$ ), o  $H_2SO_4$  (98%p/p) e ácido p-toluenosulfônico.

Na TAB. 2.7 estão representadas as conversões obtidas ao longo aproximadamente 9 horas de reação de esterificação do esteárico (C18), em fase etanólica, na ausência e na presença de catalisadores ácidos na concentração de  $3,6 \times 10^{-5}$  mol/L de cada catalisador, concentração esta que foi corrigida em função do número de prótons ácidos de cada espécie (dois para o  $H_2SO_4$  e três para o  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) e a razão molar entre ácido graxo: álcool foi de 1:30.

Os testes catalíticos foram realizados em reator tritubulado de 50 mL, equipado com septo para amostragem, acoplado com condensador de refluxo, em banho termostatizado à 50°C e com agitação magnética.

TAB. 2.8 – Conversão das reações de esterificação do ácido esteárico (C18) em fase etanólica na presença de catalisadores ácidos.

TIPO DE CATALISADOR	CONVERSÃO (%)				
	50 min	100 min	200 min	300 min	500 min
<b>Branco</b>	-----	-----	-----	-----	-----
<b>HPA</b>	49	62	70	80	90
<b>PTSA</b>	40	55	59	70	80
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	47	62	68	75	89

Os resultados obtidos mostraram uma elevada conversão do ácido graxo em seu respectivo éster etílico, na faixa acima de 90% para todos os catalisadores ácidos estudados. Foi constatada uma taxa de conversão ligeiramente superior quando a reação foi catalisada pelo  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

A atividade catalítica do  $H_3PW_{12}O_{40}$  foi estudada em reações de esterificação de outros ácidos graxos saturados de cadeia longa, sob as condições reacionais concentração de  $H_3PW_{12}O_{40}$  foi de  $6,8 \times 10^{-3}$  mol/L; temperatura foi de 50 °C, 5

horas de tempo de reacional; razão molar álcool / ácido igual a 30:1. Foi constatada uma ligeira tendência para uma diminuição da conversão à medida que a cadeia carbônica do ácido graxo foi sendo aumentada, como pode ser visto na FIG. 2.12.

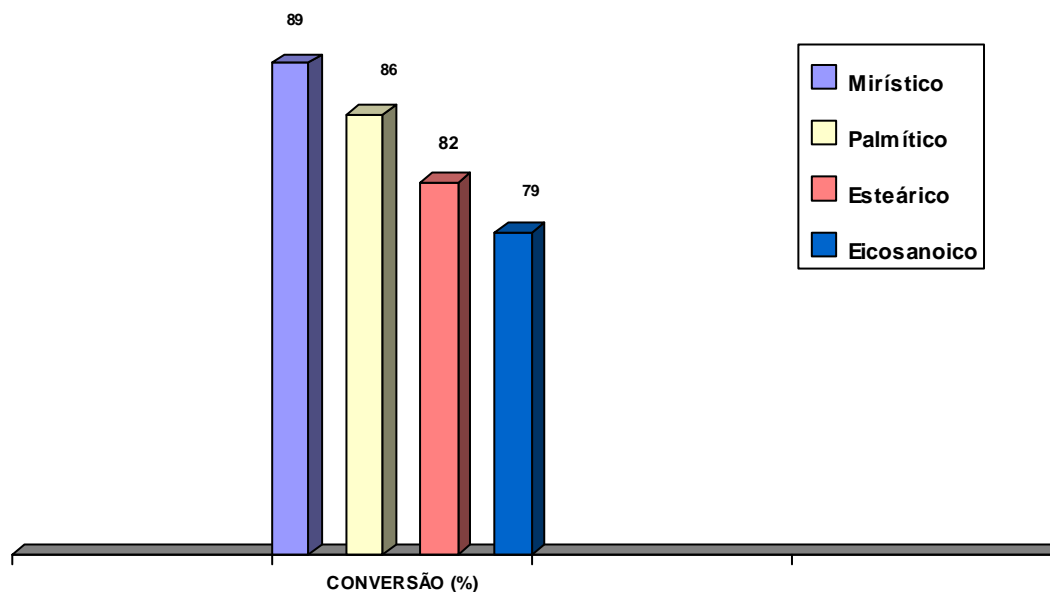


FIG. 2.11 – Esterificação dos ácidos graxos em solução etanólica catalisada por  $H_3PW_{12}O_{40}$

## 2.4 MATÉRIAS - PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido pelos processos de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com baixa acidez, ou pelo processo de esterificação de matérias-primas mais ácidas, tais como ácidos graxos, óleos residuais de fritura e gorduras obtidas de caixas de gordura e espuma de esgoto sanitário.

Atualmente, os óleos refinados são a principal matéria-prima usada para a produção de biodiesel, e de acordo com o zoneamento sócio-econômico e ambiental

(clima e solo), diferentes óleos são usados nas várias regiões do mundo, como por exemplo, óleo de soja nos EUA e Brasil, óleo de girassol e de colza na Europa, óleo de palma no sudeste da Ásia, óleo de côco nas Filipinas (SRIVASTAVA, 2000). Contudo, como já citado anteriormente, o uso de óleos “in natura” ou misturados ao diesel gera problemas aos motores, o que direcionou as pesquisas, num primeiro momento, para mudanças nos bicos injetores e nos motores e, num segundo, para a transformação desses óleos em substâncias com propriedades físico-químicas semelhantes às do petrodiesel (biodiesel).

Além do fato citado acima, alguns trabalhos publicados (BENDER, 1999; NOORDAM, 1996 e REINING, 1983) apontam para um custo de produção de biodiesel maior que o custo relacionado à produção do óleo diesel derivado do petróleo. A razão principal para os custos elevados da produção de biodiesel é o alto custo da matéria-prima, que constitui de 70 a 85% do custo total da produção.

Desta forma, busca-se descobrir matérias-primas alternativas de menor custo. A partir dessa necessidade, vários estudos vem sendo desenvolvidos com matérias-primas alternativas, tais como óleos residuais de fritura e gorduras residuais obtidas a partir de caixas de gordura de residências e restaurantes, de espuma de esgoto e de rejeitos industriais. Essas matérias-primas além de apresentarem um custo baixo, também apresentam uma boa disponibilidade. Deve ser mencionado que o uso dessas gorduras residuais na produção de biodiesel permite reciclar óleos residuais que fatalmente seriam descartados, acarretando o aumento da poluição.

As gorduras residuais e a algumas gorduras animais são consideradas matérias-primas de baixa qualidade, pois apresentam uma quantidade de ácidos graxos livres (FFA) bem superior a dos óleos vegetais refinados.

As chamadas graxas yellow greases (FIG. 2.9) apresentam em média 15% de FFA em peso. As graxas denominadas de brown grease (FIG. 2.10), obtidas principalmente a partir de esgoto comercial, industrial e municipal, tem um teor de FFA acima de 15%, sendo vendidas por valores inferiores aos da yellow grease.

Devido ao baixo preço, o uso de graxas residuais como matéria-prima, tem sido proposto como um caminho para diminuir o custo da produção de biodiesel (TALLEY, 2004). A TAB. 2.8 mostra a distribuição e concentração média dos tipos de ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais e materias gordurosos, utilizados (ou com potencial de utilização) na produção de biodiesel.

TAB 2.9 – Distribuição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais e gorduras

Produtos	Distribuição de Ácidos Graxos (% por peso)								Referências
	C 14:0	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	Nível de Saturação (%)	
Óleo de Colza	—	3,49	—	0,85	64,40	22,30	8,23	4,34	Goering, 1982
Óleo de Girassol	—	6,08	—	3,26	16,93	73,73	—	9,34	Goering, 1982
Óleo de Açafrão	—	8,60	—	1,93	11,58	77,89	—	10,53	Goering, 1982
Óleo de Soja	—	10,58	—	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34	[ a ]
Banha	1 – 2	28 – 30	—	12 – 18	40 – 50	7 – 13	—	41 – 50	Listromberg, 1970
Sebo	3 – 6	24 – 32	—	20 – 25	37 – 43	2 – 3	—	47 – 63	Listromberg, 1970
Yellow Grease	2,43	23,24	3,79	12,96	44,32	6,97	0,67	38,63	[ a ]
Brown Grease	1,66	22,83	3,13	12,54	42,36	12,09	0,82	37,03	[ a ]

Aferidos por Woodson – Tenent Laboratories, Inc. Des Moines, Iowa



FIG. 2.12 – Graxa Yellow Grease filtrada e aquecida a 140° C.



FIG. 2.13 – Amostra de graxa filtrada do tipo Brown Grease.

## 2.5 PROCESSOS ALTERNATIVOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O uso de catalisadores básicos na transesterificação de matérias-primas com um nível de ácidos graxos livres acima de 4% é impraticável, pois há formação de uma quantidade considerável de sabão. Os sabões promovem a formação de emulsões estáveis que dificultam a separação do biodiesel da glicerina durante o processo, além de causar um consumo excessivo de álcali. Já partir de um teor de 1%, o que corresponde a um índice de acidez de 2 mg KOH/ g de óleo, esse efeito já é pronunciado.

As pesquisas atuais em biodiesel não estão focadas apenas na busca de matérias-primas alternativas, mas também abrangem a pesquisa de novos catalisadores, a diminuição na geração de resíduos, o desenvolvimento de métodos mais simples de purificação do produto e a aplicação comercial de subprodutos.

### 2.5.1 PROCESSOS ALTERNATIVOS HOMOGÊNEOS

Os óleos residuais contém em média de 10% a 25% de ácidos graxos livres. Esta faixa está bastante distante do nível considerado tolerável para que esse tipo de matéria-prima possa ser convertida em biodiesel por catálise alcalina.

Assim, é necessário de utilizar um processo alternativo com catalisadores ácidos, tolerante a esse tipo de matéria-prima (FREEDMAN and PRYDE, 1982; AKSOY et al, 1988; LIU et al, 1994), uma vez que a catálise ácida é menos efetiva na conversão de triglicerídeos a biodiesel. Por outro lado, a catálise ácida é mais efetiva na conversão de ácidos graxos livres a biodiesel e esta reação é rápida e bastante prática. Desta forma, uma etapa catalisada por ácido como pré-tratamento, para converter os ácidos graxos livres em ésteres, seguida de uma etapa catalisada por uma base, para converter os triglicerídeos, constitui um método que permite converter materiais ricos em ácidos graxos em biodiesel.

O maior obstáculo da reação de esterificação catalisada por ácido é a formação de água. A água pode impedir que a reação de conversão de ácidos graxos livres em ésteres se complete. KEIM et al (1945) patenteou um processo para a esterificação de óleos vegetais contendo acima de 50% de ácidos graxos livres. Ele utilizou óleo de palma contendo 50,8% de ácidos graxos livres misturados com metanol (77% em peso de óleo) e  $H_2SO_4$  (0,75% em peso de óleo). A mistura foi agitada a 69° C por 1 h. Os produtos da reação foram destilados sob vácuo, e o processo obteve uma conversão total de 97% (triglicédeos e ácidos graxos livres). Dos 50,8% de ácidos graxos livres misturados com metanol, ao final do processo foram destilados o equivalente a 5% de ácido palmítico. Este nível de ácido corresponde a um índice de acidez de aproximadamente 5 mg KOH / g de óleo, o que é um valor elevado se comparado aos 0,8 mg KOH / g de óleo especificados pela ASTM (especificação PS121) para biodiesel. Os autores atribuíram a água gerada pela reação dos ácidos graxos livres com o metanol, impediu que a reação de esterificação se completasse.

CANAKCI e VAN GERMEN (2001) realizaram um trabalho cujo objetivo foi desenvolver uma técnica para produzir biodiesel, a partir de matérias-primas de baixo custo e com altos níveis de ácidos graxos livres. Os pesquisadores procuraram investigar os efeitos na conversão de biodiesel da razão molar álcool:amostra (6:1 e 10:1), temperatura de reação (60° C), tempo de reação (1, 15, 30 e 60 minutos) e quantidade de catalisador (0, 5, 15 e 25% em peso de FFA). O trabalho foi dividido em duas tarefas específicas:

⇒ Desenvolver uma técnica para reduzir o nível elevado de ácidos graxos livres na matéria-prima para valores menores que 1% em um pré-tratamento com catálise ácida.

⇒ Otimizar o uso de um catalisador alcalino para completar a reação e produzir biodiesel.

O progresso dos testes foi monitorado medindo a redução dos ácidos graxos livres, segundo o método Cd 3a – 63 (AOCS 1998) e a glicerina residual segundo o método Ca 14 – 56 (AOCS 1991).

Os autores utilizaram uma amostra sintética. Esta amostra foi preparada através da adição de 20% a 40% (em peso) de ácido palmítico ao óleo de soja. O valor índice de acidez para o óleo de soja foi medido, sendo igual a 0,10 mg KOH / g de óleo. Após a adição de ácido palmítico este valor aumentou para 41,33 mg KOH / g de óleo e 91,73 mg KOH / g de óleo, para as adições de 20 e 40% de ácido palmítico, respectivamente. A escolha do ácido palmítico se deu pelo fato deste ser um dos ácidos graxos de presença dominante na maioria dos vegetais e gorduras animais e por apresentar um custo relativamente baixo.

Os autores concluíram que o pré-tratamento, isto é, a reação via catálise ácida, diminui o índice de acidez da gordura sintética para menos de 2 mg KOH / g de óleo com um processo de duas etapas de esterificação. Usando o pré-tratamento de catálise ácida em duas etapas seguido de por uma etapa de catálise básica, o processo foi completado em muito menos tempo do que um processo com uma etapa única de transesterificação catalisada por ácido. Uma outra observação, é que o aumento da quantidade de ácido é muito efetivo na redução do índice de acidez da mistura.

Na 1ª etapa do pré-tratamento, usando uma razão molar álcool:mistura de 10:1 e tempo de reação de 30 minutos, o valor ácido da mistura sintética com 20% de ácido palmítico foi reduzida de 41,33 mg KOH/g para 1,37 mg KOH/g usando 15% de catalisador ácido.

A transesterificação alcalina foi realizada com uma amostra pré-tratada, que apresentava um índice de acidez de 1,86 mg KOH / g de óleo. Uma razão molar de metanol:mistura de 6:1 e 1% de catalisador alcalino (KOH) foram usados baseados na quantidade de óleo não reagido na mistura.

Para determinar se o processo desenvolvido a partir da mistura sintética de óleo de soja e ácido palmítico também seria capaz de converter matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, uma amostra de yellow grease foi testada. A amostra apresentava um índice de acidez de 25,15 mg / g o que corresponde a aproximadamente 12% de ácidos graxos livres. A TAB. 2.9 mostra a distribuição de ácidos graxos na amostra de yellow grease e a compara à composição do óleo de soja.



TAB 2.10 – Composição de ácidos graxos em yellow grease e óleo de soja

Cadeia Carbônica (% por peso)	Produto	
	Óleo Soja	Yellow Grease
<b>C 14:0</b>	—	1,73
<b>C 15:0</b>	—	0,23
<b>C 16:0</b>	10,29	21,75
<b>C 16:1</b>	—	4,45
<b>C 17:0</b>	0,11	0,56
<b>C 18:0</b>	4,28	12,05
<b>C 18:1</b>	21,55	40,16
<b>C 18:2</b>	53,68	11,03
<b>C 18:3</b>	8,16	1,38
<b>C 20:0</b>	0,34	0,19
<b>Desconhecidos</b>	0,91	1,39
<b>Saturados (%)</b>	15,22	36,51

Aferido por Woodson – Tenent Laboratories, Inc. Des Moines, Iowa

A uma mistura contendo metanol e yellow grease (com razão molar de 7,4:1) foram adicionadas 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A reação foi realizada por 30 min a 60° C. Após repouso por toda noite e separando a fase água-metanol, o índice de acidez final diminuiu de 25,15 mg KOH / g e para 14,63 mg KOH/g, que é valor muito mais alto que o esperado, baseado na mistura sintética de óleo de soja / ácido palmítico. Um número de possíveis razões foram propostas, tais como a água presente na yellow grease que pode ter inibido a reação. Entretanto a água formada na reação de pré-tratamento e a existente na amostra de yellow grease eram em torno de 0,9% e 0,2%, respectivamente. Assim, a quantidade de água presente na amostra era relativamente pequena em relação à água produzida pela reação. A quantidade de água produzida na reação de pré-tratamento da mistura com 20% de ácido palmítico foi em torno de 1,3%. O nível inicial de 0,2% de água não é grande o bastante para explicar a extensão da reação. Além disso, a mostra de yellow grease contém material não saponificável, e este poderia ter afetado a reação de pré-tratamento.

Estudos preliminares mostraram que para se conseguir um índice de acidez abaixo de 1mg KOH / g após a 2<sup>a</sup> etapa de pré-tratamento, é necessário que na 1<sup>a</sup> etapa o índice de acidez seja aproximadamente de 5 mg KOH / g. Por isso a 1<sup>a</sup> etapa foi repetida com a razão molar aumentada para 20:1 e o tempo de reação elevado para 1 hora. Nestas condições, o índice de acidez da mistura foi de 5,22 mg KOH / g após a 1<sup>a</sup> etapa.

O material oriundo da 1ª etapa de pré-tratamento foi tratado na 2ª etapa com três razões molares diferentes (20:1, 30:1 e 40:1) com 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 hora. O índice de acidez da mistura baixou de 5,22 mg KOH / g para 0,74 mg KOH / g com uma razão molar de metanol de 40:1.

Os autores investigaram então se a técnica desenvolvida para yellow grease poderia ser aplicada no pré-tratamento dos resíduos chamados de brown grease, com uma amostra cujo índice de acidez era de 66,08 mg KOH / g (que corresponde a aproximadamente 33% de ácidos graxos livres). É importante observar que a composição de ácidos graxos presentes na amostra de brown grease não foi avaliada. Testes iniciais mostraram que as duas etapas de pré-tratamento com razão molar metanol / amostra de 20:1 e 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, não reduziram o índice de acidez a valores inferiores a 2 mg KOH / g. Uma 3ª etapa de pré-tratamento foi considerada indesejável porque uma etapa extra requer mais tempo, mais álcool e aumenta as perdas de material.

A alternativa encontrada por CANAKCI<sup>e</sup> VAN GERMEN foi manter o tempo de reação de 1 hora, realizar a 1ª etapa do pré-tratamento com uma razão molar álcool:amostra de 20:1 e a 2ª etapa do pré-tratamento com uma razão molar de 40:1 e aumentar a concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 5% para 10%. Com isso, o índice de acidez após a 1ª e 2ª etapas diminuiu para 5 mg KOH / g e 2 mg KOH / g, respectivamente, alcançando com isso os valores desejados para que a etapa de transesterificação alcalina pudesse ser realizada.

NYE (1983) compararam a transesterificação ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e básica (KOH) usando como matéria-prima um resíduo composto por óleo de cozinha usado. Dois tipos de óleos usados (óleo de soja parcialmente hidrogenado e margarina) foram transesterificados com metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-Etoxietanol. As condições reacionais e bem como os rendimentos estão indicados na TAB. 2.10.

Terminado o tempo de reação, a mistura reacional era deixada em repouso por 48 horas a 25 °C, após esse período de tempo e ra feita à remoção de sólidos por gravidade e filtração. O filtrado era então deixado em repouso a 5° C por mais 7 dias e refiltrado. A análise do teor dos ésteres indicou que o combustível obtido a 5° C é mais pobre em éster que o coletado a 25°C. As reações catalisadas pelo ácido sulfúrico apresentaram um rendimento maior que as catalisadas por KOH, exceto

para os ésteres metílicos, contudo necessitam de um tempo reacional superior as reações catalisadas por KOH.

TAB. 2.11 – Condições Reacionais e Rendimentos dos testes realizados por NYE.

Álcool	Razão Molar Álcool / Óleo	Temperatur a (°C)	Tempo (h)	Catalisador	Rendimento	
					2 dias a 25° C	7 dias a 5° C
Metanol	3,6 : 1	65	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79,3	64,0
Metanol	3,6 : 1	50	24	0,4% KOH	91,9	85,3
Etanol	3,6 : 1	73	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66,9	54,8
Etanol	3,6 : 1	50	24	0,4% KOH	28,0	
1-propanol	3,5 : 1	90	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92,2	76,2
1-propanol	3,5 : 1	50	24	0,4% KOH	42,7	
2-propanol	3,5 : 1	80	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,7	54,4
2-propanol	3,5 : 1	50	24	0,4% KOH	51,2	
1-butanol	3,6 : 1	105	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,1	61,9
1-butanol	3,6 : 1	50	24	0,4% KOH	59,5	
2-etoxietanol	4,2 : 1	125	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53,5	39,2
2-etoxietanol	4,2 : 1	50	24	0,4% KOH	37,0	-----

## 2.5.2 PROCESSOS ALTERNATIVOS HETEROGÊNEOS

Catalisadores homogêneos, embora eficazes, conduzem a graves problemas de contaminação, que tornam essencial a implementação de um bom protocolo de separação e purificação dos produtos, o que resulta em um aumento no custo final da produção. Para ser economicamente viável e poder competir com produtos comerciais, como o óleo diesel de petróleo, os processos de síntese de biodiesel necessitam de um sistema de processamento com a menor quantidade de etapas possível, limitando em particular o número de processos de separação e, de preferência, usar um catalisador heterogêneo (sólido) estável. Os catalisadores sólidos podem ser facilmente incorporados em um reator de leito de fluxo contínuo,

simplificando a separação e purificação do produto, além de reduzir a geração de resíduos.

Nesse sentido, a utilização de catalisadores heterogêneos se torna atrativa, principalmente por simplificar a separação e a reutilização do catalisador, diminuindo, assim, o custo final de investimento e produção (GRYGLEWICZ, 1999). Entretanto, catalisadores heterogêneos têm sido menos pesquisados para a obtenção de biodiesel do que os homogêneos. A maioria dessas tentativas restringe-se à rota metálica, a qual facilita a separação e identificação dos produtos da reação em relação ao etanol, além da maior disponibilidade do metanol nos Estados Unidos e na Europa (BLANDY, 1994; DELEUZE, 1998 e MAZZOCHIA, 2004).

A investigação sobre a transesterificação direta de óleos vegetais com auxílio de catalisadores ácidos sólidos mostra-se bastante promissora por conta da grande variedade de catalisadores desse tipo disponíveis no mercado. No entanto, o tema não tem sido abordado de forma incisiva, devido às baixas expectativas em termos de taxas de reação e prováveis reações secundárias indesejáveis, esses fatores podem estar associados ao impedimento estérico ocasionado pelo triglicerídeo e o catalisador ácido. Em um dos poucos trabalhos publicados sobre o assunto, MITTELBACH e colaboradores (1996) estudaram a atividade de uma série de aluminossilicatos impregnados com ácido sulfúrico na reação de transesterificação de óleo de colza. Foi utilizada inicialmente uma razão molar álcool metílico / óleo de 30:1 e 5% de catalisador. Os catalisadores sólidos mostraram atividades variadas, dependendo das condições reacionais do processo, mas sempre abaixo da atividade do ácido sulfúrico, utilizado como referência. A maior parte dos catalisadores sólidos que se mostraram ativos, foi ativada por impregnação com ácido sulfúrico. Por exemplo, a montmorillonita KSF mostrou uma conversão de 100% após 4 horas de reação a 220°C e 52 bar e razão molar metanol / óleo 30:1. No entanto, a lixiviação de espécies de sulfato comprometeu a estabilidade do catalisador. Assim, para manter a atividade do catalisador, foi realizada a re-impregnação com ácido sulfúrico depois cada processo. É provável que algum grau de catálise homogênea estivesse ocorrendo em paralelo devido à lixiviação dos sulfatos.

VICENTE (1998), para comparar a atividade de uma série de catalisadores, realizou a transesterificação de óleo de girassol refinado com metanol. As reações foram realizadas em condições idênticas para cada catalisador, para isso os testes

foram realizados a pressão atmosférica e a temperatura máxima de operação escolhida para as reações foi de 60° C, para não exceder o ponto de ebulição dos reagentes. O tempo de reação para todos os experimentos foi de 8 h, tempos mais longos seriam impraticáveis do ponto de vista industrial. A concentração de catalisador empregada foi de 1% em peso, em relação à massa de óleo e a razão molar álcool / óleo foi de 6:1. Os resultados obtidos para a conversão do óleo a biodiesel metílico, referentes ao grupo de catalisadores testes são apresentados na TAB. 2.11.

A análise da tabela permite observar que a atividade catalítica do hidróxido de sódio foi a maior em relação a todos os outros catalisadores, para as condições reacionais adotadas, o que foi expresso na maior conversão de biodiesel metílico. O único outro catalisador que mostrou significativa atividade foi MgO, mas mesmo o rendimento obtido por esse catalisador foi cerca de dez vezes menor que o medido para hidróxido de sódio. Os rendimentos das resinas trocadoras de íons não ultrapassaram 1%, sendo que a resina Amberlyst A 15, para as condições reacionais estudadas, apresentou uma conversão de óleo de girassol a biodiesel metílico em torno de 0,7%.

TAB. 2.12 – Conversões ésteres metílicos para diferentes catalisadores.

<b>Catalisador</b>	<b>Tipo de Catalisador</b>	<b>Conversão (%)</b>
NaOH	Fortemente básico	100
Amberlyst A26	Resina troca iônica	0,1
Amberlyst A27	Resina troca iônica	0,4
Amberlyst A15	Resina troca catiônica	0,7
MELCat XZO 682/01	Sulfato dopado com hidróxido de zircônio	0,0
MELCat XZO 645/01	Sílica dopada com hidróxido de zircônio	0,0
TIS	Silicato de Titânio	0,6
TILCOM STC	Quelato de Titânio	0,5
SnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Estanho II (Ácido de Lewis)	3,0
MgO	Óxido de Magnésio (Óxido Metálico)	11,0
USY- 292	Zeolita	0,2
Novozym 435	Lipase imobilizada	0,0

Temperatura: 60°C; Tempo de Reação: 8 h; Razão Molar álcool / óleo: 6:1.

Além de serem empregados na transesterificação, os catalisadores sólidos ácidos também podem ser empregados na esterificação de ácidos carboxílicos. Para reduzir custos, espera-se que um bom catalisador sólido ácido seja capaz de realizar simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação. Nesse contexto as resinas de troca iônica mostram-se boas alternativas na produção de biodiesel.

Em geral, a atividade catalítica das resinas de troca iônica depende fortemente de seu inchamento. A capacidade de a resina inchar é fundamental, uma vez que esta característica controla a acessibilidade do substrato aos sítios ácidos e, por conseguinte, afeta a sua reatividade. Uma vez inchada, os poros da resina geralmente se tornam macroporos (ZHANG, 2001). Isso significa que grandes moléculas, como hidrocarbonetos de cadeias longas, não apresentam qualquer limitação de difusão. Uma desvantagem desse tipo de resina é o fato de não ser estável em temperaturas acima de 140 ° C, o que impede a sua aplicação em reações que requerem temperaturas mais elevadas. Para este tipo de aplicação, catalisadores ácidos inorgânicos são geralmente mais adequados.

Um outro fato importante referente à atividade das resinas do tipo Amberlyst é a ação inibitória da água gerada durante a produção de biodiesel, a partir de matérias-primas ricas em ácidos graxos livres. PARK (2009) realizaram uma série de testes com óleos vegetais, que apresentavam de 50 a 98% de ácidos graxos livres, a proposta do grupo era de comparar a atividade catalítica das resinas Amberlyst 15 e Amberlyst BD 20 (razão molar metanol / óleo de 6:1, 20% de catalisador em peso, temperatura de 80° C e tempo máximo de 6 horas). Os autores perceberam que à medida que a concentração de ácidos graxos aumentava, a atividade da resina Amberlyst 15 diminuía gradualmente com o reuso da mesma, enquanto que a atividade da resina Amberlyst BD20 se manteve durante o reuso. Os autores concluíram que a atividade da Amberlyst 15 poderia estar sendo inibida pela água produzida durante o processo de esterificação, o que não ocorreria com a Amberlyst BD20. Imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram que a resina Amberlyst BD20 apresentava uma quantidade de poros muito pequena, enquanto que a resina Amberlyst 15 possuía muitos poros. Embora a presença de poros em um catalisador aumenta o acesso aos sítios ativos e, portanto, aumenta a taxa de reação, um catalisador sem poros é considerado desejável para esse tipo de reação, pois é capaz de reduzir o efeito inibitório

causado pela água durante a esterificação de materiais com altas concentrações de ácidos graxos livres.

Procurando desenvolver um processo heterogêneo para a produção de biodiesel, MARCHETTI e colaboradores (2007) utilizaram as resinas Dowex Monosphere 550 A e Dowex Upcore Mono A-625 como catalisadores de esterificação. As seguintes variáveis de processo foram estudadas: temperatura de reação (30° C, 45° C e 55° C), razão molar álcool / óleo (4:1; 5:1 e 6:1) e quantidade de catalisador (2, 5 e 7%). Um óleo de fritura sintético contendo 10% ácido oléico e 90% óleo de soja foi preparado e reagido com etanol anidro. Os autores concluíram que as resinas são uma alternativa adequada para realizar a reação esterificação, apresentando bons resultados. A resina Dowex Monosphere 550 A mostrou-se melhor tanto no que tange à conversão final como em termos da taxa de reação. De uma forma geral, o aumento da temperatura promoveu o aumento da conversão. Com relação à variação na concentração de ácidos graxos livres, à medida que a concentração de ácidos graxos aumenta, a reação torna-se mais rápida, porém a conversão final é quase a mesma em todos os casos (acima de 75%). Variações na quantidade de catalisador não mostraram grande efeito sobre a reação. Além disso, os autores observaram que o aumento na razão molar álcool / óleo aumenta a conversão final, mas com uma taxa de reação inicial menor. Com relação ao reuso das resinas, após 2, 3 e 4 reusos (45° C, razão molar álcool:óleo de 6:1), a conversão final foi inferior a 25%, o que demonstra a necessidade de as resinas serem regeneradas após cada experimento.

De acordo com o tipo de matéria-prima empregada na produção de biodiesel, a pesquisa em catálise heterogênea ácida pode ser dividida em dois tópicos: o primeiro refere-se a esterificação de ácidos graxos livres e o segundo diz respeito a transesterificação.

WANG e colaboradores (2008) procuraram desenvolver um processo para produção de biodiesel em duas etapas a partir de óleos residuais de cozinha com um teor de ácidos graxos livres bastante elevado (índice de acidez de 75,92 mg KOH / g). A primeira etapa refere-se a esterificação de ácidos graxos livres utilizando um catalisador heterogêneo ácido sólido e a segunda etapa diz respeito a transesterificação alcalina, usando KOH. Inicialmente, os ácidos graxos livres do óleo foram esterificados na primeira etapa com metanol, sendo que um catalisador

ácido sólido compreendendo  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  foi preparado a partir de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e caracterizado. Os testes de esterificação foram realizados variando-se o tempo de reação (0,25; 0,5; 1; 2; 3 e 4 horas), a concentração de catalisador (2, 3 e 4%) e a razão molar metanol:óleo residual (10:1; 8:1 e 6:1). O excesso de metanol foi recuperado a partir de destilação a vácuo (10 mm Hg a 50° C).

A segunda etapa consistiu na transesterificação dos triglicerídeos remanescentes da primeira etapa, com metanol a uma razão molar álcool / óleo residual de 6:1 e 1% de hidróxido de potássio (em relação à massa de resíduo). A mistura reacional foi agitada por uma hora a 65° C.

Os resultados mostraram que o catalisador sulfatado apresentou alta atividade catalítica para esterificação metílica de ácidos graxos livres. Obteve-se uma conversão de 94,4% quando 2% de catalisador foram adicionados ao sistema reacional, com uma razão molar metanol / óleo residual de 10:1, a 95° C por 3 horas. Os autores verificaram que, para estas condições, o aumento do tempo de esterificação não elevava a conversão significativamente. Ao término das 3 horas o metanol remanescente foi evaporado a vácuo e a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes foi realizada a 65° C por 1 h em um sistema reacional contendo 1% em peso de hidróxido de potássio e metanol a uma razão molar álcool / óleo de 6:1. A conversão final do óleo residual a biodiesel, após as duas etapas do processo, foi de 97,02%.

### 2.5.3 PROCESSOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS

O uso de microondas como fonte de energia para a reação é um de métodos alternativos em desenvolvimento para a síntese de biodiesel. Reações assistidas por fornos de microondas, laboratoriais ou caseiros, apresentam tempos reacionais mais curtos e bons rendimentos, com uma redução drástica na formação de co-produtos.

Neste contexto, MAZZOCCHIA (2004) realizou uma série de reações de transesterificação sob irradiação de microondas, que foram conduzidos em um aparelho Milestone Ethos 1600 com uma potência de até 1000 W. As reações de transesterificação empregaram os catalisadores heterogêneos Montmorilonita KSF,



montmorilonita K10, óxido de estanho, carbonato de sódio,  $K_2FeO_4$  suportado em  $Fe_2O_3$  e ZnO suportado em  $Al_2O_3$ . Ensaios em microondas tem sido particularmente realizados com montmorilonita, levando em conta o efeito da razão óleo / catalisador, óleo / éster metílico, e o tempo de reação. A TAB. 2.12 mostra a conversão do óleo de colza em biodiesel metílico, assistido por microondas. A razão molar óleo / metanol, empregada nesses testes foi de 9:1, a concentração de catalisador em relação ao óleo é de 10%, temperatura reacional foi de 170° C.

TAB. 2.13 – Conversão do óleo de colza em biodiesel metílico, assistido por microondas.

CATALISADOR	CONVERSÃO (%) 10 min	CONVERSÃO (%) 60 min
Montmorilonita KSF	7	51
Montmorilonita K10	2	10,2
Zeolita 3A	1,3	4
$K_2FeO_4$ suportado em $Fe_2O_3$	0	0
ZnO suportado em $Al_2O_3$	0,4	2,1
SnO	0,3	0,8
$Na_2CO_3$	0	0

Após os testes preliminares, os catalisadores mais ativos (Montmorilonita KSF, Montmorilonita K10 e Zeolita 3A) foram selecionados para testes de maior tempo de reação (até 9 horas), sendo as demais condições reacionais mantidas constantes. Os resultados referentes à conversão do óleo de colza a biodiesel metílico, podem ser observados na TAB. 2.14.

TAB. 2.14 – Conversão de Biodiesel Metílico ao longo do tempo, para reações que empregaram zeólita 3A e montmorilonitas K10 ou KSF.

	1 HORA	3 HORAS	5 HORAS	7 HORAS	9 HORAS
Zeólita 3A	4 %	1,2 %	9,3 %	4,25 %	3,7 %
Montmorilonita K10	10,2 %	21,8 %	25,5 %	30,3 %	34,7 %
Montmorilonita KSF	51 %	57 %	66,4 %	69,5 %	74,1 %

MAZZOCCHIA procurou estudar os efeitos da razão molar álcool / óleo sobre a taxa de conversão de biodiesel metílico. Para isso ele realizou uma série de testes variando a razão molar álcool / óleo em 9:1, 18:1 e 36:1 durante 1 hora, usando 10% dos catalisadores KSF e K10. A temperatura do sistema foi de 170° C. A TAB. 2.12 relaciona os resultados obtidos para a conversão de biodiesel metílico.

TAB. 2.15 – Efeito da Razão molar sobre a conversão de Biodiesel Metílico

CATALISADOR	RAZÃO MOLAR ÁLCOOL / ÓLEO DE COLZA		
	9:1	18:1	36:1
KSF	51,0 %	56,7%	50,5%
K10	10,2 %	12,3%	13,5%

Tanto um quanto o outro catalisador mostraram o mesmo comportamento, isto é, a medida que a razão molar álcool / óleo aumentou a conversão também aumentou, sendo que o KSF apresentou melhores resultados, em relação ao K10.

LOUPY e colaboradores (2001) propuseram dois métodos para a síntese de ésteres em fornos de microondas domésticos não modificados: esterificação e transesterificação ácidas e transesterificação alcalina. Dentre a série de condições reacionais e catalisadores testados, as mais favoráveis envolveram o uso de ácido p-toluenosulfônico como catalisador, tanto na esterificação, quanto na transesterificação. Dentre os diversos resultados, dois se sobressaem: num primeiro teste foram empregados ácido benzóico e n-octanol numa razão molar de 1:1, usando 50% de ácido p-toluenosulfônico, durante 10 minutos de reação, potência de 350 W, e obteve-se uma conversão de 97%. Em outro teste, os autores transesterificaram benzoato de metila com n-octanol empregando uma razão molar álcool:éster de 2:1 e 50% de ácido p-toluenosulfônico em relação ao benzoato. A reação foi processada durante 10 minutos com potência de 600 W, alcançando a temperatura final de 193 °C, Nessas condições, a conversão foi de 97%.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Estabelecer protocolos experimentais para a produção de biodiesel utilizando como matérias-primas os resíduos de caixa de gordura e de espuma de esgoto, através de catálise heterogênea e homogênea.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os resíduos (gorduras) de caixa de gordura e de espuma de esgoto através de diferentes procedimentos analíticos tais como: Índice de Acidez, Índice de Saponificação, Infravermelho, Cromatografia Gasosa e Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono;
- Avaliar o desempenho de catalisadores ácidos comerciais nas reações de esterificação e de transesterificação das gorduras residuais, definindo as condições ótimas de utilização dos mesmos.
- Caracterizar o produto da reação de (trans) esterificação através de diferentes técnicas, tais como Índice de Acidez, Espectrometria de Infravermelho, Cromatografia Gasosa e Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

- Ácido oléico, Vetec.
- Ácido p-tolueno sulfônico PA, Vetec.
- Ácido sulfúrico PA, Vetec.
- Álcool etílico P.A, Vetec.
- Álcool metílico PA, Vetec.
- Cicloexano PA, Vetec.
- Hidróxido de potássio PA, Vetec .
- Iodeto de Potássio P.A., Vetec.
- Peneira Molecular (Grace)
- Resíduo obtido de caixa de gordura (IME).
- Resíduo obtido de espuma de esgoto (CEDAE).
- Resinas ácidas comerciais Amberlyst A15, A35 e A36 (Rhom & Haas).

A TAB 4.1 apresenta as características das resinas ácidas comerciais AMBERLYST A15, A35 e A36 WET, fornecidas pelo fabricante Rohm & Haas.

TAB 4.1 – Características das resinas ácidas comerciais AMBERLYST A15, A35 e A36 WET (Rhom & Haas).

	<b>AMBERLYST 15 WET</b>	<b>AMBERLYST 35 WET</b>	<b>AMBERLYST 36 WET</b>
<b>Concentração de Sítios ácidos</b>	$\geq 1.7$ eq/L $\geq 4.7$ eq/kg	$\geq 1.9$ eq/L $\geq 5.2$ eq/kg	$\geq 1.95$ eq/L $\geq 5.40$ eq/kg
<b>Área Superficial</b>	53 m <sup>2</sup> /g	50 m <sup>2</sup> /g	33 m <sup>2</sup> /g
<b>Diâmetro Médio do Poro</b>	300 Å	300 Å	240 Å
<b>Volume Total dos Poros</b>	0.40 mL/g	0.35 mL/g	0.20 mL/g

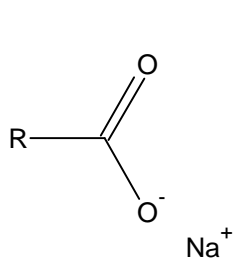
## 4.2 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GRAXO DE CAIXA DE GORDURA

Para evitar o entupimento da rede de esgotos, toda edificação deve ter uma caixa de gordura, onde os efluentes oriundos da cozinha são decantados para separação do material gorduroso. A água separada é encaminhada para a rede de esgotos e o material gorduroso vai se acumulando. Este deve ser periodicamente coletado por empresas licenciadas para tal operação.

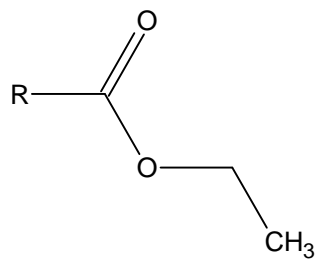
Em sua maior parte, este material gorduroso é constituído por óleos e gorduras usados ou liberados no preparo de alimentos. Evidentemente, outros produtos orgânicos estão presentes em menor proporção, como solventes, lubrificantes e combustíveis. Cabe ressaltar que materiais mais polares, como o álcool etílico, são muito solúveis em água e não estão presentes na camada gordurosa.

A degradação destes materiais leva à destruição dos triglicerídeos que compõem normalmente os óleos vegetais e gorduras animais, gerando uma mistura de ácidos graxos livres.

O principal teste de caracterização do material gorduroso recolhido de caixas de gordura é o índice de saponificação. Este índice é uma indicação direta da quantidade de sabão que se poderia fazer a partir da amostra analisada. Lembramos aqui que os sabões são sais (normalmente de sódio ou potássio) derivados de ácidos graxos e que o biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos. A FIG. 4.1 apresenta as estruturas químicas das moléculas de sabão e de biodiesel, onde a cadeia R varia de acordo com o tipo de ácido graxo.



Sabão de sódio



Éster etílico (biodiesel)

FIG 4.1 – Estruturas químicas das moléculas de sabão e de biodiesel

Assim, uma amostra com elevado índice de saponificação tem um elevado potencial para produção de sabão, como também tem um elevado potencial para a produção de biodiesel.

Os óleos de cozinha apresentam índices de saponificação entre 180 e 200 mg KOH / g de óleo. Se a amostra de caixa de gordura apresentar valor de índice de saponificação próximo a esta faixa, isto indica que o material é basicamente constituído por materiais graxos.

Neste caso, processos sofisticados de purificação da amostra, como a extração com hexano, não são necessários. Apenas as etapas básicas de filtração e de secagem são suficientes para a preparação deste tipo de material para a produção de biodiesel.

Em nosso estudo, a obtenção da gordura de resíduo de caixa de gordura, que será utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel, foi realizada a partir de testes conduzidos com e sem a etapa de extração com hexano. A TAB. 4.2 apresenta as etapas dos processos testados.

TAB 4.2 – Etapas dos processos de obtenção da gordura de caixa de gordura

<b>Com extração com hexano</b>	<b>Sem extração com hexano</b>
Filtração grosseira	Filtração grosseira
Evaporação da água	Evaporação da água
Extração com hexano sob refluxo	
Recuperação do hexano	

A estratégia de remover a água por evaporação antes da etapa de extração com hexano visa eliminar o problema de contaminação desta água pelo solvente. Em função do alto teor de ácidos graxos livres, as amostras são sólidas a temperatura ambiente e foram sempre manipuladas a quente (temperatura em torno de 60°C).

A etapa de filtração foi feita com o auxílio de duas peneiras de aço, com abertura de malha de aproximadamente 2 e 0,5 mm. A filtração utilizando filtro de papel não funcionou satisfatoriamente em função do rápido entupimento do filtro e da solidificação da amostra com seu resfriamento.

A evaporação foi feita em frasco aberto em placa de aquecimento, sob

agitação magnética constante. A temperatura de aquecimento foi de 130 °C e a evaporação era realizada por 30 minutos.

A extração com hexano foi feita em balão acoplado a um condensador de refluxo, na temperatura de refluxo do hexano, por 1 hora. O hexano foi utilizado na proporção de 1 ml por grama de material gorduroso. A massa era filtrada e descartada e o líquido seguia para etapa seguinte de recuperação do hexano.

A etapa de recuperação foi realizada em aparelhagem clássica de destilação, com o hexano sendo recolhido em recipiente em banho de gelo para evitar perdas por evaporação.

A gordura obtida partir do material purificado de caixa de gordura com e sem da extração com hexano, era então caracterizada pelas seguintes análises: Índice de acidez, Índice de saponificação, Espectrometria na Região do Infravermelho Médio, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa.

Com o intuito de determinar com mais exatidão a composição do material recuperado da caixa de gordura, foi realizada uma análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Para isso foi realizada uma esterificação prévia da amostra, para que a partir dos ésteres fosse possível identificar os ácidos graxos constituintes da amostra. Nesse procedimento foi empregada uma razão molar metanol / gordura de 30:1, temperatura de 120° C, por 2 horas em reator autoclave. O catalisador empregado foi o ácido sulfúrico, sendo a sua quantidade equivalente a 5% da massa de amostra. Após o término da reação, a mistura reacional foi lavada três vezes com água a 60° C e evaporada, para enfim ser injetada no cromatógrafo.

### 4.3 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GRAXO DA ESCUMA DE ESGOTO

A espuma é a fase sobrenadante que se acumula na entrada das instalações de tratamento de esgotos, devendo ser removida e tratada separadamente. De uma forma geral, a espuma é altamente contaminada com por materiais emulsionados e substâncias que apresentam riscos biológicos potenciais, como dejetos humanos, além de uma infinidade de objetos flutuantes. O material é constituído de gorduras, óleos, ceras, sabões, restos de comida, cabelos, papel, algodão, pontas de cigarros, materiais plásticos, partículas de areias e materiais similares. Cabe ainda ressaltar que a constituição da espuma depende das características da localidade (nível de vida e estilo de vida da população, tipos de indústrias presentes) e varia até mesmo com a estação do ano.

Para que o resíduo de espuma de esgoto pudesse ser utilizado na produção de biodiesel foi necessário realizar um tratamento prévio para separar a gordura do esgoto de outros resíduos, além da água. O processo empregado para o resíduo de espuma de esgoto foi o mesmo empregado para o resíduo de caixa de gordura, sendo as etapas descritas na TAB. 4.2.

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois processos para a purificação das amostras de espuma, sendo que nos dois casos o excesso de água foi retirado previamente por simples decantação. O primeiro processo consistia de uma extração com hexano sob refluxo, seguida por filtração, para separar o material insolúvel em hexano e por fim uma destilação para recuperar o solvente. O produto final obtido era um material gorduroso de cor marrom escuro, muito semelhante à gordura obtida da caixa de gordura. O segundo processo não utiliza solvente para extrair a gordura da espuma; o processo apresentava apenas as etapas básicas de filtração a quente, com temperatura em torno de 80° C para fundir todo o material graxo, e de secagem, para a retirada da água residual da amostra.

A estratégia de remover a água por evaporação antes da etapa de extração com hexano visa eliminar o problema de contaminação desta água pelo solvente. Após a remoção de água, a amostra apresenta-se sólida em função do alto teor de ácidos graxos livres, e provavelmente a existência de produtos de oxidação e



polimerização que se formam durante a utilização dos óleos, especialmente os usados em fritura. O fato da amostra ser sólida nos obrigou a manipulá-la sempre a quente (temperatura em torno de 60°C).

A evaporação prévia da água foi feita em recipiente aberto, sob agitação magnética constante com auxílio de uma placa de aquecimento. A temperatura de aquecimento foi de 130 °C e a evaporação foi realizada por 30 minutos.

No primeiro processo, a etapa de filtração foi feita com o auxílio de 2 peneiras de aço, com abertura de malha de aproximadamente 2 e 0,5 mm. A filtração utilizando filtro de papel não funcionou satisfatoriamente em função do rápido entupimento do filtro e da solidificação da amostra com seu resfriamento.

No segundo processo, a extração com hexano foi feita em balão acoplado a um condensador de refluxo, na temperatura de refluxo do hexano, por 1 hora. O hexano foi utilizado na proporção de 1 ml por grama de material gorduroso. A massa foi filtrada e removida, enquanto a parte líquida seguiu para etapa seguinte de recuperação do hexano.

A etapa de recuperação foi realizada em aparelhagem clássica de destilação, com o hexano sendo recolhido em recipiente em banho de gelo para evitar perdas por evaporação.

Um dos principais problemas quando se trabalha com resíduos é a heterogeneidade das amostras. Assim como já havia ocorrido com o resíduo de caixa de gordura, as amostras de espuma de esgoto também apresentaram variações consideráveis nos rendimentos das primeiras etapas de filtração e de secagem.

#### 4.4 UNIDADES EXPERIMENTAIS

As reações de esterificação foram realizadas em balão de vidro aquecido e agitado com auxílio de uma placa de aquecimento com agitação magnética e um banho de óleo de silicone. O balão de vidro de três bocas de fundo redondo com um agitador magnético em seu interior era mergulhado no banho e um condensador era acoplado a uma das bocas, para se trabalhar sob refluxo na temperatura do álcool

utilizado (65 e 78 °C para o metanol e etanol, respectivamente). A temperatura do teste era acompanhada com o auxílio de um termômetro mergulhado no banho, como pode ser visto na FIG 4.2.



FIG 4.2 – Sistema para reações a temperatura de refluxo.

A aparelhagem usada nas reações de esterificação em reator autoclave consiste de uma placa de aquecimento com agitação magnética, um banho de silicone e um reator autoclave de aço com agitador magnético em seu interior. A temperatura do teste era acompanhada com o auxílio de um termômetro mergulhado no banho. A FIG. 4.3 mostra o sistema usado nas reações de esterificação em reator autoclave. A pressão nestes testes é basicamente a pressão de vapor do álcool (etanol ou metanol) na temperatura adotada para o teste.

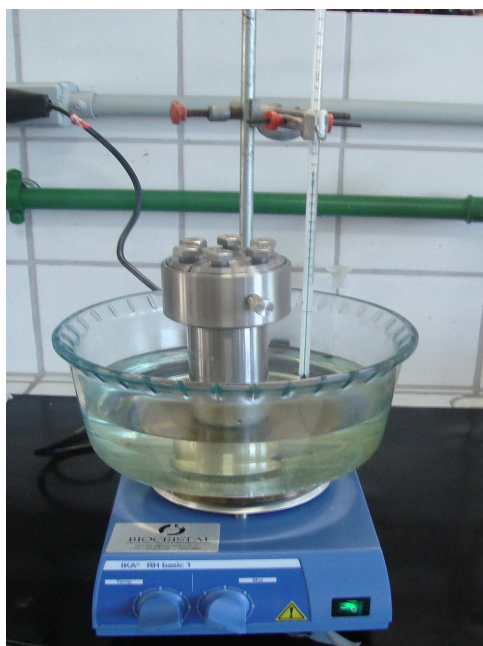


FIG 4.3 – Sistema para reações em Autoclave.

#### 4.5 VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

Seis variáveis experimentais foram trabalhadas:

- Tempo reacional: foram testados os tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos de reação;
- Tipo de álcool: foram realizados testes com metanol e etanol;
- Razão Molar Álcool / Gordura ou Álcool / Ácido: 6:1; 8:1 e 12:1
- Concentração de  $H_2SO_4$ : trabalhou-se com 3 e 5 % (p/p) de catalisador em relação a massa de amostra (ácido ou gordura);
- Tipo de catalisador: foram realizados testes com ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfônico e com as resinas Amberlyst A 5 Wet, A35 Wet e A36 Wet;
- Temperatura: nos testes sob refluxo, as temperaturas do banho utilizadas foram de 80°C para etanol e 70°C para metanol. Nos testes conduzidos no reator autoclave as temperaturas do banho foram de 120 e 140° C.

#### 4.6 PROCEDIMENTO DOS TESTES UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO E ÁCIDO P-TOLUENOSULFÔNICO

Todos os reagentes foram pesados em balança semi-analítica (precisão de 0,001g). Inicialmente o banho de glicerina era aquecido até que alcançasse a temperatura reacional desejada.

As gorduras residuais foram aquecidas previamente até 60° C, uma vez que a temperatura ambiente estas são sólidas. Após a fusão do material residual, este era adicionado primeiramente ao reator autoclave ou reator de vidro (balão de três bocas), depois o álcool e por fim o catalisador. O ácido oléico, por ser líquido a temperatura ambiente, foi adicionado sem aquecimento prévio. Antes do reator ser fechado, uma barra magnética era adicionada ao meio reacional para que a reação procedesse sob agitação magnética.

Terminada a reação, era realizada a etapa de lavagem dos produtos em um funil de separação. O meio reacional era lavado por três vezes com água destilada a 60° C, para retirada do catalisador, do excesso de álcool e qualquer outro produto polar, em particular a glicerina eventualmente formada.

A etapa final consistia da secagem do produto biodiesel, que era aquecido a 120° C, sob agitação magnética branda, durante 20 minutos, para retirada total do álcool e água remanescentes. Ao final do processo o biodiesel era então acondicionado em um frasco limpo e encaminhado para análise.

Esta mesma metodologia foi empregada nos testes realizados com ácido p-toluenosulfônico (PTSA).

#### 4.7 PROCEDIMENTO DOS TESTES UTILIZANDO AS RESINAS AMBERLYST

Além dos ácidos sulfúrico e p-toluenosulfônico, foram utilizadas nos testes catalíticos com o ácido oléico, bem como com as gorduras residuais de caixa de gordura e de espuma de esgoto, as resinas ácidas comerciais Amberlyst A15 Wet, A35 Wet e A36 Wet, fornecidas pela Rohm & Haas.

Todas as resinas foram empregadas após secagem prévia, em estufa aquecida a 100° C por pelo menos 4 horas, para a retirada de qualquer resíduo de água adsorvida a esse material.

A quantidade de resina utilizada em cada teste era calculada de forma a se ter o mesmo número de equivalentes utilizados nos testes com ácido sulfúrico. A fórmula de cálculo utilizada está indicada na FIG. 4.4.

$$\text{Massa de Resina (g)} = \frac{[(M / 49) \times 1000]}{X}$$

M - massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g) correspondente a concentração a ser empregada  
X - concentração de sítios ativos em eq / kg de resina (TAB 4.1)

FIG 4.4 – Fórmula para cálculo da quantidade de resina Amberlyst correspondente a uma determinada concentração de ácido sulfúrico

Por exemplo, para um teste empregando a concentração equivalente a 5% de ácido sulfúrico de resina A15 (4,7 eq / kg) com 20 g de gordura obtida de caixa de gordura o cálculo seria:

$$\text{Massa de Resina (g)} = \frac{[(0,05 \times 20 / 49) \times 1000]}{4,7} = 4,34$$

Todos os reagentes e o catalisador eram pesados em balança semi-analítica (precisão de 0,001g) e carregados no reator autoclave, seguindo a mesma metodologia empregada para o ácido sulfúrico. Após a colocação da barra magnética no interior do reator, este era fechado e submerso no banho de silicone pré-aquecido. A mistura reacional era mantida sob agitação contínua. Ao se alcançar à temperatura desejada iniciava-se a contagem do tempo de reação. Terminado o teste, o reator era resfriado, e a amostra retirada e lavada conforme descrito no item 4.6.

## 4.8 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

### 4.8.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez (IA) revela o teor de ácidos graxos livres, definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (McCORMICK, 2001).

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

Em um frasco Erlenmeyer era adicionado 1 g de amostra, 20 ml de ciclohexano e 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína, utilizada como indicador. O ciclohexano usado era usado para facilitar a visualização da viragem do indicador durante a titulação. A mistura era titulada com solução de KOH 0,1 M devidamente padronizada, até aparecimento de coloração rósea. O cálculo para a determinação do índice de acidez era feito através da fórmula indicada na FIG. 4.5.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{56,11 \times V \times F}{M}$$

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

V - Valor de KOH em ml gasto na titulação;

M - Massa de amostra pesada, em gramas.

FIG. 4.5 – Fórmula de cálculo do índice de acidez (IA)

#### 4.8.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação (IS) é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1 g de amostra. O índice de saponificação não deve ser usado para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem índices semelhantes. Porém, esta determinação é útil para a verificação do peso molecular médio do óleo ou gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de conversão das reações (TURATTI, 2002).

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

O índice de saponificação foi determinado conforme metodologia descrita por MORETTO e FETT (1989). Em um frasco Erlenmeyer foram adicionados 2 g do óleo e 20 ml de solução alcoólica de KOH a 4%. Adaptou-se o Erlenmeyer a um condensador de refluxo e a amostra foi aquecida brandamente, por um período de 30 min. Resfriou-se e adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de HCl 0,5 M, até desaparecimento da coloração rósea. Esse mesmo procedimento foi feito para o teste em branco. A diferença entre os volumes de HCl gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação da amostra. O índice de saponificação foi calculado de acordo com a fórmula indicada na FIG. 4.6.

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

V<sub>a</sub> - Volume gasto de HCl na titulação da amostra (mL);

V<sub>b</sub> - Volume gasto de HCl na titulação do controle (mL);

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

FIG. 4.6 – Fórmula de cálculo do índice de Saponificação (IS)

#### 4.8.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Utilizou-se um espectrômetro de Infravermelho da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. As amostras de óleo, gordura e biodiesel foram adicionadas entre janelas de KBR utilizando pipetas descartáveis. A resolução do espectro de IV foi de 8 cm<sup>-1</sup>. Neste estudo, a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para caracterização das amostras e avaliação qualitativa da conversão dos ácidos graxos livres em ésteres.

#### 4.8.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As técnicas cromatográficas utilizadas nas análises dos produtos da (trans) esterificação apresentam resultados precisos nas determinações. Porém apresentam desvantagens, pois requerem um longo período de análise; necessidade de calibração e da utilização de padrões para as análises, e muitas vezes, a necessidade de um pré-tratamento das amostras. Por isso utilizamos, além das técnicas cromatográficas clássicas, a técnica de espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, visando obter a máxima concordância qualitativa na análise das amostras estudadas e nos produtos obtidos.

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram registrados em um espectrômetro da marca Varian, modelo Unity 300 (300 MHz). Como solvente, utilizou-se clorofórmio



deuterado. Tetrametil silano (TMS) foi usado como referência interna. As condições adotadas foram as seguintes: temperatura de 30°C, tubos de 5 mm de diâmetro, tempo de aquisição de 1 min e 20 s.

#### 4.8.5 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ACOPLADA A ESPECTRÔMETRIA DE MASSAS

A composição química da gordura obtida a partir do resíduo da caixa de gordura foi determinada fazendo-se a (trans) esterificação do resíduo com metanol (razão molar de 30 moles de metanol por mol de resíduo) a 120° C e 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em reator autoclave por duas horas. Com isso, foi possível identificar qualitativa e quantitativamente por cromatografia gasosa os ésteres metílicos (biodiesel) purificados resultantes do processo (SILVA, 2005).

As análises por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador Ion Trap (CG-EM-IE-Ion trap), foram realizadas num equipamento Agilent 6890N Network GC System. As análises foram realizadas utilizando hélio como gás de arraste com fluxo na coluna de 0,5 ml min<sup>-1</sup>; temperatura do injetor de 350 °C, coluna capilar modelo DB-5MS. O comprimento da coluna era de 29,4 metros, seu diâmetro interno era de 320 µ e espessura do filme era de 0,25 µ. A pressão usada era de 2,82 psi, a média de velocidade era de 10 cm.s<sup>-1</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO OLÉICO

A fim de se determinar as melhores condições reacionais para a produção de biodiesel a partir de resíduos ricos em ácidos graxos livres, uma série de testes de esterificação foi realizada utilizando-se ácido oléico como molécula modelo.

Os testes foram executados variando-se a razão molar álcool / ácido, com metanol e etanol, o tipo e a quantidade de catalisador e a temperatura de reação. O tempo reacional foi fixado em 2 horas.

Três resinas ácidas da família Amberlyst (Rohm & Haas) foram testadas como catalisadores. O ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador de referência.

A eficiência da reação foi acompanhada pelo índice de acidez final do biodiesel gerado e pela conversão do ácido oléico em seu éster, o oleato de metila. Cabe lembrar que índice de acidez do ácido oléico é de 205 mg de KOH / g de ácido. A TAB. 5.1 apresenta os resultados obtidos com o ácido sulfúrico utilizando metanol e etanol.

TAB. 5.1 – Conversões obtidas nos testes com ácido oléico, realizados a 120 ° C, com metanol e etanol, utilizando 3 e 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador.

Razão Molar	Álcool	Catalisador	120° C	
			3% Catalisador	5% Catalisador
6 : 1	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,8	97,8
8 : 1	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,1	98,9
12 : 1	Metanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,1	99,2
6 : 1	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95,2	95,5
8 : 1	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96,1	96,8
12 : 1	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,1	97,3

As TAB. 5.2 e 5.3 sumarizam os testes realizados com ácido oléico e as resinas Amberlyst utilizando metanol e etanol, respectivamente.

TAB. 5.2 – Conversões obtidas nos testes realizados a 120 e 140° C, de ácido oléico com metanol, utilizando 3 e 5% de Resinas de Amberlyst como catalisador.

Razão Molar	Álcool	Catalisador	120° C		140° C	
			3% Catalisador	5% Catalisador	3% Catalisador	5% Catalisador
6 : 1	Metanol	A15	93,5	94,2	94,0	94,3
8 : 1	Metanol	A15	94,2	95,3	94,7	95,2
12 : 1	Metanol	A15	95,2	96,1	95,7	96,1
6 : 1	Metanol	A35	93,7	95,7	93,6	94,6
8 : 1	Metanol	A35	95,3	96,8	95,1	95,6
12 : 1	Metanol	A35	96,4	97,2	95,8	96,3
6 : 1	Metanol	A36	96,5	96,7	94,4	94,6
8 : 1	Metanol	A36	96,8	97,2	95,5	95,7
12 : 1	Metanol	A36	97,0	97,5	95,8	96,1

TAB. 5.3 – Conversões obtidas nos testes realizados a 120 e 140° C, de ácido oléico com etanol, utilizando 3 e 5% de Resinas de Amberlyst como catalisador.

Razão Molar	Álcool	Catalisador	120° C		140° C	
			3% Catalisador	5% Catalisador	3% Catalisador	5% Catalisador
6 : 1	Etanol	A15	93,2	93,7	93,5	93,9
8 : 1	Etanol	A15	94,2	95,0	94,2	94,6
12 : 1	Etanol	A15	95,1	95,5	94,8	95,4
6 : 1	Etanol	A35	93,6	95,1	93,7	95,5
8 : 1	Etanol	A35	94,9	96,3	94,7	96,1
12 : 1	Etanol	A35	95,5	96,7	95,5	96,5
6 : 1	Etanol	A36	93,6	93,9	93,7	93,6
8 : 1	Etanol	A36	94,5	94,7	94,1	94,8
12 : 1	Etanol	A36	94,7	95,2	94,6	95,2

A reação de esterificação provocou alterações significativas no aspecto visual da amostra inicial do ácido oléico, tais como escurecimento do produto final e modificação no odor (que ficou menos rançoso após a reação).

Como a reação de esterificação do ácido oléico é uma reação simples, que gera um único produto, a análise de índice de acidez foi considerada suficiente para se acompanhar a reação. Assim, não se considerou necessário realizar a caracterização mais detalhada de todas as amostras.

No entanto, antes de iniciar os testes, a amostra de ácido oléico foi caracterizada, para isso foram empregadas a espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a espectrometria de infravermelho. A FIG. 5.1 apresenta o espectro de infravermelho do ácido oléico e a FIG. 5.2 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido oléico.

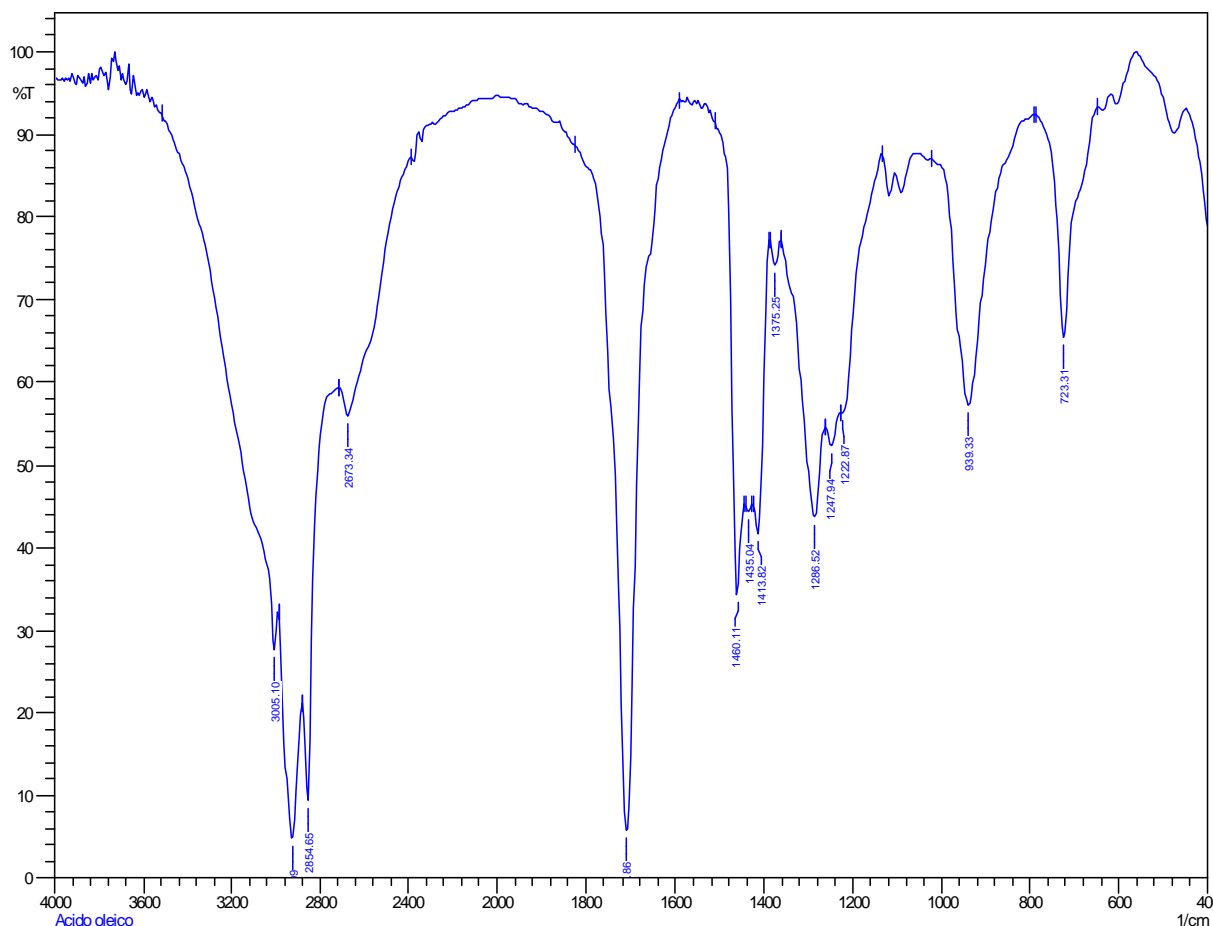


FIG 5.1 – Espectro de infravermelho do Ácido Oléico.

A FIG. 5.1 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de ácido oléico, nele observa-se a banda larga, entre  $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial O – H. Também é observada deformação axial C – H ( $2950, 2932$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$ ), que aparece superposta à banda de deformação axial de O – H. Em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  observamos uma banda característica de deformação axial C = O. Também observa-se em torno de  $1413\text{ cm}^{-1}$  uma banda característica da deformação angular no plano de C – O – H. Em torno de  $1285\text{ cm}^{-1}$  percebe-se a banda característica de deformação axial C – O, além de  $940\text{ cm}^{-1}$  a banda correspondente a deformação angular fora do plano de O – H.

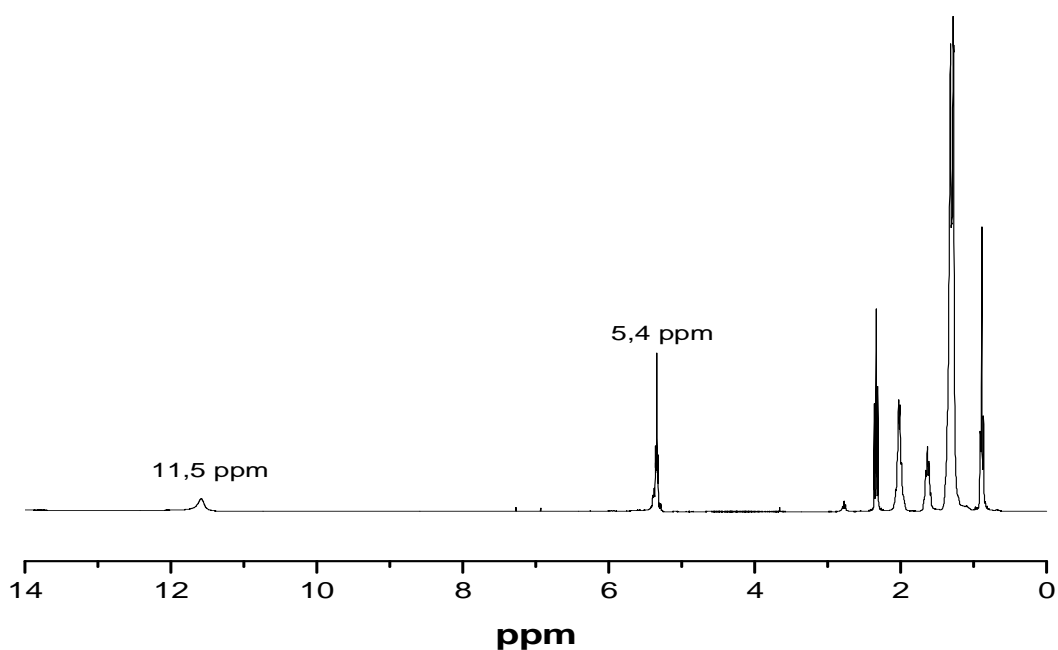


FIG. 5.2 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Ácido Oléico

Analisando a FIG. 5.2 podemos perceber um singlete amplo em 11,5 ppm característico de hidrogênio de carboxila. Além do singlete em 11,5 ppm há um duplete em 5,4 ppm, característico dos hidrogênios alcênicos, presentes nos 9 e 10 do ácido oléico.

Além da do RMN  $^1\text{H}$ , também foi realizado um RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra de ácido oléico, o qual é mostrado na FIG. 5.3.

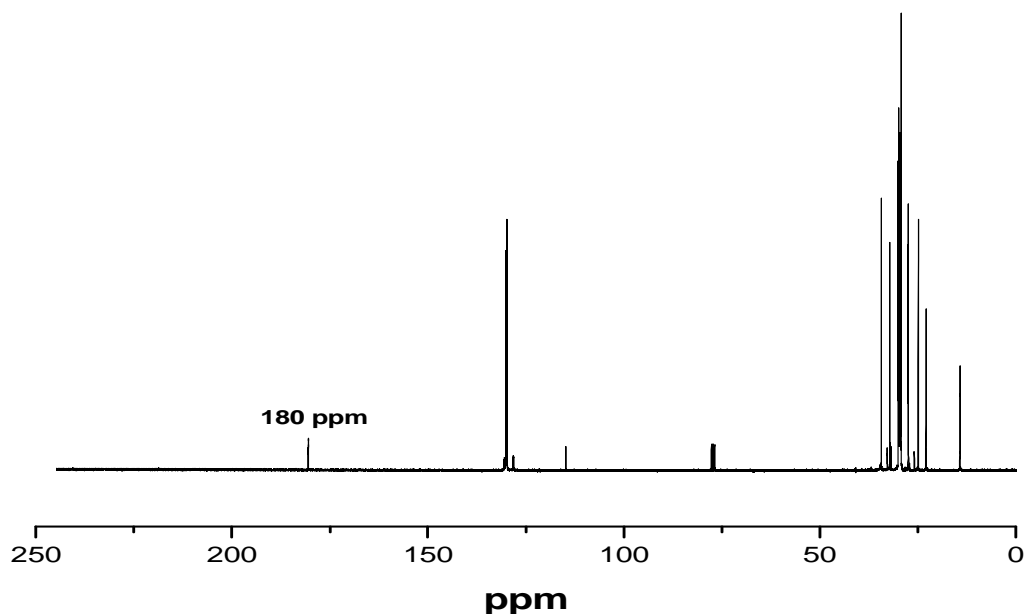


FIG. 5.3 – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Ácido Oléico

Analisando o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Ácido Oléico mostrado na FIG. 5.3, pode ser observado um sinal em 180 ppm, característico de ácido carboxílicos.

Após a realização dos testes, para confirmar a formação de ésteres (biodiesel), a espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a espectrometria de infravermelho foram empregadas na análise de algumas amostras obtidas nos testes de esterificação do ácido oléico.

Assim, as análises das amostras de biodiesel obtidas a partir do ácido oléico em reator autoclave empregando as condições de 2 h de reação, 120 °C, razão molar álcool / ácido oléico de 12:1 e 5% de AMBERLYST 35 WET são apresentadas abaixo, a título de exemplo.

No caso do biodiesel metílico, a caracterização é feita através do singleto que aparece em 3,6 – 3,7 ppm, referente aos hidrogênios da metila presente no éster, como mostrado na FIG. 5.4 para a amostra descrita acima.

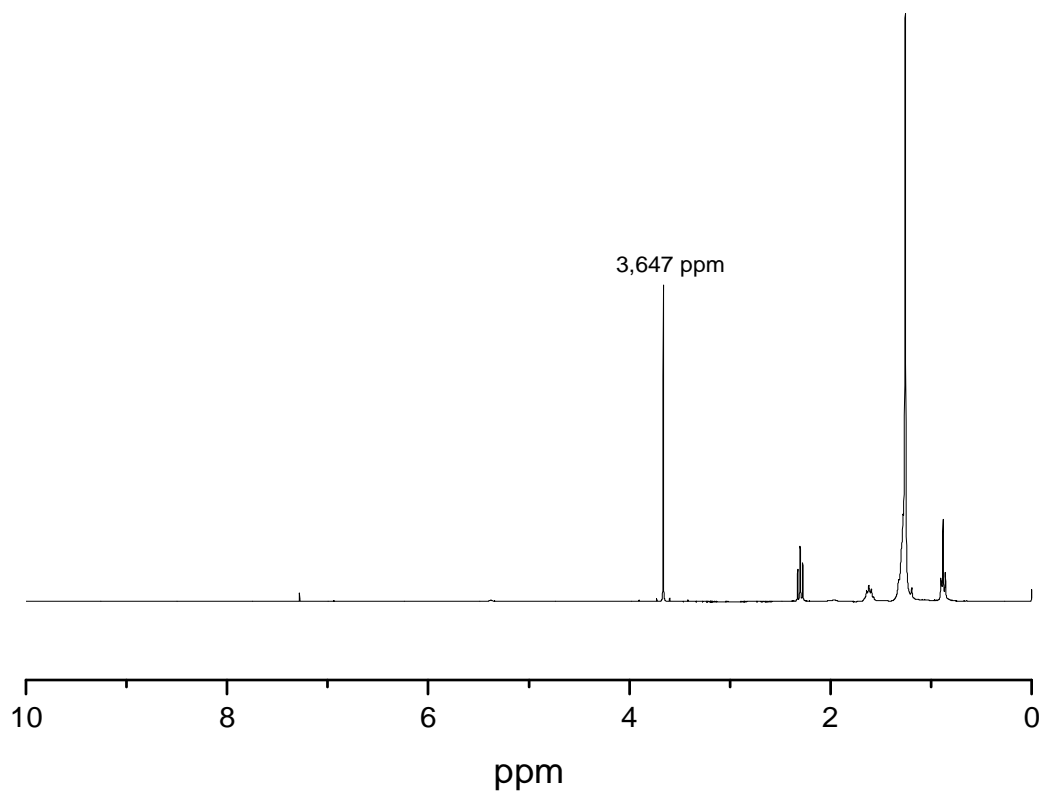


FIG. 5.4 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel metílico (condições: reator autoclave, 2h, 120 °C, 12:1 metanol / ácido oléico, 5% de AMBERLYST 35 WET).

Já o biodiesel etílico é caracterizado a partir do padrão etílico composto por um quadrupeto entre 4,0 – 4,2 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos ( $\text{CH}_2$ ) e do tripleto entre 2,2 – 2,4 ppm, referente aos hidrogênios metílicos ( $\text{CH}_3$ ) do grupamento etila presente no éster, como mostrado na FIG. 5.5 e na ampliação da FIG. 5.6.

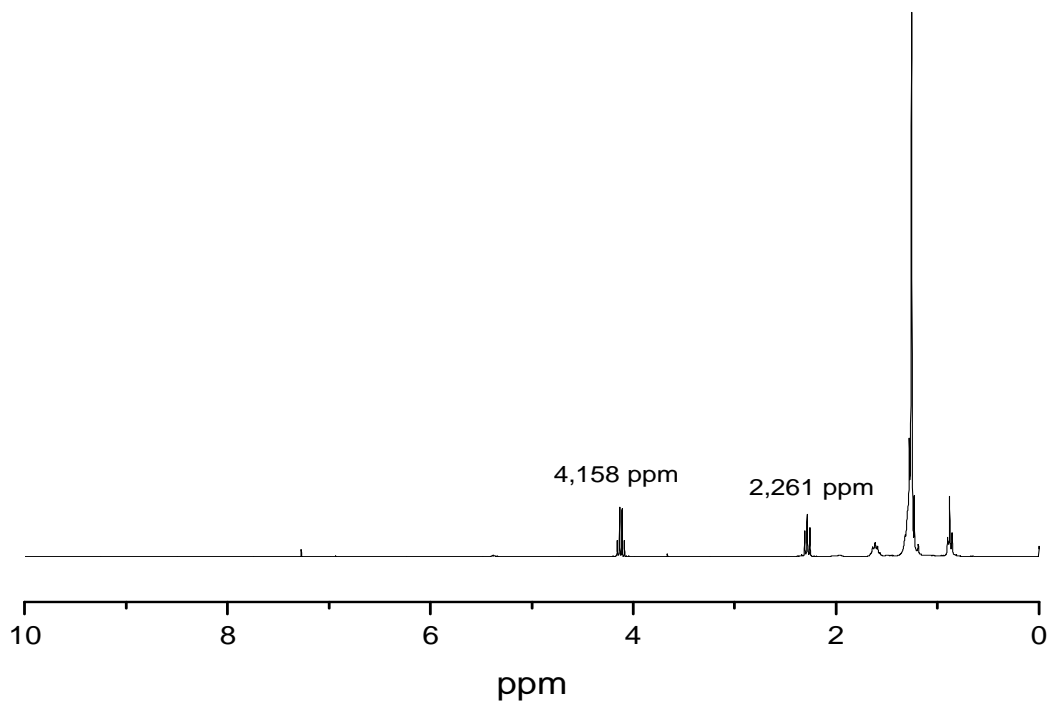


FIG. 5.5 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel etílico (condições: reator autoclave, 2h, 120 °C, 12:1 etanol / ácido oléico, 5% de AMBERLYST 35 WET).

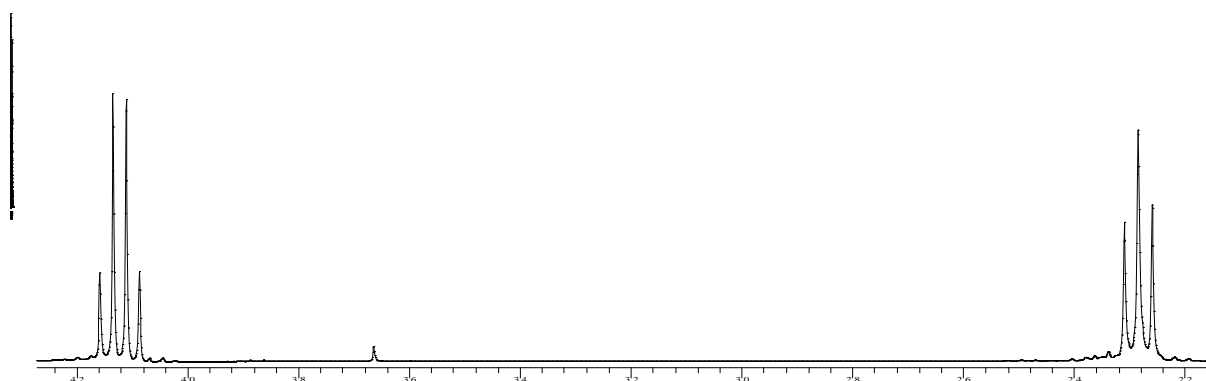


FIG. 5.6 – Ampliação do Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel etílico referente a região entre 2,2 – 4,2 ppm, correspondente ao quadrupeto e tripeto do grupo etila.



A FIG. 5.7 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de biodiesel etílico obtida com as condições detalhadas acima. O espectro é típico de um biodiesel (éster) etílico. Mais especificamente, observa-se um pico em torno de  $1741\text{ cm}^{-1}$  da carbonila do éster e um pico a  $1116\text{ cm}^{-1}$ , característico do radical etila do éster. Cabe ainda destacar a ausência de banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , região característica de carbonila de ácido graxo livre.

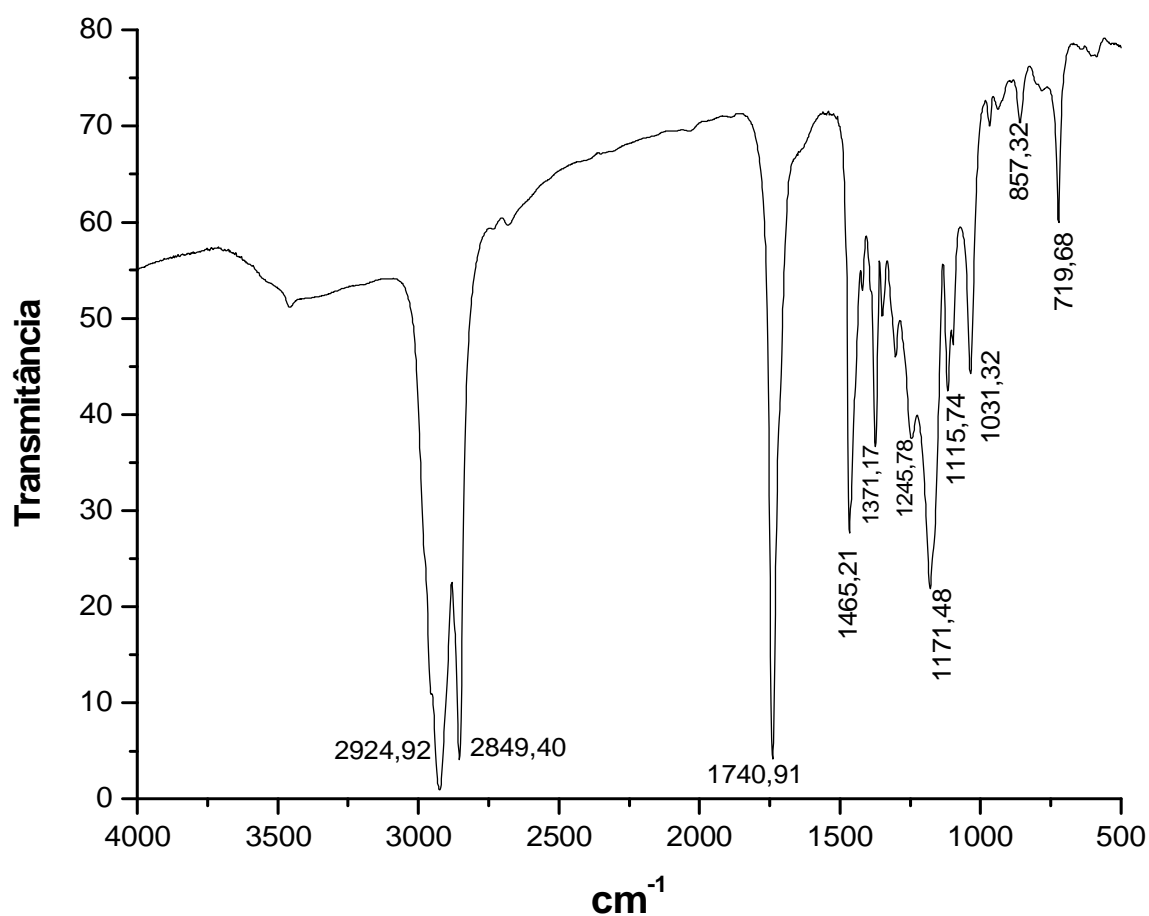


FIG 5.7 – Espectro de infravermelho de biodiesel etílico (condições: reator autoclave, 2h,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12:1 etanol / ácido oléico, 5% de AMBERLYST 35 WET).

### 5.1.1 INLUÊNCIA DA RAZÃO MOLARA ÁLCOOL / ÁCIDO OLÉICO:

As reações de esterificação são catalisadas por ácidos e se desenvolvem muito lentamente na ausência de catalisador. Contudo, alcançam o equilíbrio em poucas horas, quando, por exemplo, o ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico é adicionado à mistura reacional. Como a concentração de equilíbrio limita a quantidade máxima de éster produzido, o uso de excesso de um dos reagentes aumenta o rendimento em éster. No entanto, existe uma quantidade “ótima” de reagente a ser usada, acima da qual não mais se justifica a adição de álcool ou ácido graxo.

Os testes realizados mostraram que há um incremento na conversão do ácido a éster (biodiesel) quando a razão molar metanol / ácido oléico é aumentada de 6:1 para 8:1. Da mesma forma, quando a razão molar de álcool foi aumentada de 8:1 para 12:1, também ocorreu um aumento na conversão de ácido a biodiesel. Este comportamento foi observado tanto para o ácido sulfúrico como para as resinas Amberlyst,

A FIG. 5.8 mostra a variação da conversão do ácido oléico a biodiesel em função da razão molar metanol / ácido para as reações catalisadas pelo ácido sulfúrico e pelas resinas AMBERLYST 15, 35 e 36 WET.

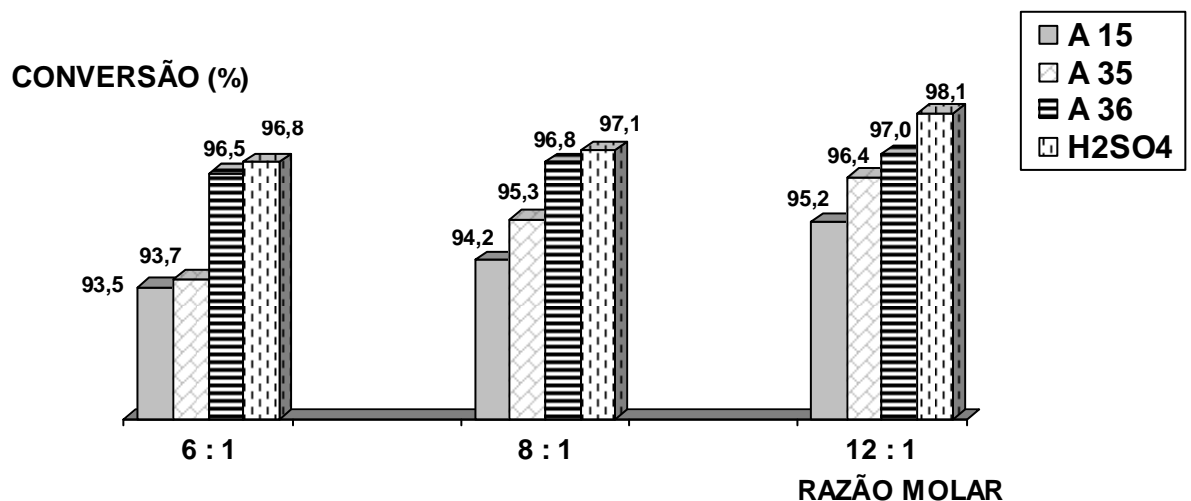


FIG. 5.8 – Conversão em função da razão molar metanol / ácido oléico, em reator autoclave, por 2h, a 120 °C, com 3% de catalisador.

Estes resultados podem ser explicados pelo deslocamento do equilíbrio da reação com o aumento da quantidade de metanol, levando ao aumento da conversão final. Para as condições testadas, o  $H_2SO_4$  foi o mais eficiente dos catalisadores. Observa-se ainda que com relação aos catalisadores heterogêneos, a eficiência das resinas é diretamente proporcional à acidez das mesmas (TAB 4.1), seguindo a ordem  $A36 > A35 > A15$ . Desta forma a resina A 36, por ser a mais ácida, foi a mais eficiente. Além disso, a semelhança do ácido sulfúrico, esta resina se mostrou menos sensível à variação da razão metanol / ácido oléico, fornecendo a alta conversão de 96,5% já com a razão molar mais baixa de 6:1.

#### 5.1.2 INLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR:

Analisando as características das resinas A15, A35 e A36, verifica-se que além da diferença na concentração de sítios ácidos por unidade de massa, há uma série de outras diferenças que poderiam interferir na conversão do ácido oléico. A TAB. 4.1 apresenta algumas características das resinas testadas.

As concentrações de catalisador testadas foram 3 e 5% em relação a massa de ácido oléico, tomando o ácido sulfúrico como referência. No caso das resinas, a quantidade adicionada foi calculada utilizando o número de eq / kg fornecido pelo fabricante, segundo a fórmula indicada na FIG. 4.4.

Os resultados referentes à conversão do ácido oléico em biodiesel dos testes realizados usando a razão molar 6:1 e a 120 °C são relacionadas na FIG. 5.9, para as três resinas e para o  $H_2SO_4$ .

Analisando as conversões obtidas nesse grupo de testes, observa-se que o aumento da quantidade de catalisador de 3 para 5 % fez com que a conversão das reações aumentasse para todos os catalisadores. Com 5 % de catalisador, o ácido sulfúrico continuou sendo o catalisador mais efetivo, enquanto que a resina A36 continuou sendo a resina mais ativa.

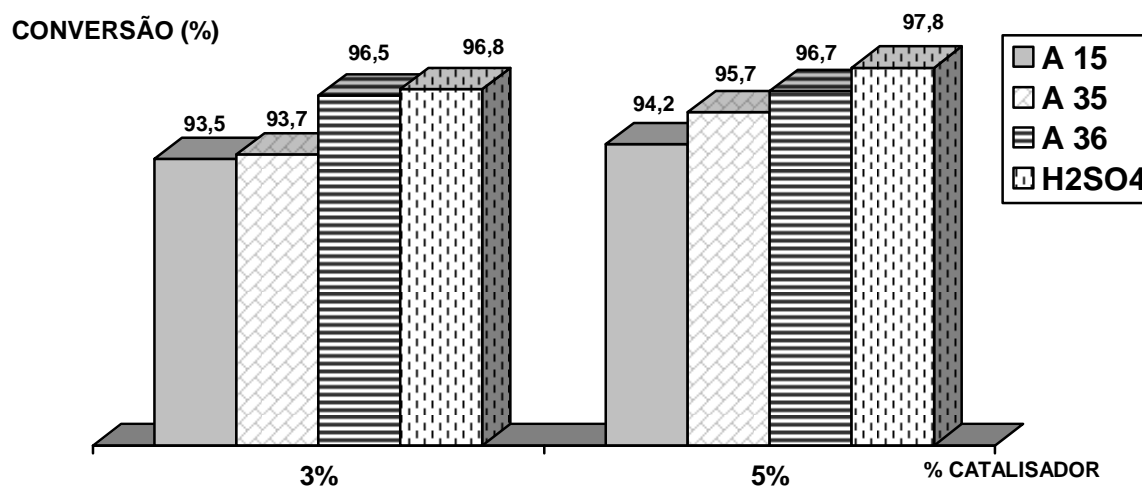


FIG. 5.9 – Conversão em função da concentração das resinas e do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em reator autoclave utilizando a razão molar metanol / ácido oléico de 6:1, 120 °C, 2 horas.

Da mesma forma que para a razão molar 6:1, para as outras razões molares testadas (de 8:1 e 12:1) o aumento na quantidade de catalisador de 3 para 5 % levou ao aumento na conversão do ácido oléico em biodiesel (TAB. 5.1 e 5.2). Novamente, o ácido sulfúrico e a resina A36 foram os catalisadores mais ativos.

Cabe lembrar que os catalisadores ácidos atuam promovendo a protonação do oxigênio da carbonila do ácido carboxílico, ativando o ataque nucleofílico por parte do álcool presente para formar o intermediário tetraédrico. A desprotonação deste complexo intermediário rende finalmente o éster, como pode ser observado na FIG. 5.10.

O aumento da quantidade de catalisador ácido aumenta o número de sítios ácidos presente na reação e eleva a quantidade de moléculas de ácido graxo que são protonadas, aumentando assim a conversão de ácido graxo ao éster correspondente. Observando a TAB. 4.1, podemos perceber que a quantidade de sítios ativos por unidade de massa aumenta da resina A15, para a resina A35 e desta para A36, o que justifica as maiores conversões alcançadas quando da utilização dessa última resina.

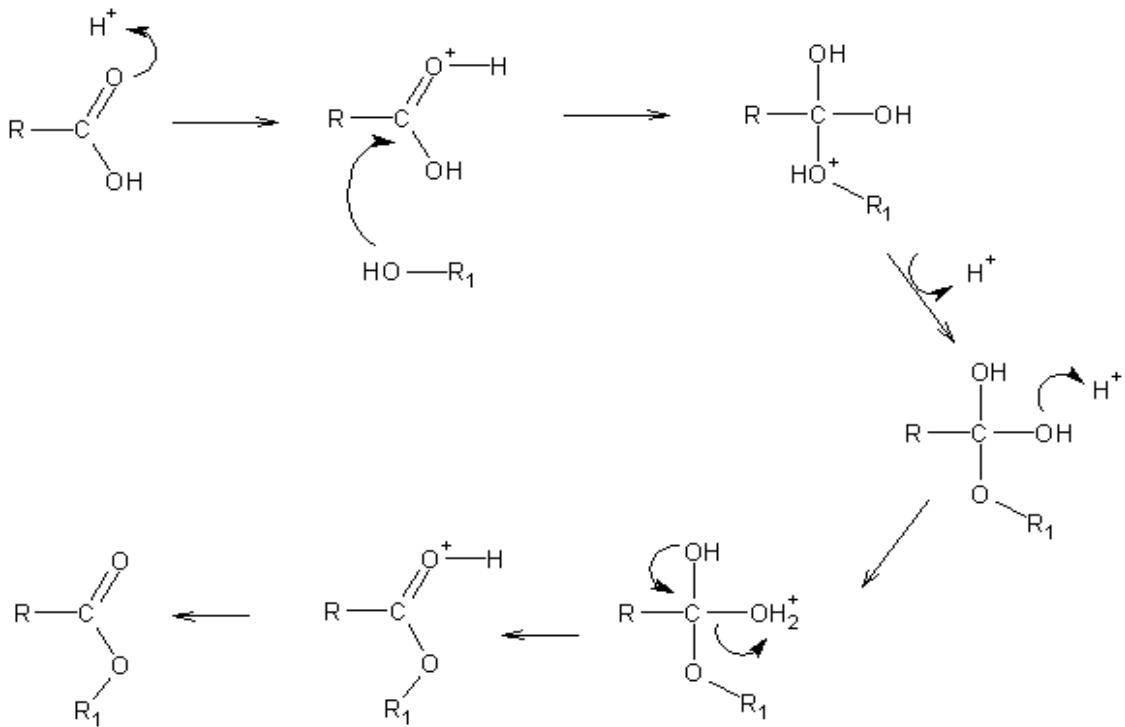


FIG 5.10 – Mecanismo de reação de esterificação.

### 5.1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Analisando a equação de Arrhenius ( $k = A.e^{-E_a / RT}$ ), podemos perceber que o aumento da temperatura aumenta o valor da constante cinética ( $k$ ), o que significa que um aumento na temperatura deva produzir um aumento na velocidade da reação, o que é usualmente observado. O por quê disso, está associado ao fato que em qualquer temperatura existe uma distribuição de energias cinéticas moleculares (Distribuição de Maxwell Boltzmann), e a temperaturas mais elevada, essa distribuição se desloca no sentido de haver um número maior de moléculas rápidas e menos lentas (ATKINS).

A equação de Arrhenius é muito útil, pois expressa a relação entre a constante de velocidade, a energia de ativação da molécula e constante cinética de uma reação. Quando a temperatura, o termo  $E_a / R.T$  decresce e portanto o valor do expoente  $-E_a / R.T$  aumenta, levando ao aumento no valor da constante cinética ( $k$ ), o que leva ao aumento da velocidade.

Com relação ao equilíbrio, verifica-se que para uma reação exotérmica, a formação de produtos é favorecida (aumento da conversão) pela diminuição da temperatura, já para as reações endotérmicas, a formação de produto é favorecida pelo aumento da temperatura. Devido à reação do ácido oléico com etanol ser endotérmica ( $\Delta H^\circ = + 31,2 \text{ kJ /mol}$ ) espera-se que a constante de equilíbrio aumente com o aumento da temperatura, isto é, ocorra o aumento da conversão. Para a reação de esterificação com metanol, a reação é ligeiramente exotérmica ( $\Delta H^\circ = - 2,12 \text{ kJ /mol}$ ), o qual faz com que esperemos uma pequena diminuição no valor da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, levando a uma pequena ou nenhuma diminuição na conversão do ácido oléico a biodiesel. Os valores de  $\Delta H^\circ$  para as reações metílica e etílica foram encontrados no National Institute of Standards and Technology (NIST, 2007).

Uma série de testes a  $140^\circ \text{ C}$  foi realizada para observar como o aumento da temperatura influencia o rendimento da reação de esterificação do ácido oléico com metanol. Para isso foram empregados 3% de das resinas A15, A35 e A36, e razões molares metanol / ácido oléico de 6:1, 8:1 e 12:1. O tempo reacional foi de 2 horas e os testes foram conduzidos em reator autoclave.

Os resultados indicam que a conversão aumenta com a temperatura para a resina A15 (FIG. 5.11). Da mesma forma que para as reações realizadas a  $120^\circ \text{ C}$ , a conversão a  $140^\circ \text{ C}$  aumentou com o aumento da razão molar metanol / ácido oléico. O mesmo comportamento pode ser observado para as reações realizadas com 5% de resina.

Esse incremento, no entanto, foi pouco significativo o que indica que, para as condições testadas, o equilíbrio deve ser atingido com menos de 2 horas de reação. Esse fato é corroborado quando se observa os resultados obtidos com 5% de resina. Apesar do aumento da quantidade de catalisador (aumento do número de sítios ácidos ativos), praticamente não houve diferenças nos resultados referentes à conversão de biodiesel metílico entre as duas temperaturas (TAB. 5.2).

### CONVERSÃO (%)

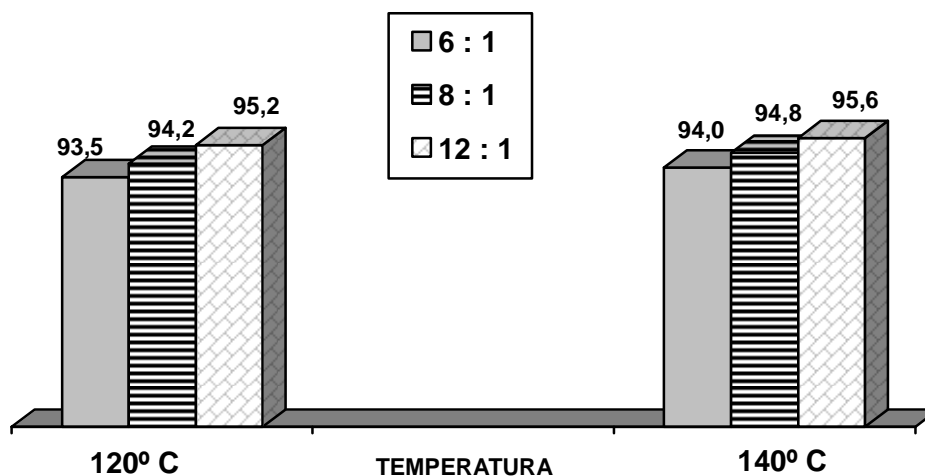


FIG. 5.11 – Conversões (%) obtidas com 3% de A 15 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, usando metanol.

Com relação aos testes realizados com as resinas A35 e A36, a análise dos resultados apresentados nas FIG. 5.12 e 5.13, respectivamente, indica que o aumento da temperatura levou a uma ligeira redução das conversões. Este fato está provavelmente ligado à maior acidez destas duas resinas e pode estar ocorrendo pelo aumento da taxa da reação reversa (reação de hidrólise do oleato de metila), aumentando a concentração de ácido oléico e reduzindo a conversão.

Assim, dentro das condições reacionais estudadas, podemos considerar que a temperatura de 120 °C é suficiente para se obter elevadas conversões. Cabe lembrar que, de acordo com o fabricante, a temperatura limite de utilização para estas resinas é da ordem de 140 °C e que seu uso em condições próximas a este limite reduz a vida útil das mesmas.

CONVERSÃO (%)

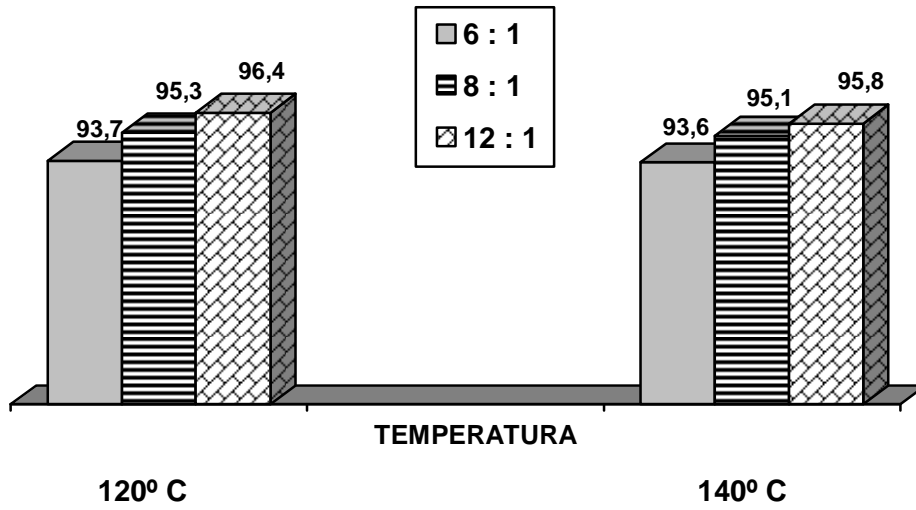


FIG. 5.12 – Conversões (%) obtidas com 3% de A 35 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave.

CONVERSÃO (%)

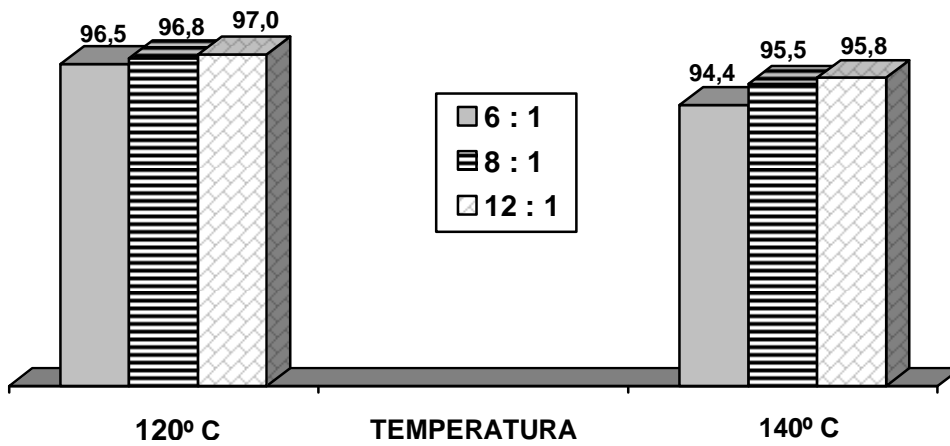


FIG. 5.13 – Conversões (%) obtidas com 3% de A 36 a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave.



#### 5.1.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL:

Os álcoois testados foram metanol e etanol, pois álcoois de cadeia curta são mais efetivos na reação de esterificação e estes são os únicos materiais considerados economicamente viáveis.

Foi realizada uma nova série de testes com etanol sob as mesmas condições reacionais testadas com metanol, isto é reator autoclave, tempo de reação de 2 horas, temperatura de 120 e 140° C, 3 e 5% das resinas A15, A35 e A36 e razão molar etanol / ácido oléico de 6:1, 8:1 e 12:1.

As FIG. 5.14 e 5.15 relacionam a conversão das reações realizadas com 3 e 5% de catalisador, respectivamente, a 120°C com metanol e etanol por duas horas em reator autoclave, para uma razão molar álcool / ácido oléico de 6 : 1.

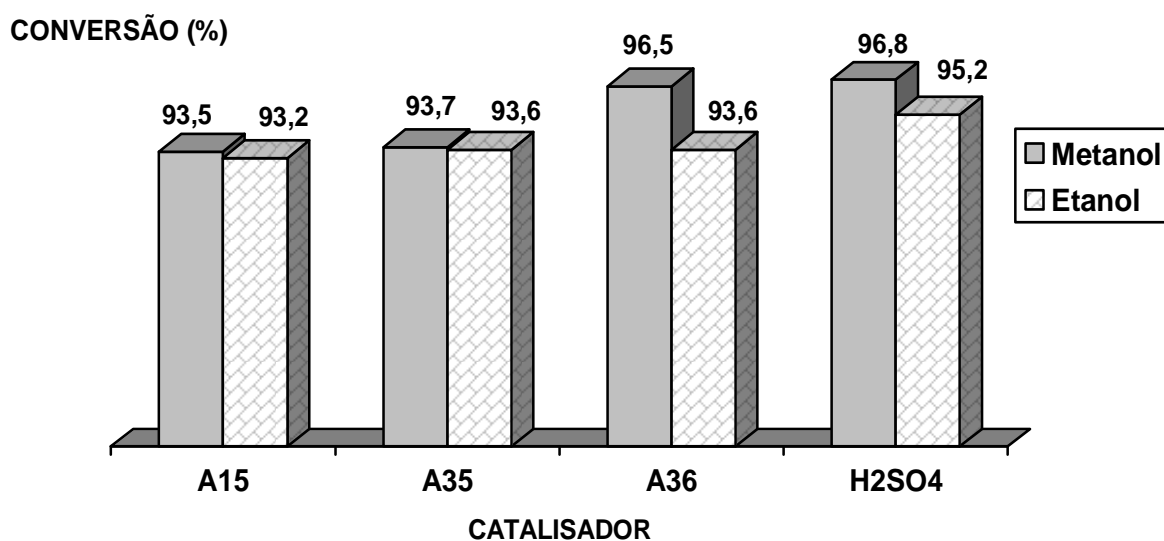


FIG. 5.14 – Conversões (%) obtidas com 3% de catalisador, a 120 °C, por duas horas em reator autoclave, usando metanol e etanol, com razão molar de 6:1.

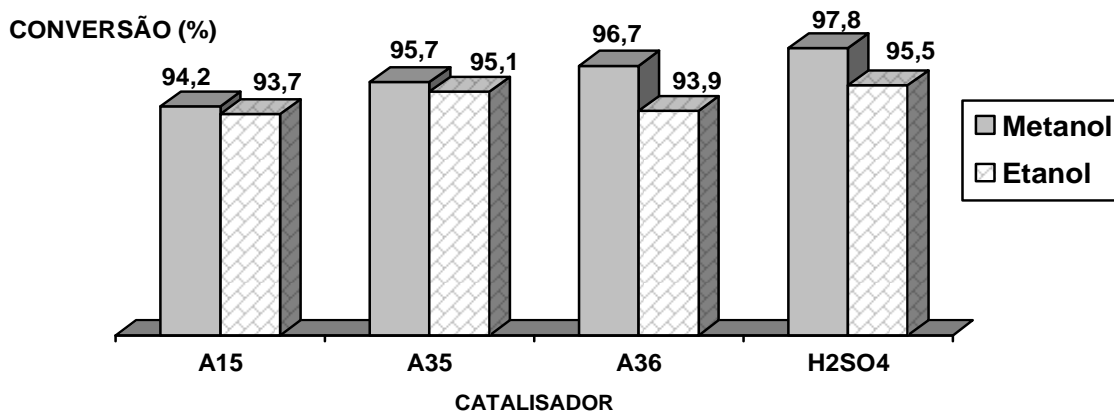


FIG. 5.15 – Conversões (%) obtidas com 5% de catalisador, a 120° C, por duas horas em reator autoclave, usando metanol e etanol, com razão molar de 6:1.

De uma maneira geral, as reações com metanol apresentaram resultados ligeiramente superiores quando comparadas com as reações com etanol. Este fato pode estar associado à maior presença de água no etanol, o que prejudica a ação catalítica das resinas e limita a conversão de equilíbrio (pois a água é um produto da reação).

Analogamente ao que foi observado para as reações realizadas com metanol, os resultados indicam que a conversão de ácido oléico a biodiesel aumenta com o aumento da razão molar etanol / ácido oléico. A FIG. 5.16 relaciona as conversões obtidas para as reações etílicas realizadas com 3% de catalisador em reator autoclave a 120° C, variando a razão molar etanol / ácido oléico.

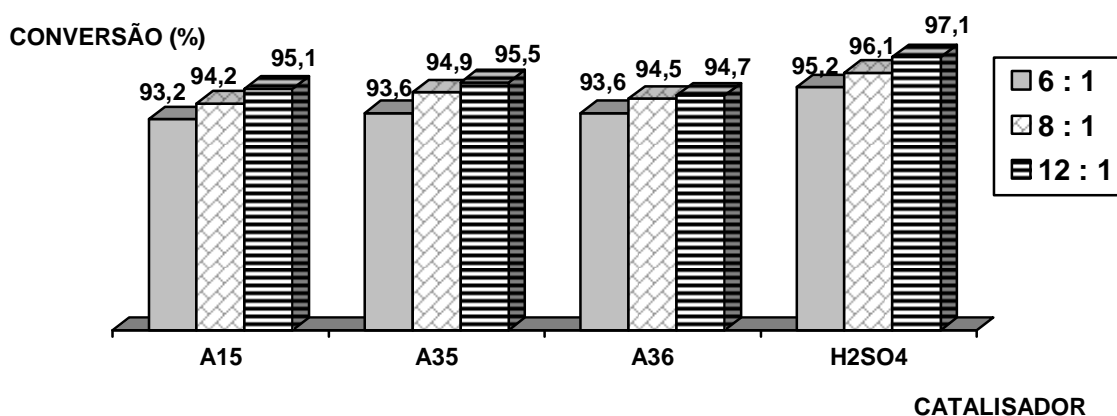


FIG. 5.16 – Conversões (%) obtidas com 3% de catalisador a 120° C, por duas horas em reator autoclave em função da razão molar etanol / oléico.

Com relação ao comportamento da reação de esterificação etílica frente à elevação da temperatura, foi realizada uma segunda série de testes a 140 °C, mantendo-se as outras condições reacionais empregadas (razão molar, tipo de catalisador, quantidade de catalisador e tempo de reação). A FIG. 5.17 mostra os resultados obtidos para a conversão das reações realizadas a 120° C e 140° C, com duas horas, em reator autoclave, usando 3 % das resinas A15, A35 e A36, para uma razão molar etanol / ácido oléico de 6:1. Já a FIG. 5.18 mostra os resultados obtidos para as mesmas condições, mas com 5% de resina.

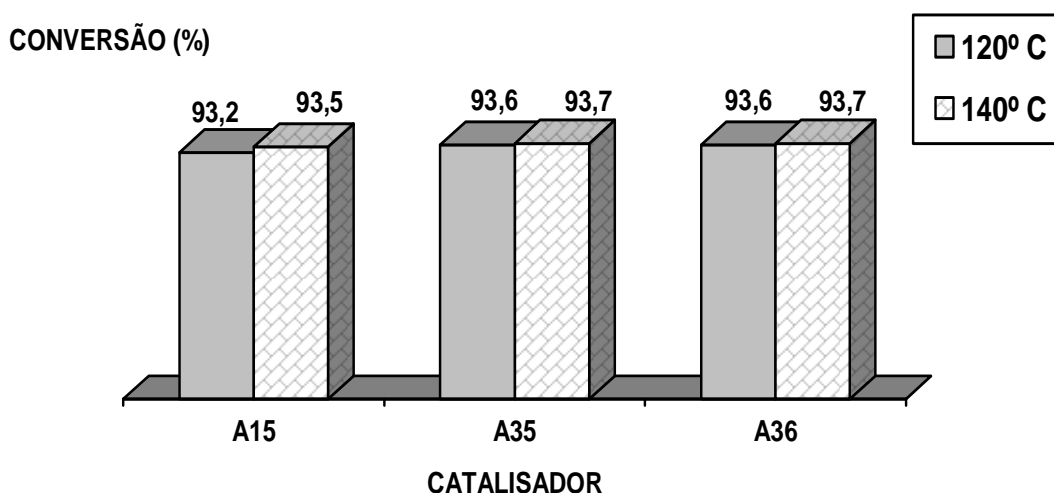


FIG. 5.17 – Conversões (%) obtidas com 3% de resinas Amberlyst a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, sob razão molar etanol / ácido de 6:1.

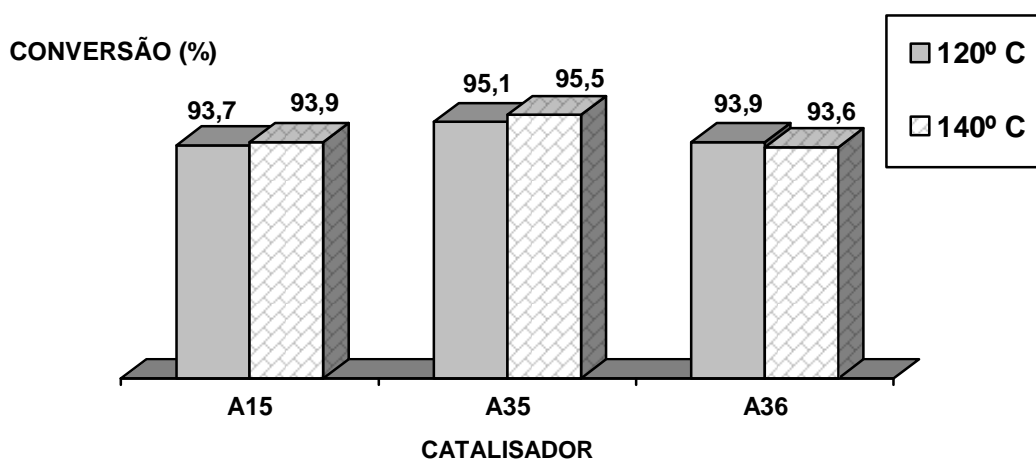


FIG. 5.18 – Conversões (%) obtidas com 5% de resinas Amberlyst a 120 e 140° C, por duas horas em reator autoclave, sob razão molar etanol / ácido de 6:1.

Analisando as figuras, percebe-se que os valores de conversão praticamente não se alteraram, fato este semelhante ao observado para o metanol, onde a elevação da temperatura de 120° C para 140° C não se mostrou muito eficaz no aumento da conversão do ácido oléico a biodiesel (FIG. 5.11, 5.12 e 5.13). Com isso, podemos considerar que, para as condições testadas, o aumento de temperatura de 120° C para 140° C não traz nenhum benefício para o processo.

## 5.2 TESTES REALIZADOS COM RESÍDUO DE CAIXA DE GORDURA

### 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAIXA DE GORDURA:

Uma amostra de resíduo coletada na caixa de gordura do IME foi utilizada nos testes. A amostra se apresentava com coloração marrom escura e um odor desagradável bastante intenso. Insetos, pequenos pedaços de papel e pequenos pedaços de materiais plásticos contaminavam a amostra.

Um dos principais problemas quando se trabalha com resíduos é a heterogeneidade das amostras. Neste estudo não foi diferente. Os rendimentos nas primeiras etapas de filtração e de secagem apresentaram variações consideráveis entre testes.

A TAB. 5.4 apresenta os resultados obtidos para quatro testes realizados a partir da amostra de material de caixa de gordura.

TAB 5.4 – Rendimentos das etapas de filtração e secagem do tratamento realizado com o resíduo de caixa de gordura.

	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2*</b>	<b>Teste 3</b>	<b>Teste 4*</b>
Peso inicial, g	309,6	309,8	303,1	300,3
Perda filtração, g	59,7	18,8	79,4	68,6
Perda secagem, g	81,7	81,7	19,6	48,8
Peso final, g	168,2	209,3	204,1	182,9
Perda total, %	45	32	33	39

\* Foi realizada, posteriormente, a etapa de extração com hexano.

Os valores de índice de acidez (IA) e índice de saponificação (IS) das amostras foram determinados após as etapas de filtração e secagem. Os valores foram, em média, de 167 mg de KOH / g de amostra para o IA e de 177 mg de KOH / g de amostra para o IS. Estes números indicam que as amostras contêm altos teores de ácidos graxos livres (e pouco ou quase nenhum triglicerídeo) e que praticamente todo o material é passível de transformação em biodiesel.

Na etapa seguinte de extração com solvente (hexano) do material gorduroso filtrado e seco, os testes apresentaram uma perda média adicional de aproximadamente 10 % de material.

Assim, as etapas de purificação do material de caixa de gordura (com e sem extração com hexano) para produção de biodiesel apresentaram perdas totais oscilando entre 45 e 49 %.

A recuperação do hexano oscilou entre 80 e 90 %, referente aos materiais dos testes 2 e 4, respectivamente. As perdas ocorrem principalmente por vazamentos de vapores de hexano pelas juntas da unidade de destilação usada para a recuperação do solvente. Uma pequena perda adicional pode ser associada à aderência de material nas paredes dos recipientes utilizados. Cabe salientar que em operações industriais a unidade é construída em aço e a eficiência de recuperação do solvente é mais elevada, normalmente acima de 95%, em função da minimização de perdas por vazamento em juntas ou conexões

As FIG. 5.19 e 5.20 apresentam os espectros de infravermelho das amostras de gordura do material purificado de caixa de gordura com e sem da extração com hexano, respectivamente. Os espectros são muito semelhantes, indicando que o processo de extração com solvente não altera a natureza da amostras.

Observa-se a banda de deformação axial C = O, em torno de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , região característica de carbonila de ácidos graxos livres. Outra banda observada e característica de ácidos carboxílicos é a banda de deformações axiais de O – H, larga, entre  $3300\text{ e }2500\text{ cm}^{-1}$ . Além das bandas citadas anteriormente, verifica-se a presença de duas bandas provenientes da deformação axial C – O e da deformação angular O – H, que aparecem no espectro nas regiões de  $1320 - 1210\text{ cm}^{-1}$  e de  $1440 - 1395\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Por fim, pode ser percebida a existência de uma banda em torno de  $923\text{ cm}^{-1}$ , proveniente da deformação angular fora do plano do grupo O – H.

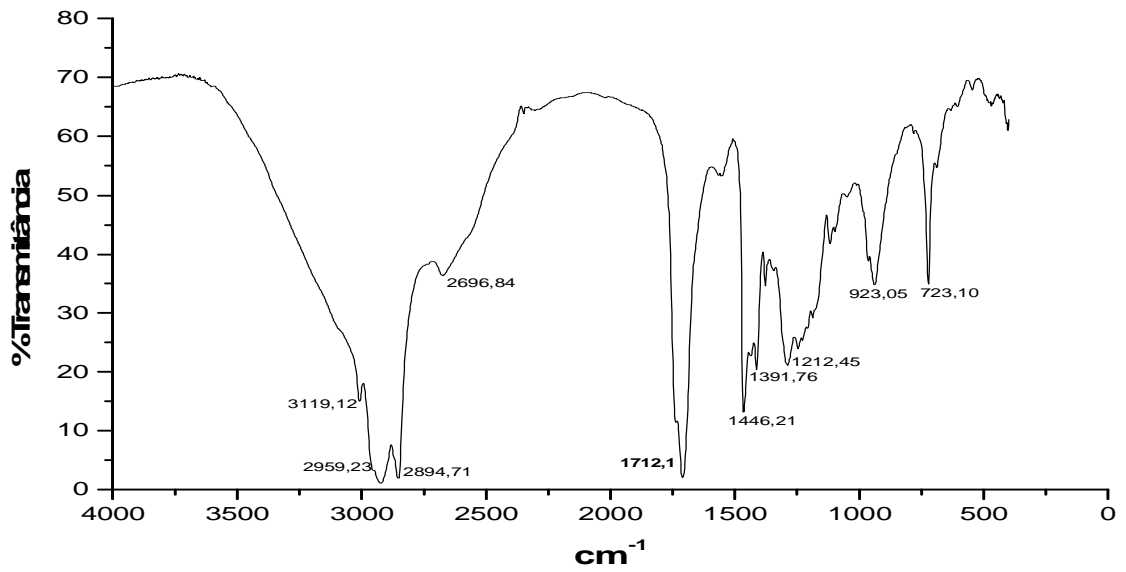


FIG 5.19 – Espectro infravermelho de gordura obtida de material de caixa de gordura com extração com hexano.

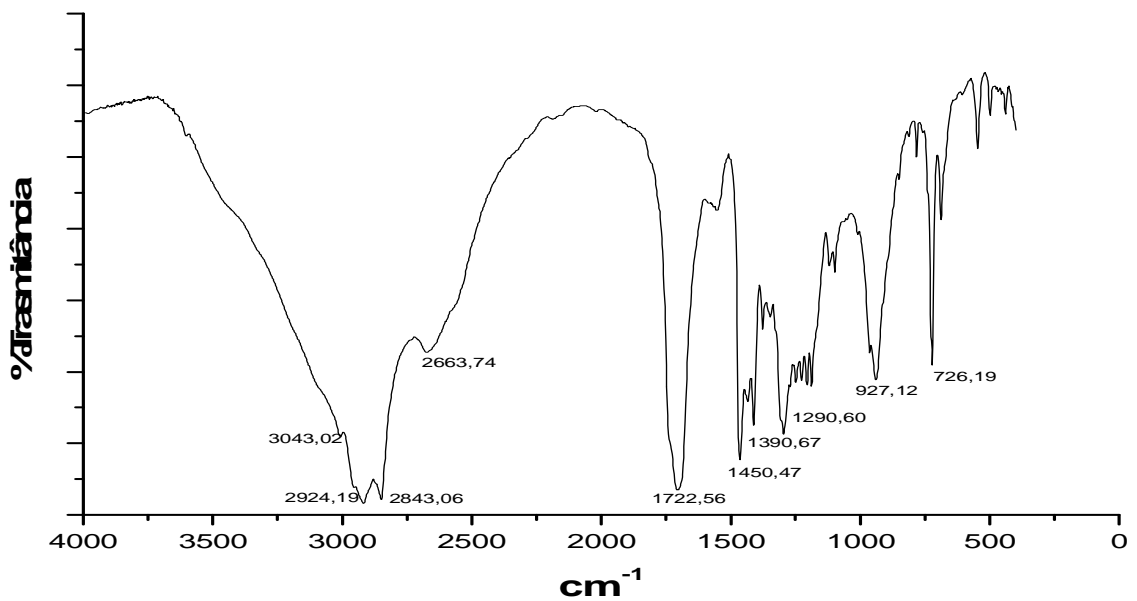


FIG 5.20 – Espectro infravermelho de gordura obtida de material de caixa de gordura sem extração com hexano.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras obtidas com e sem extração com hexano são apresentados nas FIG. 5.21 e 5.22, respectivamente. Os espectros são muito semelhantes e mostram a inexistência de sinais de triglicerídeos na região entre 4,0 e 4,4 ppm, o que confirma que os materiais recuperados da caixa de gordura não apresentam mais triglicerídeos em sua composição. Outro aspecto importante a ser observado é a existência de um multiplete em torno de 5 ppm, que é característico de hidrogênios de carbonos insaturados, presentes em óleos insaturados como o óleo de soja, muito usado no Brasil e certamente base da amostra utilizada.

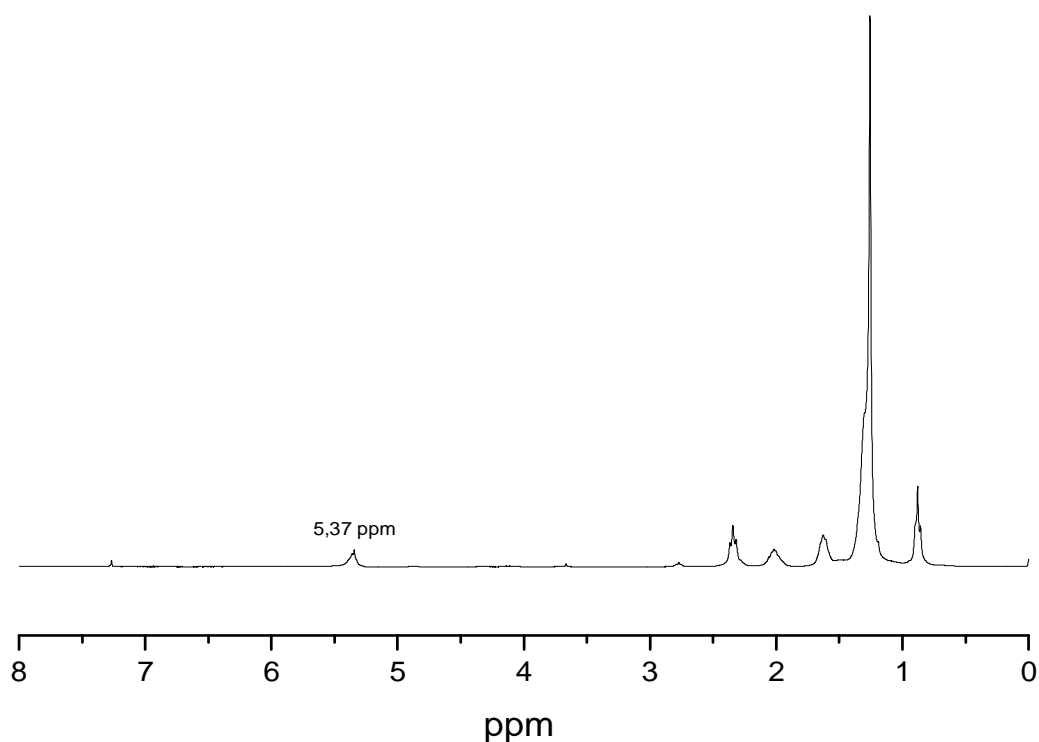


FIG 5.21 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da gordura obtida de material de caixa de gordura com extração com hexano.

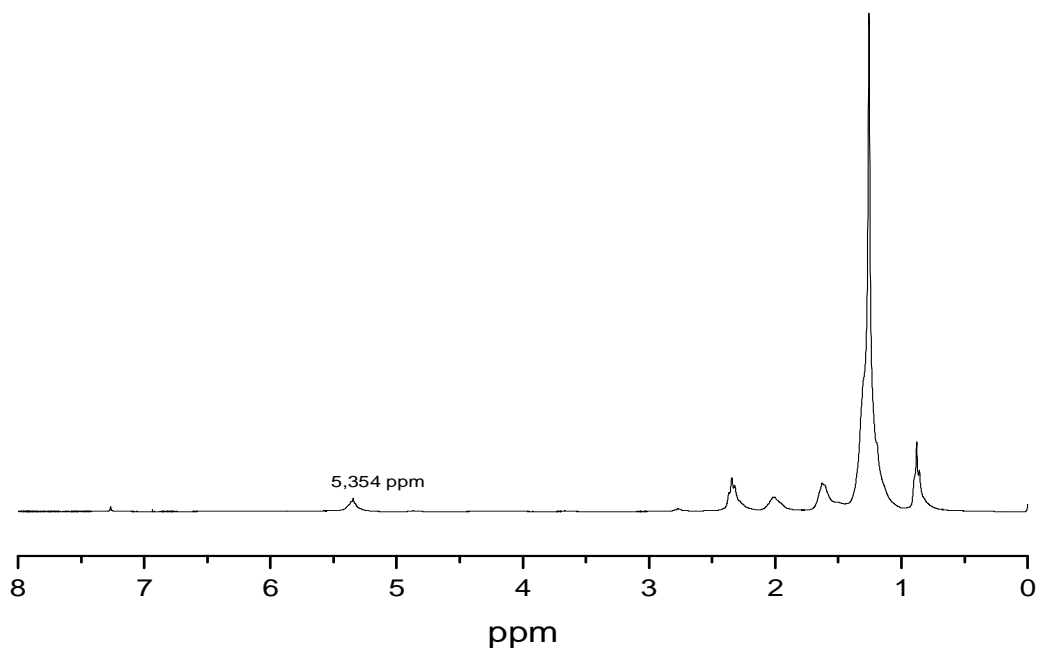


FIG 5.22 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da gordura obtida de material de caixa de gordura sem extração com hexano.

A espectrometria de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi empregada com o objetivo de corroborar a caracterização de ácidos graxos presentes na amostra da caixa de gordura. Os espectros das amostras obtidas com e sem extração com hexano estão apresentados nas FIG. 5.23 e 5.24, respectivamente. Para ambas as amostras, observa-se um pico de baixa intensidade em 180 ppm, característico do grupo carboníla de ácidos carboxílicos.



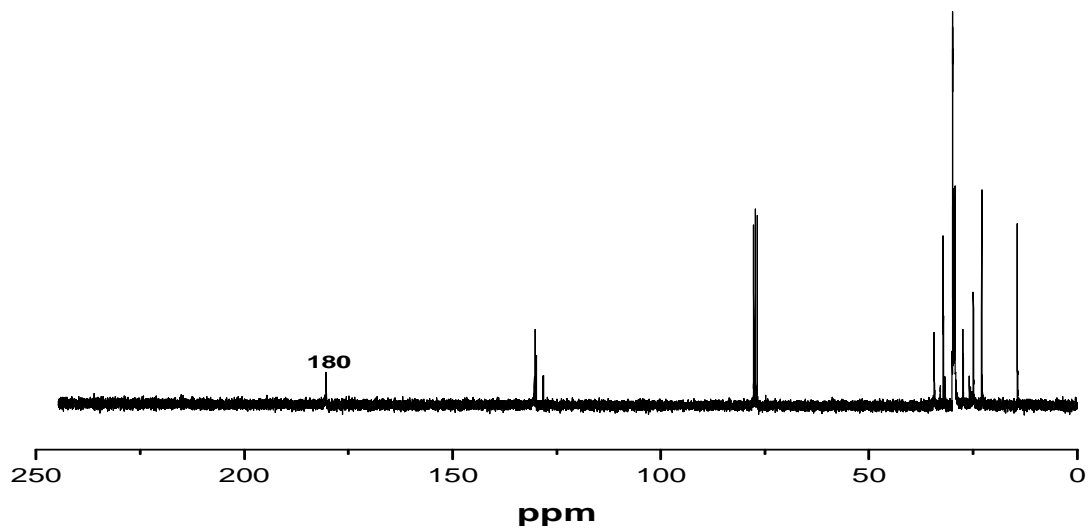


FIG 5.23 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de gordura obtida de material de caixa de gordura, com extração com hexano.

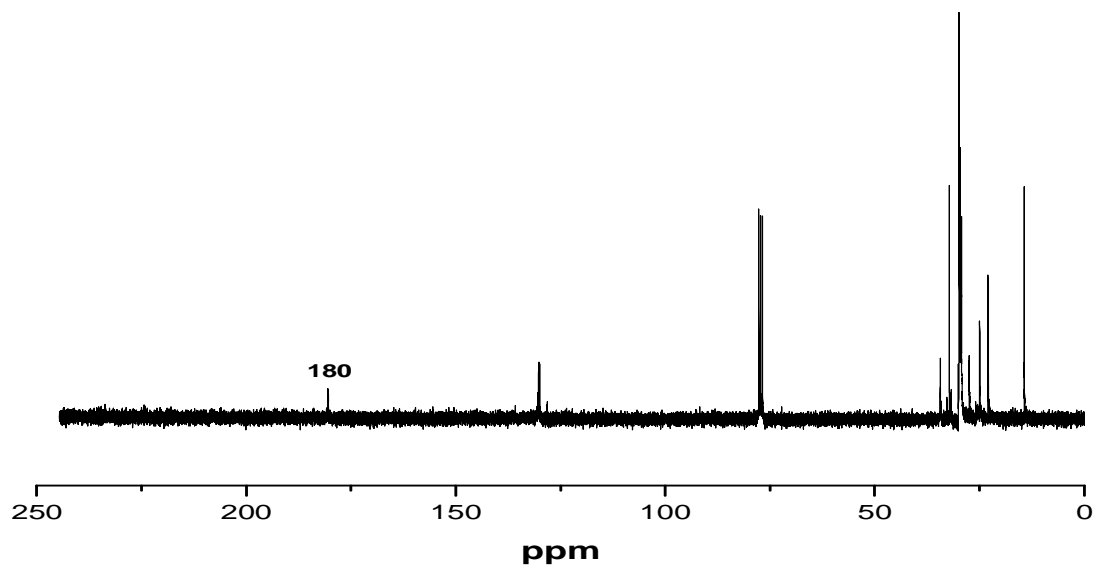


FIG 5.24 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de gordura obtida de material de caixa de gordura, sem extração com hexano.

Com o intuito de determinar com mais exatidão a composição do material recuperado da caixa de gordura, foi realizada uma análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Devido aos altos pontos de ebulição dos ácidos graxos, a amostra de gordura empregada na análise, obtida a partir de tratamento sem hexano, foi previamente esterificada com metanol. A FIG. 5.25 mostra o cromatograma obtido a partir do produto esterificado.

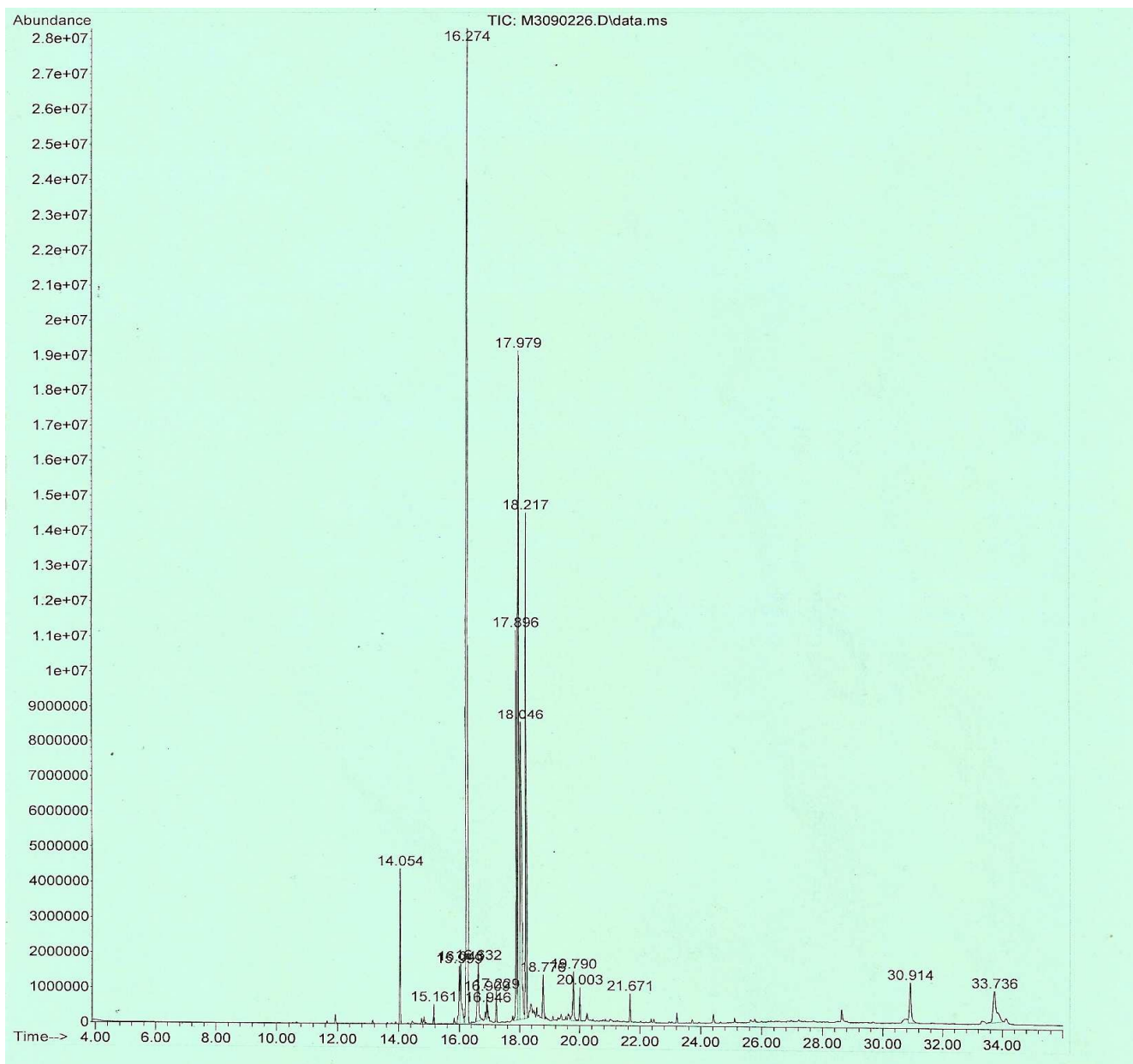


FIG 5.25 – Cromatograma da gordura esteficada com metanol (metanol / gordura 30:1, 120° C, por 2 horas em reator autoclave).

A TAB. 5.5 apresenta a composição obtida pela análise de CG / espectrometria de massas. Primeiramente, observa-se que 88,11 % da amostra injetada corresponde a material esterificável, derivados dos ácidos graxos existentes na gordura, sendo o restante constituído de uma mistura de hidrocarbonetos como, por exemplo, 2-butil-1-deceno, 5-propil-decano, pentadecano e heptadecano.

Dentre os principais ésteres obtidos temos 34,38 % de hexadecanoato de metila (palmitato de metila), 28,84 % de 9-octadecenoato de metila (oleato de metila), 10,14 % de octadecanoato de metila (estearato de metila) e 9,77 % de 9, 12 - octadecadienoato de metila (linoleato de metila).

Além dos ésteres identificados, a análise da cromatografia apresentou ainda 2,14% de ácido hexadecanóico (palmítico) e 2,84% de ácido 9 (Z)-octadecenóico (oléico), como ácidos ainda presentes na amostra.

TAB. 5.5 – Resultado da análise de CG/MS - composição da amostra recuperada da caixa de gordura.

<b>Tempo de Retenção (min)</b>	<b>Área (%)</b>	<b>Produto identificado</b>	<b>Ácido Graxo correspondente</b>
16.27	34,38	Palmitato de metila	Ácido Palmítico
17,97	28,84	Oleato de metila	Ácido Oléico
18,21	10,14	Estearato de metila	Ácido Estearico
17,89	9,77	Linoleato de metila	Ácido Linoléico
18,04	2,84	Ácido Oléico	Ácido 9 (Z)-octadecenóico
14,05	2,14	Ácido Palmítico	Ácido Hexadecanóico

## 5.2.2 TESTES DE ESTERIFICAÇÃO COM GORDURA DE CAIXA DE GORDURA

Com o objetivo de estudar a melhor condição para a produção de biodiesel a partir da gordura oriunda do resíduo da caixa de gordura, foi realizada uma série de testes utilizando esse tipo de material de partida. Os ensaios foram conduzidos empregando metanol e etanol como álcoois.

A fim de estudar a influência do tipo de catalisador na conversão dos ácidos graxos da gordura a biodiesel foram empregadas às resinas Amberlyst A15, A35 e A36 (catálise heterogênea), além dos ácidos sulfúrico e PTSA (catálise homogênea).

A eficiência da reação foi acompanhada pelo índice de acidez final do biodiesel gerado e pela conversão calculada a partir deste índice.

#### 5.2.2.1 TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO E ÁCIDO P-TOLUENO:

Inicialmente foi realizada uma série de testes com a gordura recuperada da caixa de gordura usando os catalisadores homogêneos ácido sulfúrico e ácido p-toluenosulfúrico (PTSA). O objetivo destes testes foi verificar o comportamento das reações de esterificação deste tipo de matéria-prima frente a um catalisador homogêneo fortemente ácido.

Os testes foram conduzidos em reator autoclave e reator de vidro, sendo empregados metanol e etanol como reagentes nas razões molares álcool / gordura de 6:1, 8:1 e 12:1.

Os testes realizados em reator autoclave foram conduzidos a 120 °C, tanto para o metanol, quanto para o etanol. Já nos realizados em reator de vidro, empregou-se as respectivas temperaturas de ebulição dos alcoóis; 64,5° C para o metanol e 78,3° C para o etanol.

Além da influência da temperatura e da razão molar álcool / gordura, como a experiência adquirida ao longo do trabalho mostrou que a quantidade de catalisador empregada também interfere nos resultados de conversão dos ácidos graxos a biodiesel, foram realizados testes variando a quantidade de catalisador em 3 e 5 %, referente à massa de gordura.

#### ► INFLUÊNCIA DO TIPO DE REATOR:

Inicialmente foram realizados alguns testes em reator de vidro, visando comparar os resultados com os resultados obtidos em testes realizados em reator autoclave, de maneira a definir qual seria o tipo de reator mais apropriado.

As FIG. 5.26 e 5.27 mostram os resultados obtidos para a conversão da

gordura recuperada de caixa de gordura a biodiesel metílico e etílico, para as reações realizadas em reator de vidro e reator autoclave, respectivamente. Estes testes foram realizados empregando 3% de PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A razão molar álcool / gordura utilizada foi de 6:1 e o tempo de reação de duas horas. As temperaturas empregadas no reator de vidro foram de 70 °C para o metanol e 80 °C para o etanol. Já no reator autoclave, a temperatura empregada foi de 120° C.

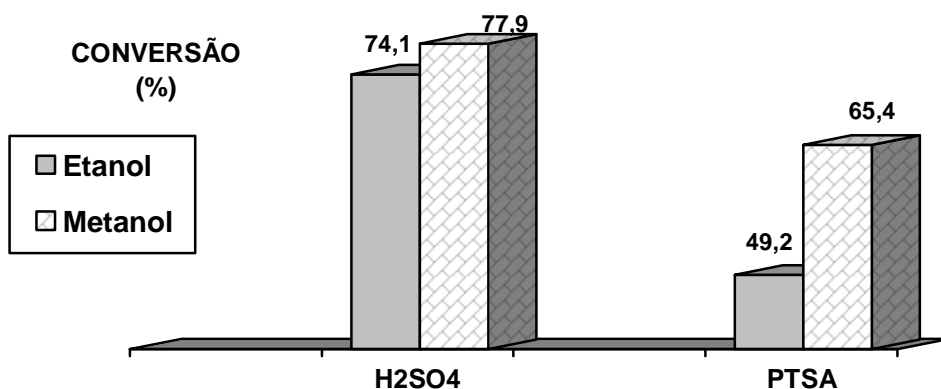


FIG. 5.26 – Conversão dos testes realizados com 3% de PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em reator de reator de vidro, com resíduo de caixa de gordura e etanol e metanol, para uma razão molar álcool / gordura de 6:1.

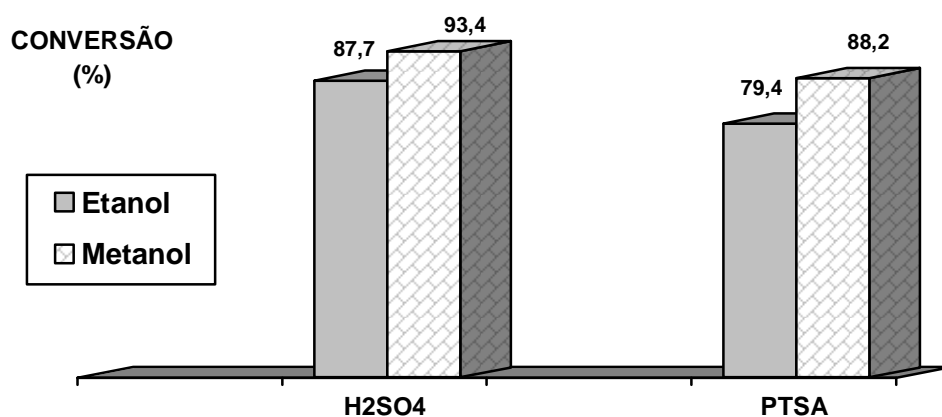


FIG. 5.27 – Conversão dos testes realizados com 3% de PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em reator de reator autoclave, com resíduo de caixa de gordura e etanol e metanol, para uma razão molar álcool / gordura de 6:1.

Comparando as conversões obtidas para o reator autoclave e o reator de vidro, observa-se que as reações realizadas em reator autoclave conduzem a uma conversão maior. Esse fato já era esperado e pode ser explicado pela temperatura de reação mais elevada empregada no reator autoclave (120° C). Infelizmente, o uso de reator a pressão atmosférico (como o reator de vidro acoplado a um condensador) não parece ser uma opção prática, com a reação se processando muito lentamente a baixas temperaturas. O ácido sulfúrico forneceu conversões mais elevadas para os dois casos, o que pode ser explicado por este ser um ácido mais forte que o PTSA.

Chama a atenção, a elevada conversão de 93,4% obtida com metanol e ácido sulfúrico no reator autoclave. Este valor, junto com o elevado índice de saponificação da gordura recuperada, indica um grande potencial de utilização para este processo.

#### ► INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL / GORDURA DE CAIXA DE GORDURA:

Do ponto de vista termodinâmico, o excesso de um dos reagentes tende a deslocar o equilíbrio da reação para os produtos, isto é, esperar-se-ia um aumento na conversão com o aumento do excesso de álcool (SRIVASTAVA, 2003). Se nas condições empregadas, o equilíbrio da reação já estiver muito deslocado, um aumento deste excesso não induziria a grandes variações na conversão.

Do ponto de vista cinético, o aumento da concentração de álcool poderia aumentar a taxa da reação se a cinética dependesse da concentração deste reagente. No entanto, se a reação for de ordem zero em relação a esse reagente, o que seria uma hipótese razoável (ARANDA, 2008; LOTERO, 2005; KUSDIANA, 2001), um maior aumento da concentração de álcool não influenciaria a taxa de reação, podendo inclusive, por um efeito de diluição dos ácidos graxos, provocar uma queda na conversão.

É importante ressaltar que apesar de tais efeitos termodinâmicos e cinéticos serem passíveis de ocorrer, os autores supracitados não evidenciaram uma queda

da conversão da reação com o aumento da razão molar álcool / ácido.

Assim, foi realizada uma série de testes em reator autoclave, variando a razão molar metanol / gordura em 6:1, 8:1 e 12:1. A temperatura foi mantida em 120° C. Foram usados 3% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PTSA e o tempo reacional mantido em duas horas.

Os resultados apresentados na FIG. 5.28 indicam um aumento na conversão com o aumento da razão molar metanol / gordura, tanto para as reações que empregaram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quanto para as reações com PTSA.

Em todos os testes o ácido sulfúrico forneceu conversões mais elevadas que o PTSA, o que era esperado por ser um ácido mais forte. No entanto, analisando as conversões obtidas para os testes com PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, percebe-se que o PTSA foi mais sensível à variação da razão molar metanol / gordura.

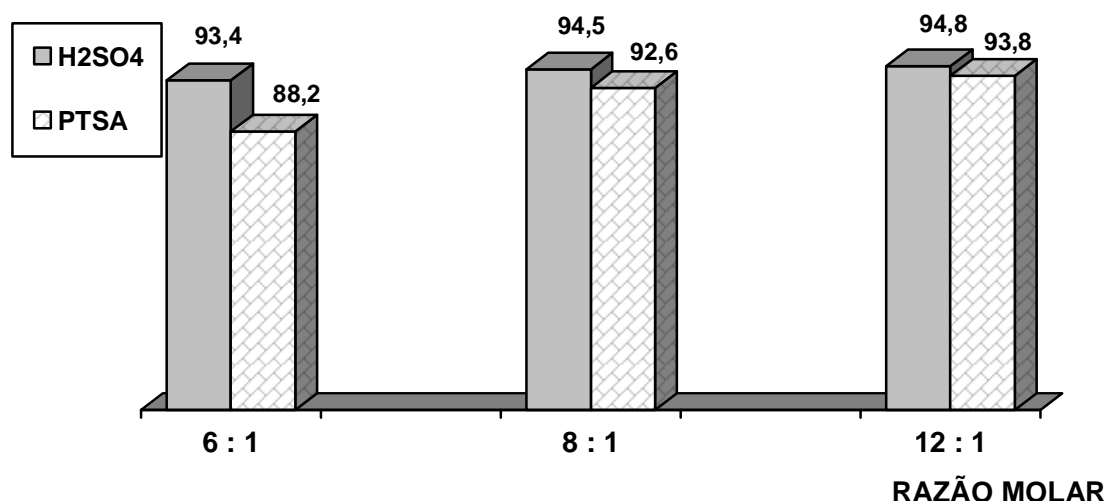


FIG. 5.28 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e metanol, em reator de Autoclave a 120° C por duas horas, usando PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### ► INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR:

A quantidade de catalisador afeta a eficiência de conversão do processo. Como mencionado anteriormente, WANG e colaboradores (2008) avaliaram o efeito da concentração de catalisador no rendimento da reação de produção de biodiesel a partir de uma mistura de 50% de óleo de algodão refinado e 50% ácido de oléico. Os

autores chegaram à conclusão de que o aumento da quantidade de catalisador aumentava a de conversão da reação.

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração de  $H_2SO_4$  e PTSA sobre a conversão dos ácidos graxos presentes na gordura recuperada de caixa de gordura em biodiesel metílico, foi realizada uma seqüência de testes no reator autoclave variando a quantidade de ácido de 3 para 5%. As demais condições reacionais foram mantidas constantes, isto é, razão molar álcool / gordura de 6:1, 2 horas de tempo de reação e temperatura reacional de 120 °C. Os resultados estão apresentados na FIG. 5.29.

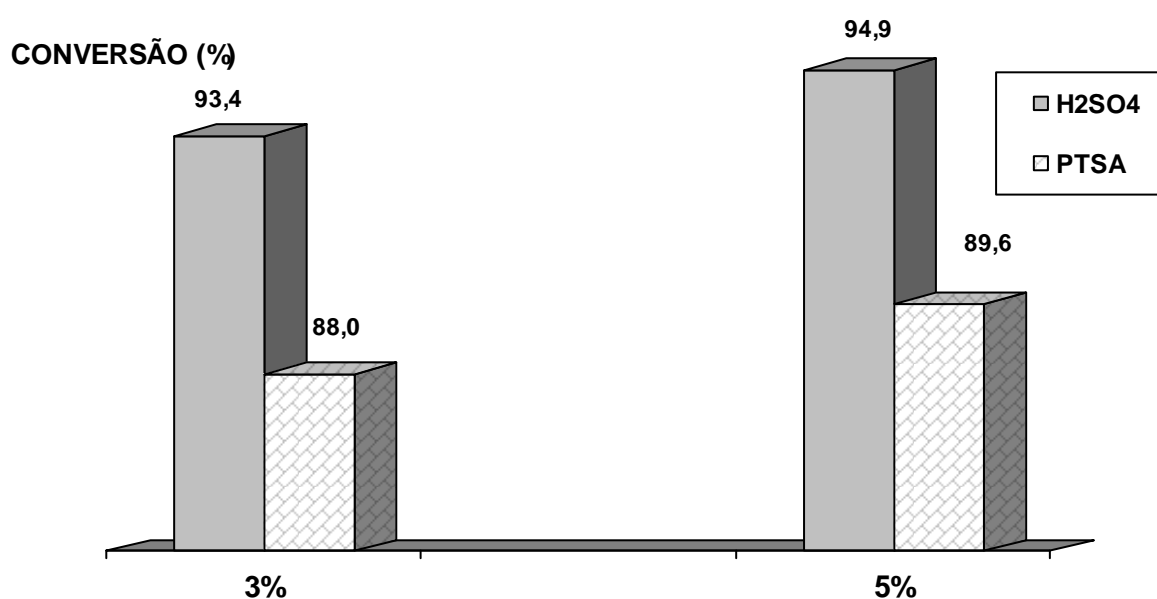


FIG. 5.29 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e metanol, em reator de Autoclave por duas horas, variando a concentração de  $H_2SO_4$  e PTSA.

O aumento de 3 para 5% de PTSA e  $H_2SO_4$  levou a um aumento na conversão dos ácidos graxos presentes na amostra de caixa de gordura. Novamente, o ácido sulfúrico forneceu conversões mais elevadas. Estes resultados indicam que, na faixa de concentrações estudada, o valor de 3% de ácido em relação à massa de gordura é provavelmente a melhor escolha em termos de processo, uma vez que a diferença na conversão das reações entre 3% e 5% não é tão significativa. Cabe lembrar que a utilização de uma maior concentração de ácido dificulta a etapa de lavagem, aumentando os problemas com o descarte das águas de lavagem.



► INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL:

Como já observado anteriormente nos testes realizados com ácido oléico, o metanol mostrou-se mais eficiente que o etanol nas reações de esterificação. As FIG. 5.30 e 5.31 mostram as conversões obtidas nas reações de esterificação metílica e etílica do material recuperado da caixa de gordura, usando 3 e 5% de PTSA e  $H_2SO_4$ , respectivamente, em reator autoclave por duas horas, a 120 °C, com uma razão molar álcool / gordura igual a 6:1.

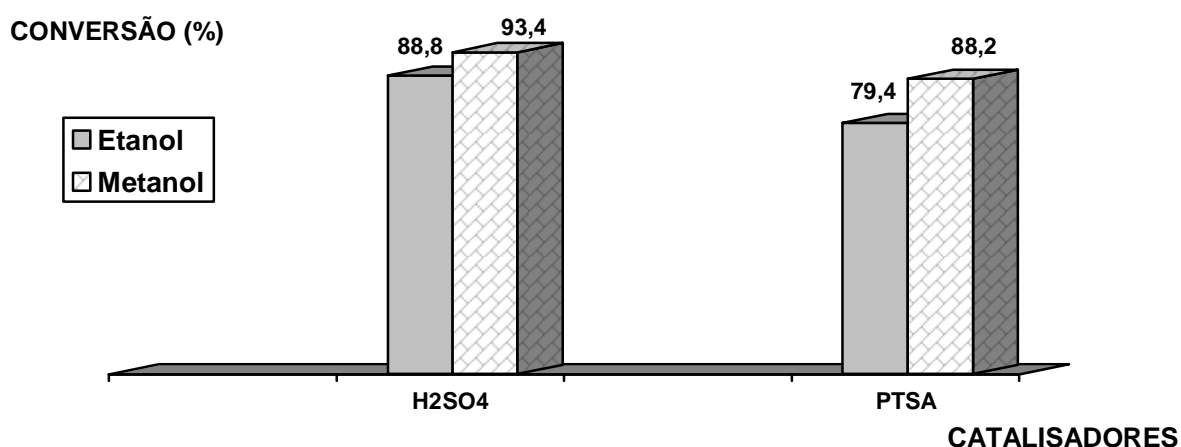


FIG. 5.30 – Conversão dos testes realizados com 3% de  $H_2SO_4$  e PTSA e, em reator de Autoclave por duas horas, sob razão molar álcool / gordura de 6:1.

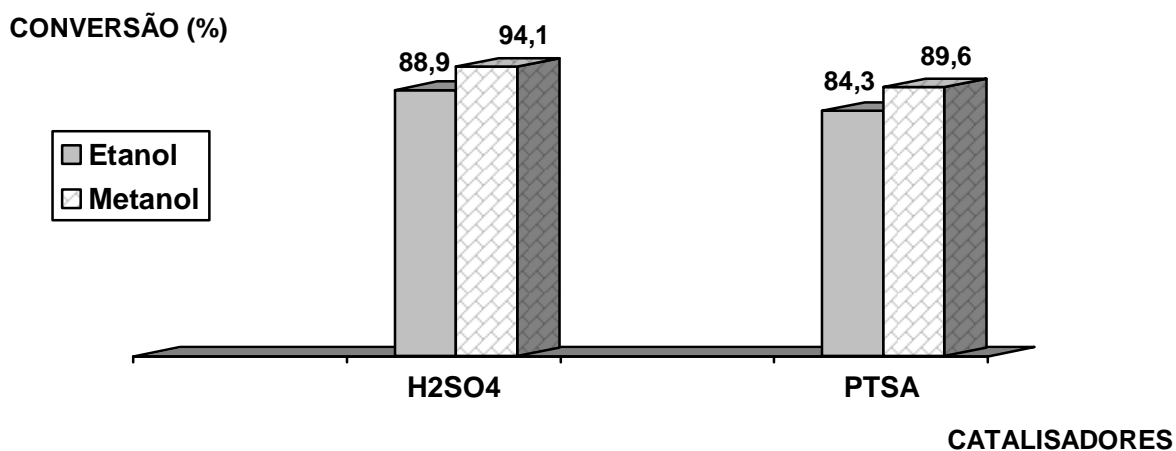


FIG. 5.31 – Conversão dos testes realizados com 5% de  $H_2SO_4$  e PTSA e, em reator de Autoclave por duas horas, sob razão molar álcool / gordura de 6:1.

Nas duas condições, as conversões obtidas com metanol foram maiores que as observadas para as reações com etanol.

O fato das reações realizadas com metanol apresentarem uma conversão maior pode ser explicado por uma maior reatividade deste e pelo fato do etanol adsorve mais água. A água presente no meio reacional desloca o equilíbrio da reação na direção dos reagentes, diminuindo com isso a conversão dos ácidos graxos presentes na amostra a biodiesel.

#### ► INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO:

Outro fator determinante para a conversão final de uma reação é o tempo de duração da mesma. Assim, uma nova série de testes foi realizada para se avaliar a influência do tempo de reação sobre a conversão.

Para o desenvolvimento dessa série de testes foi empregado o reator autoclave variando-se o tempo reação de 1 a 3 horas, com uma razão molar álcool / gordura de 6:1, 120° C, 3% de catalisador, metanol e etanol.

A FIG. 5.32 mostra as conversões obtidas para as reações com metanol, utilizando PTSA e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

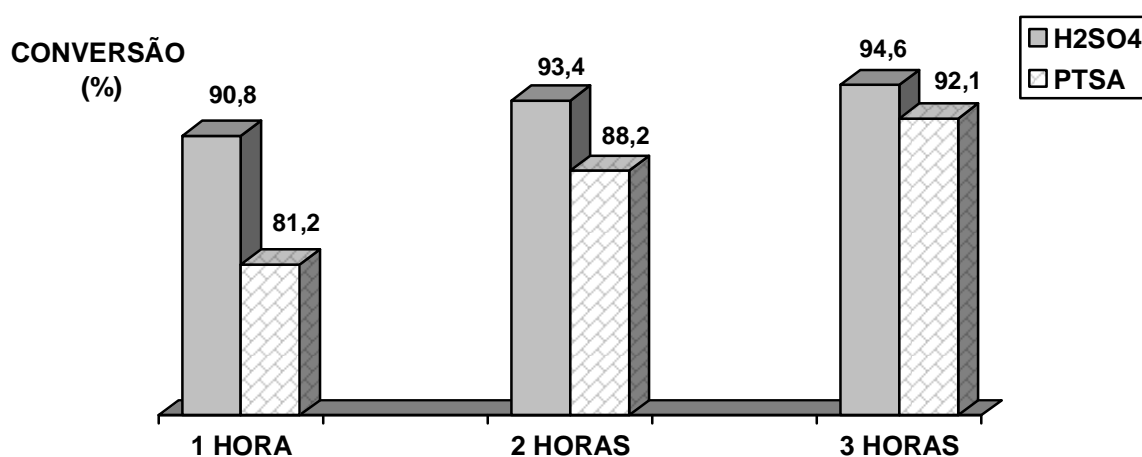


FIG. 5.32 – Conversão da graxa de caixa de gordura em biodiesel metílico, função do tempo, em reator de autoclave.

Os resultados indicam que o aumento do tempo reacional fez com que a conversão dos ácidos graxos aumentasse. Proporcionalmente, o aumento da conversão em função do tempo foi semelhante para as reações que utilizaram  $H_2SO_4$  e PTSA, com um aumento mais importante quando o tempo foi elevado de uma para duas horas.

Resultados totalmente análogos foram obtidos para ambos os ácidos nas reações que empregaram o material recuperado da caixa de gordura e etanol (FIG. 5.33).

Mais uma vez, o ácido sulfúrico, um ácido mais forte que o PTSA, forneceu conversões mais elevadas.

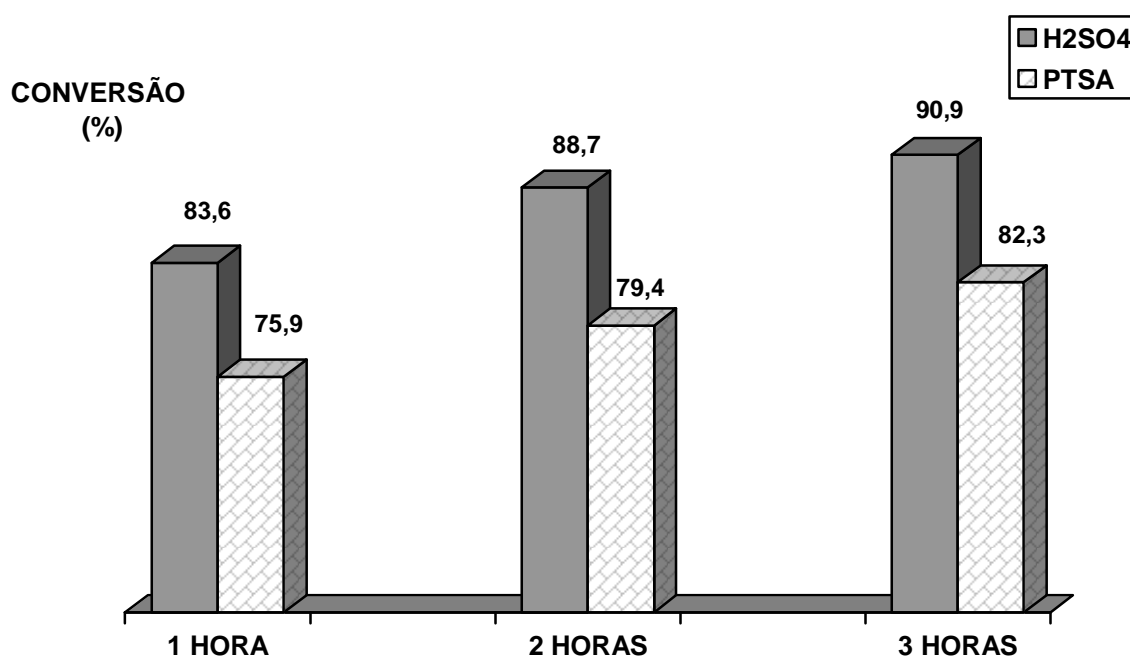


FIG. 5.33 – Conversão da graxa de caixa de gordura em biodiesel etílico, função do tempo, em reator de autoclave.

### 5.2.2.2 TESTES REALIZADOS COM RESINAS AMBERLYST

As resinas comerciais A15, A35 e A36 são catalisadores heterogêneos ácidos utilizados industrialmente em reações de esterificação e apresentaram bons resultados na esterificação do ácido oléico. Assim, decidiu-se testar estes catalisadores na conversão do material recuperado da caixa de gordura, rico em ácidos graxos.

Os testes seguiram o mesmo formato descrito anteriormente, estudando-se a influência da razão molar álcool / gordura, concentração de catalisador, tempo de reação e tipo de álcool.

Alguns testes preliminares em reator de vidro foram realizados com a resina A15. A razão molar álcool / gordura empregada foi de 6:1, a quantidade de resina A15 utilizada foi de 3% e o tempo reacional foi de duas horas. Como os resultados alcançados não foram satisfatórios (TAB. 5.6) e como a experiência com a esterificação do ácido oléico e da própria gordura recuperada de caixa de gordura com  $H_2SO_4$  e PTSA indicava um melhor desempenho em o reator autoclave, decidiu-se continuar apenas com os testes em reator autoclave.

TAB 5.6 – Conversão e índice de acidez final de reações em reator de vidro, usando 3% de AMBERLYST 15 WET.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador A 15</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3% (relação ao $H_2SO_4$ )	70° C 2horas Reator Vidro	58,5	64,9
6 : 1	Etanol	3% (relação ao $H_2SO_4$ )	80° C 2 horas Reator Vidro	69,4	58,4

► INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL / GORDURA DE CAIXA DE GORDURA.

As condições reacionais dos testes realizados com as resinas AMBERLYST foram: temperatura reacional de 120 °C, concentração de resina de 3%, razão molar álcool / gordura de 6: 1, 8:1 e 12:1, tempo reacional de duas horas.

A FIG. 5.34 relaciona os valores obtidos para a conversão em função da razão molar álcool / gordura para as reações de esterificação metílica do material usando 3% das resinas A15, A35 e A36.

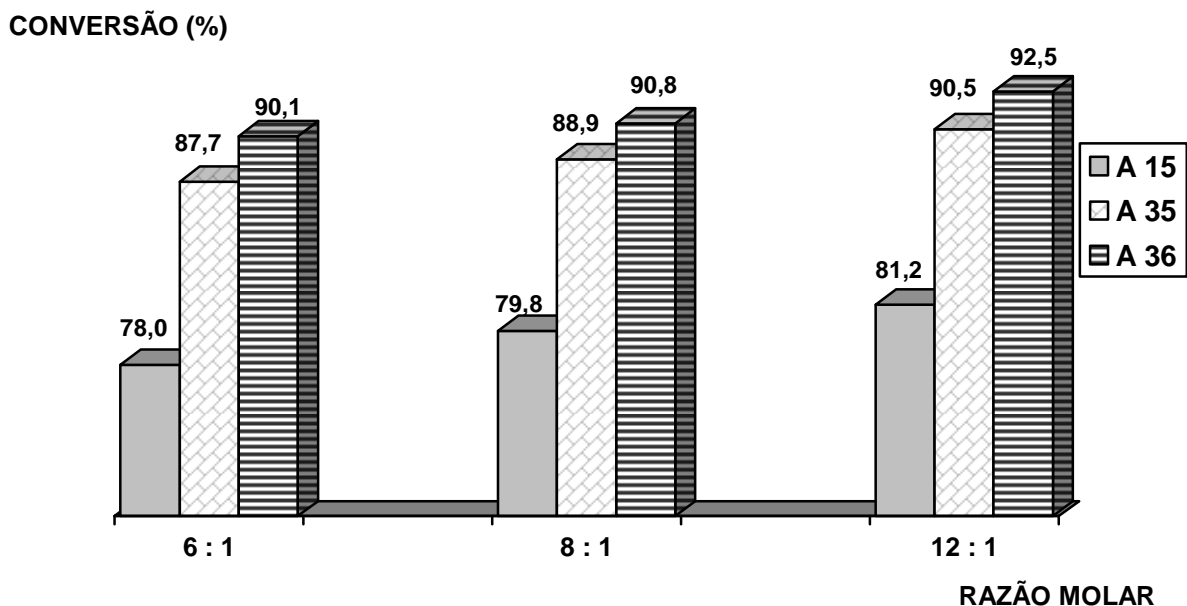


FIG. 5.34 – Conversão em função da razão molar metanol / gordura, com 3% de resina, 120 °C, em reator autoclave por duas horas.

De maneira análoga ao que foi observado para os catalisadores homogêneos, o aumento da razão molar metanol / gordura de caixa de gordura conduziu ao aumento da conversão em biodiesel. A eficiência das resinas foi proporcional à sua acidez, com a resina A36, mais ácida, apresentando melhores conversões para todas as razões molares.

► INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.

Visando observar a influência da concentração de resina sobre a conversão do material recuperado de caixa de gordura a biodiesel, foi realizada uma nova série de testes com metanol, variando a concentração de catalisador de 3 para 5%. A FIG. 5.35 relaciona as conversões obtidas usando 3 e 5% das resinas A15, A35 e A36. A título de comparação, também estão indicados os resultados obtidos com 3 e 5 % de ácido sulfúrico e ácido p-toluenosulfônico.

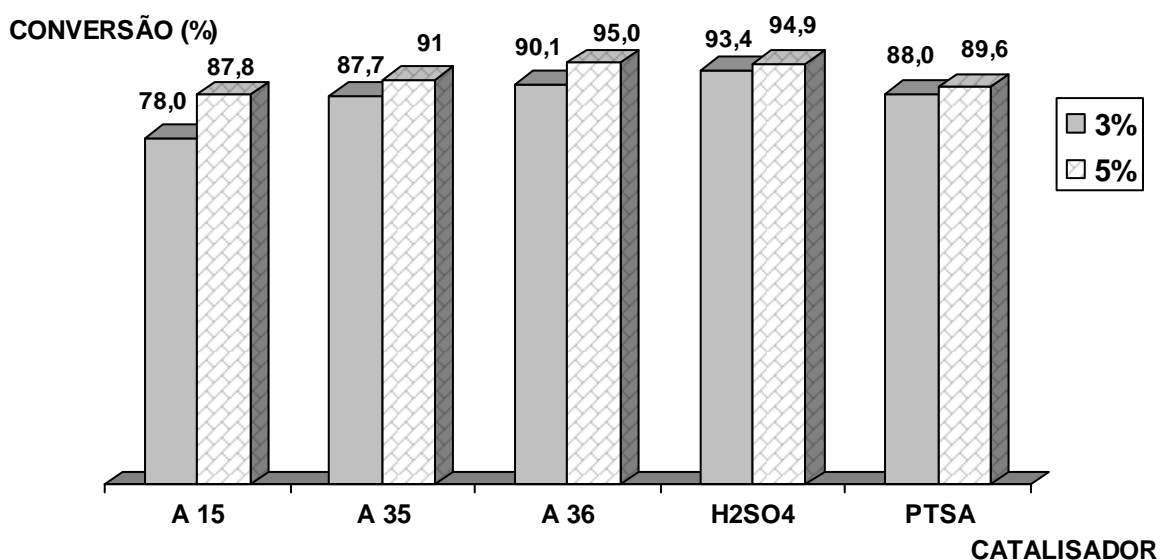


FIG. 5.35 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico, variando a concentração de catalisador de 3% para 5%.

De uma maneira geral, o aumento da concentração de resina aumentou a conversão da reação. No entanto, esse aumento foi mais acentuado para a resina A15, a resina menos ácida.

As resinas mais ácidas A35 e A36 apresentaram resultados superiores àqueles obtidos com o ácido p-toluenosulfônico. O resultado com 5 % de resina A36 foi ligeiramente superior ao obtido com o ácido sulfúrico na mesma condição. Estes dados confirmam, mais uma vez, o grande potencial para a utilização destes materiais na esterificação de ácidos graxos.

► INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL.

Uma nova série de testes foi realizada para detectar o comportamento das reações com as resinas comerciais AMBERLYST frente ao etanol. As mesmas condições reacionais utilizadas com metanol foram empregadas, isto é, tempo de reação de 2 horas, temperatura 120° C, 3 e 5% de resina e a razão molar etanol / gordura de 6:1.

As FIG. 5.36 e 5.37 relacionam as conversões das reações realizadas com etanol e metanol usando 3 e 5% de resina, respectivamente. Novamente, os resultados obtidos com os ácidos sulfúrico e p-toluenosulfônico foram incluídos para comparação.

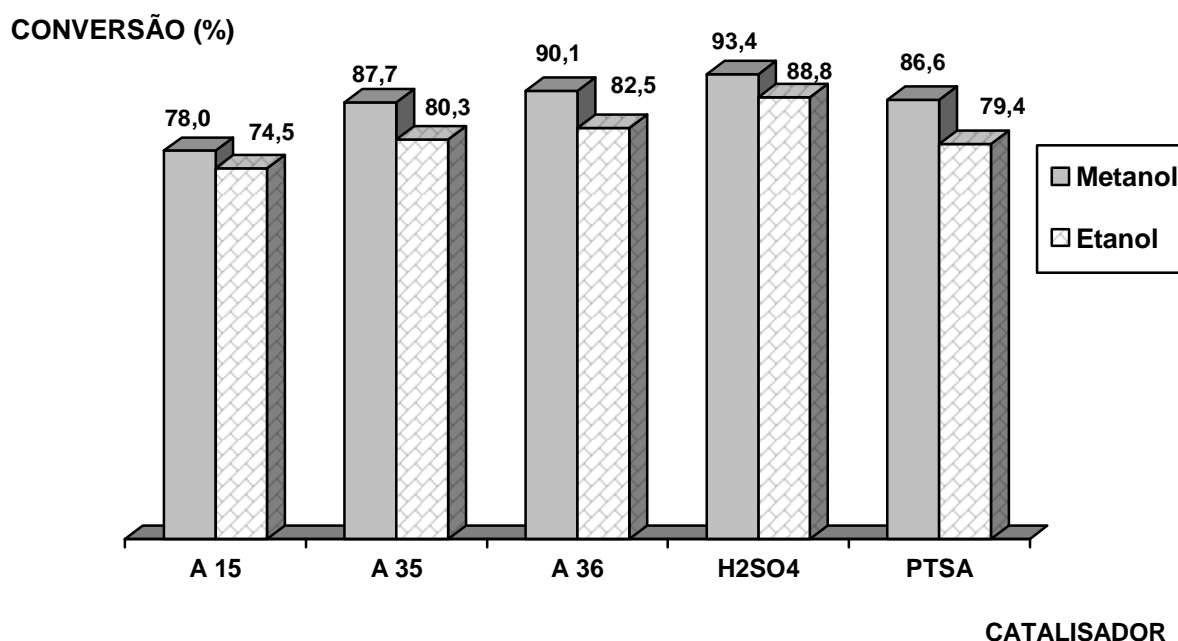


FIG. 5.36 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico e etílico, usando 3% de resinas AMBERLYST, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PTSA.

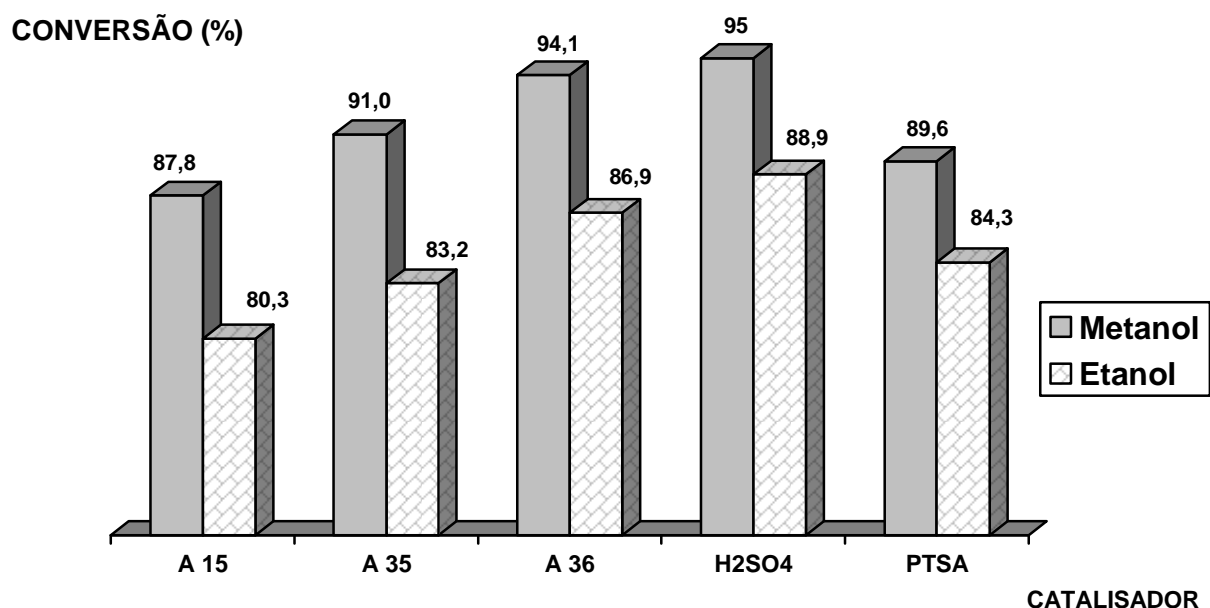


FIG. 5.37 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e álcool metílico e etílico, usando 5% de resinas AMBERLYST, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PTSA.

Corroborando os resultados já observados anteriormente, as conversões obtidas tanto para 3 quanto para 5 % de resina indicam que o metanol é mais eficiente que o etanol, nas condições de esterificação testadas.

Mais uma vez, as resinas mais ácidas A35 e A36 apresentaram resultados superiores àqueles obtidos com o ácido p-toluenosulfônico e o resultado com 5 % de resina A36 foi superior ao obtido com o ácido sulfúrico na mesma condição.

#### ► INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO.

Visando observar como o tempo de reação influencia na conversão dos ácidos graxos presentes na gordura recuperada da caixa de gordura, foram realizados testes variando o tempo de reação de uma a três horas.

A FIG. 5.38 relaciona as conversões obtidas nas reações de esterificação metílica da gordura, usando 3% de A15, A35 e A36, com uma razão molar álcool / gordura de 6:1, a 120° C.



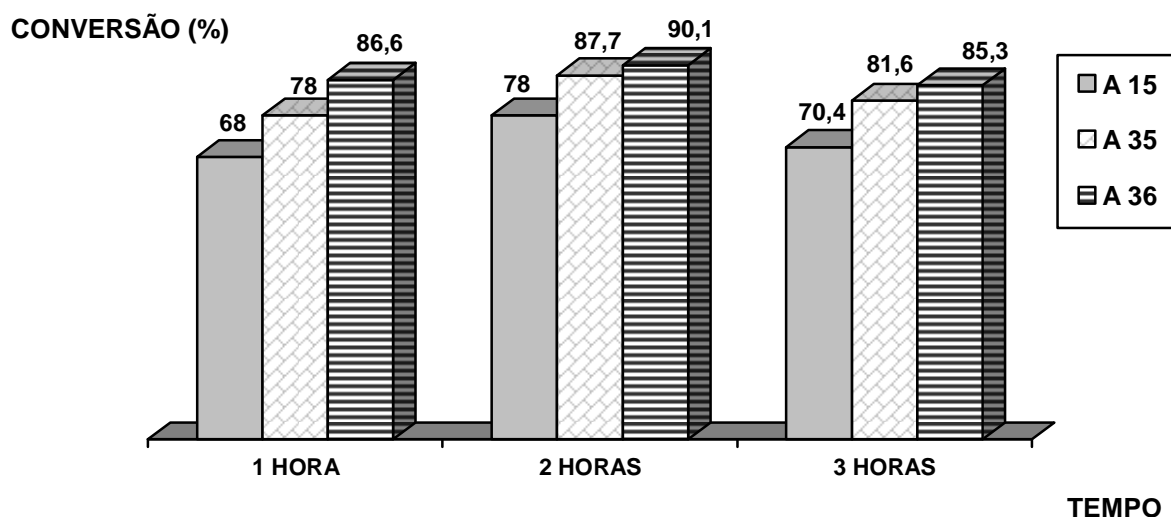


FIG. 5.38 – Conversão em função do tempo reacional com gordura de caixa de gordura e metanol, em reator de autoclave.

O aumento do tempo de reação de uma para duas levou ao aumento da conversão para as três resinas. No entanto, diferentemente do que foi observado para as reações com  $H_2SO_4$  e PTSA, o aumento do tempo de reação de duas para três horas fez com que a conversão diminuísse. Não se tem uma explicação clara para tal fato, mas pode-se especular que as resinas se desativem com o tempo em função da presença de impurezas na carga.

#### ► INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA DO MEIO REACIONAL.

Além dos ésteres, as reações de esterificação geram água. Por serem reações reversíveis, a existência de água no meio reacional limita a conversão dos ésteres. Além disso, a presença de água prejudica a eficiência dos catalisadores ácidos. Uma forma de evitar esses problemas é retirar do meio reacional a água gerada durante a reação, deslocando o equilíbrio na direção de formação dos ésteres e evitando a “diluição” dos ácidos.

Assim, foi realizada uma série de testes com adição de peneira molecular ao meio reacional na proporção de 30% da massa de gordura usada. A TAB. 5.7

mostra os resultados de índice de acidez e conversão obtidos na esterificação metílica e etílica, para reações de uma hora de duração com peneira molecular presente no meio reacional.

TAB 5.7 – Conversão e índice de acidez final de reações em reator autoclave por 1 hora, com 30 % de peneira molecular e 3% de A15.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador A15</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3 %	120° C 1 hora c/ Peneira	65,9	60,5
6 : 1	Metanol	3 %	120° C 1 hora s/ Peneira	53,4	68,0
6 : 1	Etanol	3 %	120° C 1 hora c/ Peneira	91,3	45,3
6 : 1	Etanol	3 %	120° C 1 hora s/ Peneira	74,9	55,1

Comparando as conversões das reações com e sem peneira molecular, observa-se que, ao contrário do esperado, a conversão foi maior quando não houve a utilização de peneira molecular. Esse fato pode estar ocorrendo pela absorção paralela de álcool, reduzindo a conversão de equilíbrio, e por problemas de agitação do meio reacional, em função da quantidade significativa de peneira utilizada.

### 5.3 TESTES REALIZADOS COM O RESÍDUO DE ESCUMA DE ESGOTO:

#### 5.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ESCUMA DE ESGOTO

Assim como a gordura obtida a partir da caixa de gordura, o material obtido de espuma pode apresentar um nível de ácidos graxos livres (FFA) relativamente altos. Essa característica associada ao seu custo econômico muito baixo torna a gordura residual de espuma de esgoto uma matéria-prima muito atraente para a produção de biodiesel.

Assim como foi feito com o resíduo de caixa de gordura, foram realizados dois tratamentos com a espuma de esgoto visando à obtenção de gordura; um com extração usando hexano e outro sem extração.

#### ► TRATAMENTO DE ESCUMA POR EXTRAÇÃO COM HEXANO.

Inicialmente foi pesada uma massa de espuma bruta equivalente a 241,7 g. A amostra foi aquecida a 130 °C, sendo esse aquecimento mantido por 30 minutos para a evaporação da água contida na espuma. Após esse processo, a espuma voltou a ser pesada, apresentado um valor de 118,1 g, o que equivale a aproximadamente cerca 51,1% da massa inicial da amostra.

Após a etapa de secagem, o material residual restante foi refluxado com 120 ml de hexano por 1 hora, a 80 °C, sob agitação magnética, sendo em seguida filtrado.

Após a filtração, a mistura residual foi destilada em uma aparelhagem convencional para a recuperação do hexano. O volume de hexano recuperado foi de aproximadamente 113,5 ml, cerca de 94,5 % do volume adicionado inicialmente. A pequena perda de hexano pode ter ocorrido principalmente por retenção na aparelhagem.

Ao fim da destilação, a massa de material residual era de 79,0 g, o que corresponde a 32,7 % da massa inicial de espuma bruta.

Os valores de índice de acidez (IA) e índice de saponificação (IS) da amostra

foram determinados após as etapas de tratamento. Os valores foram de 141 mg de KOH / g de amostra para o IA e de 152 mg de KOH / g de amostra para o IS. Estes números indicam que as amostras contêm altos teores de ácidos graxos livres (e pouco ou nenhum triglicerídeo) e que praticamente todo o material é passível de transformação em biodiesel.

Um segundo teste com extração por hexano foi realizado, sendo a massa inicial de espuma bruta de 242,5 g. A TAB. 5.8 apresenta os resultados obtidos nos dois testes de tratamento de espuma para obtenção da gordura ácida.

TAB. 5.8 – Rendimentos das etapas de tratamento de espuma.

	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2</b>
Massa inicial de espuma bruta (g)	241,7	242,5
Perda de água (g)	123,6	116,4
Massa após secagem (g)	118,1	126,1
Volume de Hexano utilizado (ml)	120,0	130,0
Volume de Hexano recuperado (ml)	113,5	127,5
Massa após destilação (g)	79,0	88,5
% em relação à massa inicial	32,7%	36,5%
IA da gordura de espuma (mg de KOH / g)	141,0	143,0
IS da gordura de espuma (mg de KOH / g)	152,0	159,0

Assim, as etapas de purificação da espuma de esgoto, com extração com hexano, para produção de biodiesel apresentaram perdas totais de cerca de 65 %.

A recuperação de hexano usado na extração oscilou entre 94,5 e 98,0 %, valores superiores aos obtidos para a caixa de gordura (quando a recuperação do hexano oscilou entre 80 e 90 %). Esse fato se deve principalmente a diminuição de perdas por vazamento na unidade de destilação, uma vez que maiores cuidados foram tomados, incluindo a utilização de gordura de silicone nas juntas da aparelhagem. A pequena perda pode ser associada à aderência de material nas paredes dos recipientes utilizados.

## ► TRATAMENTO DE ESCUMA SEM EXTRAÇÃO COM HEXANO.

Inicialmente a espuma foi aquecida até 80 °C por 10 minutos para que ela fosse completamente fundida. Logo após a fusão, foi pesada uma amostra de 312,7 g que em seguida foi filtrada (a quente) com o auxílio de duas peneiras de aço, com abertura de malha de aproximadamente 2 e 0,5 mm. A perda correspondente a etapa de filtração foi de 19%, restando ao fim desta etapa um total de 253,28 g de espuma.

A etapa seguinte foi à secagem; para isso a amostra remanescente foi aquecida e mantida a 130° C, sob agitação magnética, por 30 minutos para a evaporação da água contida na espuma. Após esse processo, a amostra final de espuma seca foi pesada, apresentado 86,93 g de massa final seca, o que corresponde a 27,8 % da massa inicial. Na etapa de secagem foram perdidos 166,35 g de água, o que corresponde a aproximadamente 53,2% da massa bruta inicial.

Um segundo teste sem extração por hexano foi realizado, sendo a massa inicial de espuma bruta de 302,6 g. A TAB. 5.9 apresenta os resultados obtidos nos dois testes de tratamento de espuma para obtenção da gordura ácida.

TAB. 5.9 – Rendimentos das etapas de tratamento de espuma sem extração.

	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2</b>
Massa inicial de espuma bruta (g)	312,7	302,6
Perda de massa após a filtração (g)	59,42	63,24
Massa de espuma úmida	253,28	239,35
Perda de água (g)	166,35	140,71
% de água em relação à massa inicial	53,2%	46,5 %
Massa espuma após secagem (g)	86,93	98,64
% em relação à massa inicial	27,8%	32,6%
IA da gordura de espuma (mg de KOH / g)	138,0	143,8
IS da gordura de espuma (mg de KOH / g)	149,0	155,0

Comparando o percentual de amostra obtida em relação à massa inicial de resíduo usado, percebemos que a diferença entre os dois processos (com e sem extração com hexano) não é grande, em torno de 3,9%, o que não justificaria o uso de hexano na purificação do resíduo, por conta de questões ambientais (águas residuais) e econômicas (recuperação de hexano).

A FIG. 5.39 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de gordura purificada sem da extração com hexano. Mais especificamente, é observado no espectro de infravermelho a banda de deformação axial C = O, em torno de 1710  $\text{cm}^{-1}$ , região característica de carbonila de ácido graxo livre. Outra banda característica de ácidos carboxílicos é a banda de deformações axiais de O – H, larga, 3300 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ , que também é percebida no espectro.

Além das bandas citadas anteriormente, pode ser verificada a existências de duas bandas, proveniente da deformação axial C – O e da deformação angular O – H, que aparecem no espectro nas regiões de 1320 – 1210  $\text{cm}^{-1}$  e de 1440 – 1395  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Por fim, pode ser percebida a existência de uma banda em torno de 923  $\text{cm}^{-1}$ , proveniente da deformação angular fora do plano do grupo O – H.

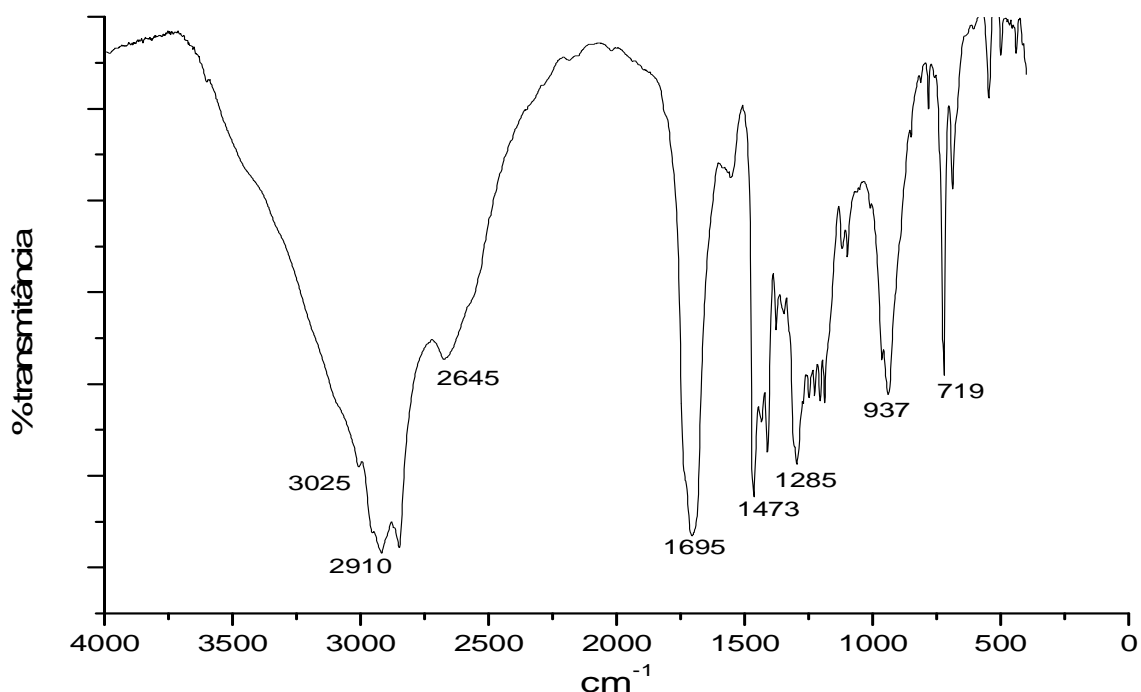


FIG. 5.39 – Espectro IV de gordura obtida de escuma sem extração com Hexano.

A FIG. 5.40 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra obtida a partir da purificação de espuma sem a extração por hexano. Observa-se a inexistência de sinais de triglicerídeos na região entre 4,0 e 4,4 ppm, o que confirma a suspeita que a gordura não apresenta triglicerídeos em sua composição.

Um aspecto importante é a existência de um multiplete em torno de 5 ppm, que é característico de hidrogênios de carbonos insaturados, presentes em óleos insaturados como o óleo de soja, muito usado no Brasil e certamente base da amostra utilizada.

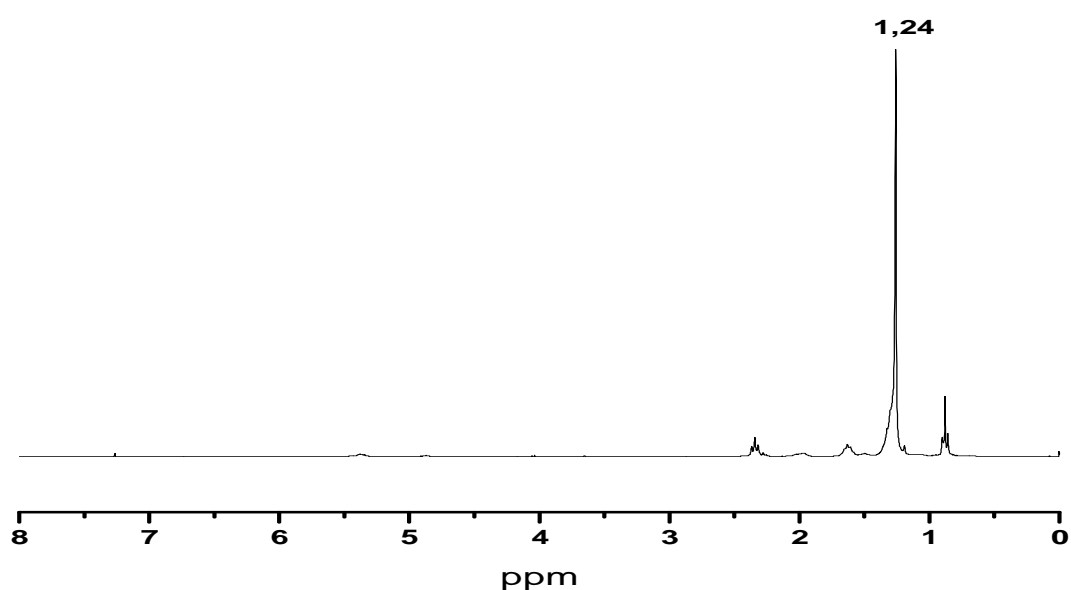


FIG. 5.40 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra obtida de espuma de esgoto sem extração com hexano.

A espectrometria de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi empregada com o objetivo de corroborar a caracterização de ácidos graxos presentes na amostra obtida de espuma de esgoto. A análise do espectro representado nas FIG. 5.41 permite observar um pico de baixa intensidade em 180 ppm, característico de grupo carboníla de ácidos carboxílicos.

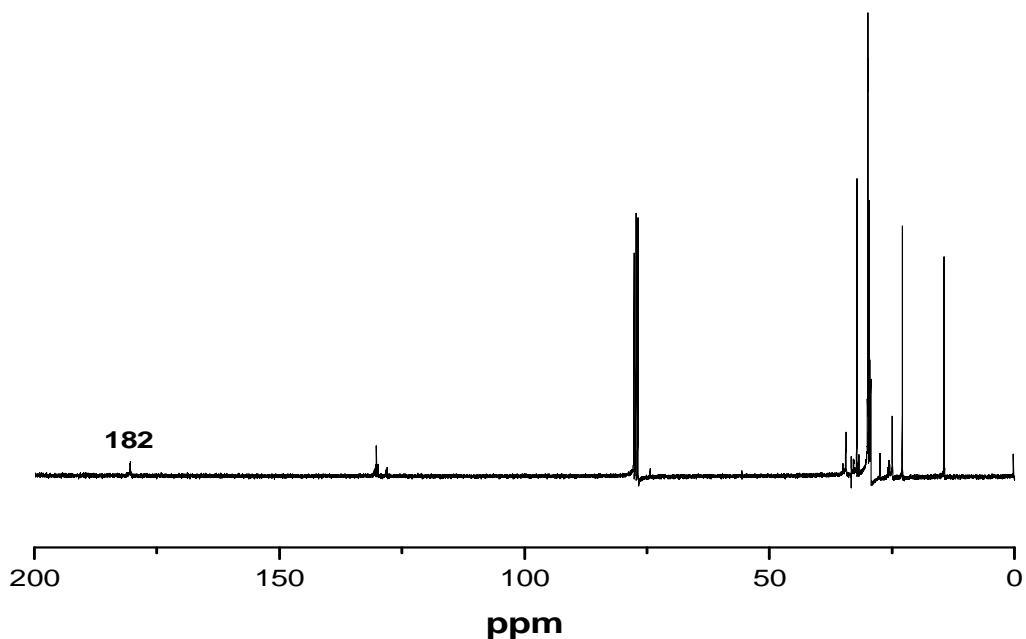


FIG. 5.41 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra obtida de espuma de esgoto, sem extração com hexano.

### 5.3.2 TESTES REALIZADOS COM GORDURA DE ESCUMA DE ESGOTO:

Com o objetivo de estudar as melhores condições para a produção de biodiesel a partir da gordura extraída da espuma de esgoto, foi realizada uma série de testes utilizando esse tipo de material de partida. Os ensaios foram conduzidos empregando metanol e etanol como reagentes.

A fim de observar a influência da razão molar, do tipo de catalisador, da temperatura e do tempo na conversão dos ácidos graxos presentes na amostra a biodiesel, estes parâmetros foram variados, conforme já tinha sido feito com a gordura de caixa de gordura.

A eficiência da reação foi acompanhada pelo índice de acidez final do biodiesel gerado e pela conversão calculada a partir deste.



### 5.3.2.1 TESTES REALIZADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO.

Foram realizados dois testes com a gordura obtida de espuma de esgoto e ácido sulfúrico, um deles usando metanol e outro usando etanol. Os testes foram realizados em reator autoclave, mantendo as condições reacionais constantes: razão molar álcool / gordura de 6:1; concentração de catalisador correspondente a 3% da massa de gordura e tempo reacional de duas horas.

A amostra utilizada nas reações de esterificação apresentava índice de acidez (*IA*) de 143,8 mg de KOH / g de amostra e índice de saponificação (*IS*) de 155 mg de KOH / g de amostra, o que caracteriza que a gordura é formada essencialmente de ácidos graxos livres.

A TAB. 5.10 mostra a conversão e o índice de acidez final de cada teste realizado com o ácido sulfúrico em reator autoclave.

TAB 5.10 – Conversão (%) e índice de acidez final mg KOH / g de amostra) das reações de gordura de espuma de esgoto em Reator Autoclave.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3%	120° C 2 horas Autoclave	15,3	89,4
6 : 1	Etanol	3%	120° C 2 horas Autoclave	20,8	85,5

Observa-se que, para as condições testadas, a reação com metanol é mais eficiente. Comparando os resultados obtidos para as reações com a gordura de caixa de gordura e com as reações com a gordura de espuma de esgoto (FIG. 5.42), constata-se que o comportamento foi o mesmo. Além disso, as reações com gordura de caixa de gordura conduziram a conversões maiores que as observadas para a gordura de espuma de esgoto.

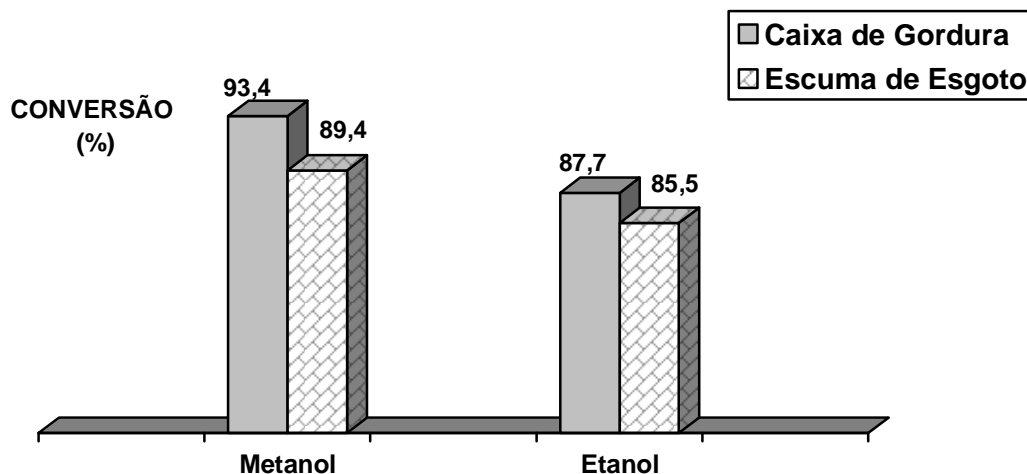


FIG. 5.42 – Conversão dos testes realizados com resíduo de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e etanol.

### 5.3.2.2 TESTES REALIZADOS COM RESINAS AMBERLYST.

Além dos testes realizados com ácido sulfúrico (catálise homogênea), também foram realizados testes com resinas AMBERLYST A15 WET (catálise heterogênea). O álcool empregado foi o metanol, sendo que todos os testes foram realizados em reator autoclave.

#### ► INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR ÁLCOOL / GRAXA DE ESCUMA DE ESGOTO.

Sob o ponto de vista termodinâmico, o aumento da concentração de álcool desloca o equilíbrio da reação na direção dos produtos, ocasionando o aumento na conversão dos ácidos graxos em biodiesel. De fato, os resultados anteriormente observados indicam um acréscimo da conversão com o aumento da razão molar entre os reagentes.

Os testes foram realizados com as seguintes condições reacionais: temperatura de 120° C, 3 % de resina Amberlyst 15 Wet e 2 horas de reação. As razões molares metanol / gordura de espuma de esgoto empregadas foram 6:1, 8:1 e 12:1. Os resultados estão apresentados na FIG. 5.43.

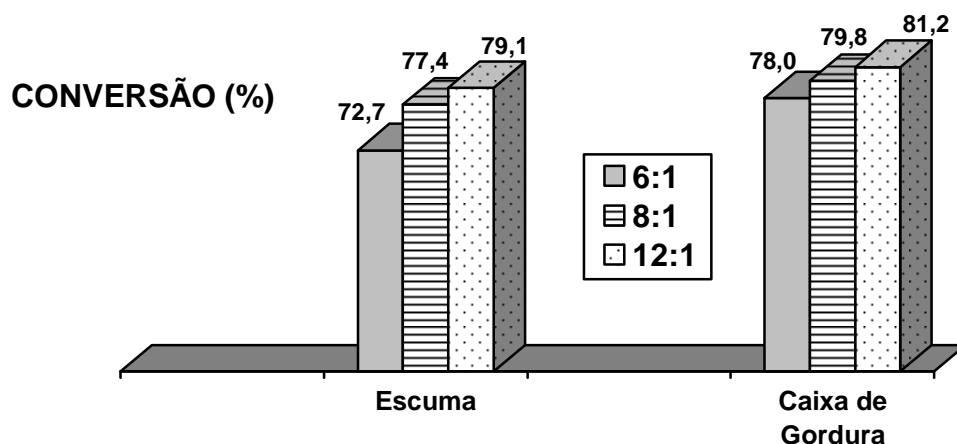


FIG. 5.43 – Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e variando a razão molar.

O aumento da razão molar metanol / gordura de espuma de esgoto faz com que a conversão aumente, sendo que esse aumento é maior quando a razão molar aumenta de 6:1 para 8:1.

De uma forma geral, os resultados obtidos com a gordura de espuma de esgoto são similares aos obtidos para a gordura de caixa de gordura. No entanto, independentemente da razão molar, as conversões foram sempre maiores para a gordura de caixa de gordura. Cabe lembrar que a espuma de esgoto é um material mais impuro que a caixa de gordura.

#### ► INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.

Visando observar como a quantidade de catalisador influencia a reação de conversão dos ácidos graxos presentes na gordura de espuma de esgoto a biodiesel, foram realizados testes catalíticos aumentando a quantidade de resina Amberlyst 15 Wet de 3 para 5 %. O restante das condições reacionais foram mantidas constante, isto é: razão molar metanol / gordura de 6:1, duas horas e temperatura de 120 °C. Os resultados obtidos estão indicados na FIG. 5.44.

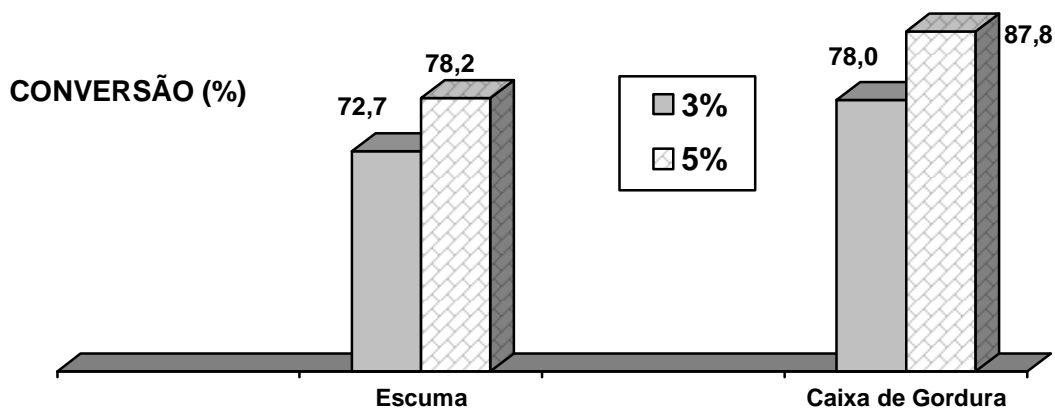


FIG 5.44 - Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando metanol e variando a concentração A15 de 3 para 5%.

Analisando as conversões obtidas para as reações que empregaram espuma de esgoto, constata-se que, mantendo-se as outras condições reacionais, o aumento da concentração de resina de 3 par 5 % faz com que a conversão dos ácidos graxos presentes na gordura de espuma de esgoto aumente. O mesmo comportamento foi observado para as reações realizadas com a gordura de caixa de gordura.

Além dos testes realizados com metanol, também foram realizados testes com etanol nas mesmas condições. O objetivo desses testes foi observar se o resultado obtido para as reações etílicas apresentam o mesmo comportamento das reações realizadas com metanol. A FIG. 5.45 relaciona os resultados obtidos para a conversão final dos ácidos graxos presentes na gordura de espuma de esgoto em biodiesel etílico.

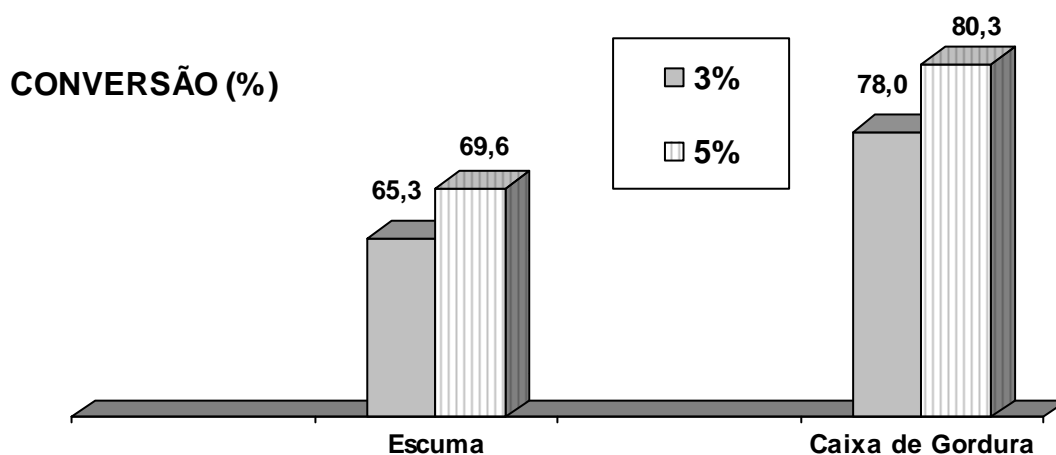


FIG 5.45 – Conversão das gorduras de caixa de gordura e espuma de esgoto, usando etanol e variando a concentração A15 de 3 para 5%. WET.

O aumento da quantidade de catalisador de 3 para 5% fez com que a conversão dos ácidos graxos presentes nas amostras dos dois tipos de resíduos, aumentasse. No entanto, quando comparados com os resultados obtidos com metanol (FIG. 5.42), os resultados de conversão obtidos com o etanol foram inferiores para todos os testes. Esta diferença pode ser consequência de um maior teor de água no etanol.

#### ► INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO.

Visando observar como o tempo interfere na conversão dos ácidos graxos presentes na gordura de espuma de esgoto a biodiesel metílico, foram realizados testes variando o tempo reacional de uma a três horas. As condições reacionais empregadas foram às mesmas para as reações com gordura de caixa de gordura (razão molar metanol / gordura foi de 6:1; temperatura foi de 120° C; concentração de AMBERLYST 15 WET foi de 3%). Os resultados estão apresentados na FIG. 5.46.

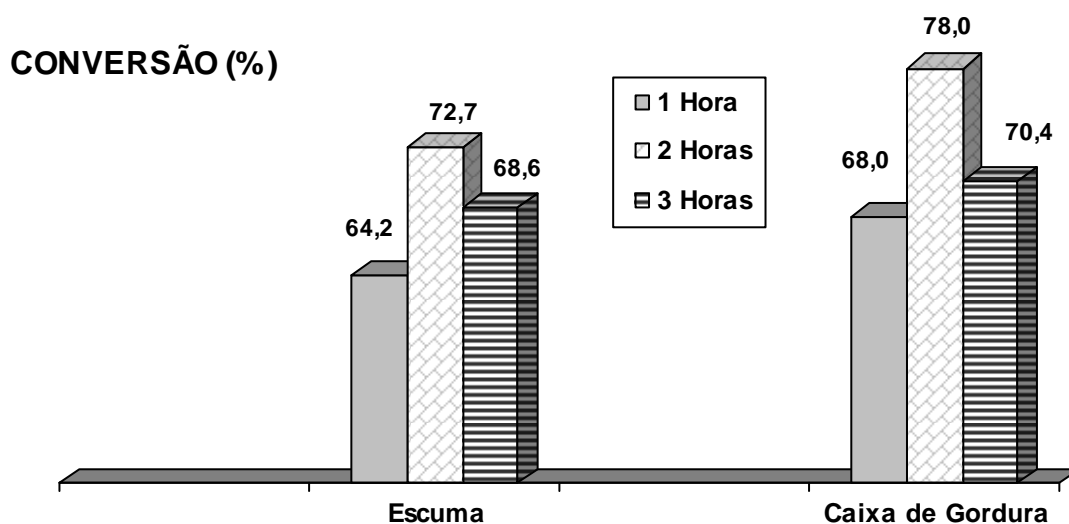


FIG 5.46 – Conversão final das reações metílicas, em reator autoclave, usando 3% de AMBERLYST 15 WET e variando o tempo reacional.

O aumento do tempo reacional de uma para duas horas fez com que a conversão de ácidos graxos presentes tanto na amostra derivada da espuma, como na amostra de caixa de gordura, aumentasse. Quando o tempo reacional foi aumentado de duas para três horas, em ambos os casos houve diminuição na conversão de biodiesel. Esse fato pode estar relacionado à desativação da resina com o tempo.

#### ► INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL.

Assim como foram realizados testes com metanol e etanol e a gordura de caixa de gordura, também foram realizados testes com a gordura de espuma de esgoto e os dois álcoois.

Para isso, as mesmas condições reacionais testadas com a gordura de caixa de gordura foram empregadas na gordura de espuma de esgoto (tempo de reação de duas horas, concentração de AMBERLYST 15 WET de 3%, temperatura de 120° C e a razão molar álcool / gordura empregada de 6:1). Os resultados estão apresentados na FIG. 5.47.

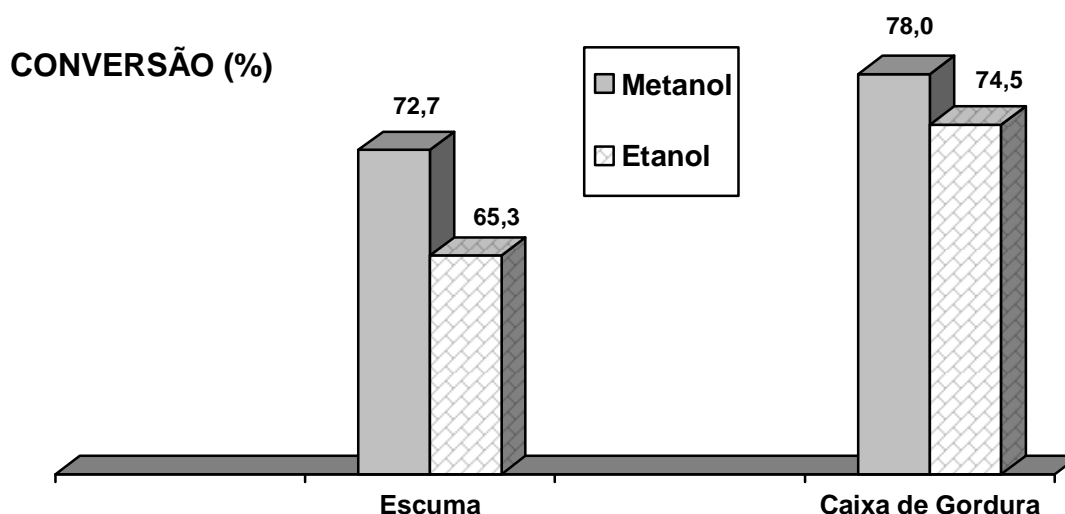


FIG 5.47 – Conversão final das reações, em reator autoclave durante duas horas, usando 3% de AMBERLYST 15 WET e variando o tipo de álcool.

O metanol mostrou-se, para as condições testadas, mais eficiente que o etanol, uma vez que suas conversões apresentam valores maiores que as observadas para as reações que utilizaram etanol. O comportamento foi similar tanto para as reações que empregaram 3 %, quanto para as que empregaram 5 % de AMBERLYST 15 WET. Esses resultados corroboram os resultados já observados anteriormente, para outros sistemas.

► INFLUÊNCIA DO USO DE PENEIRA MOLECULAR.

Como mencionado anteriormente, as reações de esterificação geram além de ésteres, água. Por serem reações reversíveis, a água pode acabar por hidrolisar o éster produzido. Para evitar esse problema, é comum a retirada da água do meio reacional. Uma maneira de tentar remover a água é adsorvê-la em alguma superfície porosa e com isso impedir o seu contato com o restante do meio reacional.

Para esse fim, foram realizados alguns testes com a gordura de espuma de esgoto adicionando peneira molecular ao meio reacional (30% da massa de gordura usada), para que esta pudesse adsorver a água e com isso eventualmente deslocar o equilíbrio da reação.

A TAB. 5.11 relaciona os resultados da conversão e do índice de acidez obtidos na esterificação metílica com e sem peneira molecular presente no meio reacional.

TAB 5.11 – Conversão e Índice de acidez final de reações em reator autoclave, com 30% de peneira molecular.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador A 15</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	120° C 2 horas Reator Autoclave c/ Peneira	55,5
6 : 1	Metanol	3,0% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	120° C 1 hora Reator Autoclave s/ Peneira	64,2

A semelhança do que já tinha sido verificado para a gordura de caixa de gordura, a conversão quando foi usada peneira molecular foi maior do que quando não houve a utilização de peneira. Esse fato pode estar ocorrendo pela absorção de álcool, o que conduziria ao deslocamento do equilíbrio químico na direção dos reagentes, e por problemas de agitação provocados pela quantidade significativa de peneira adicionada.

► TESTES REALIZADOS EM MAIS DE UMA ETAPA.

Buscando melhorar a conversão da gordura de espuma de esgoto a biodiesel, decidiu-se realizar um grupo de testes com mais de uma etapa de reação. O processo consistiu em realizar uma primeira etapa de esterificação, com a posterior remoção da água produzida. Após a secagem, o material obtido era retornado ao reator e uma segunda reação de esterificação era realizada.

Um primeiro teste foi realizado com metanol e gordura de espuma de esgoto, numa razão molar de 6:1, 3 % de resina Amberlyst 15 Wet, duas horas e temperatura de 120° C. Terminada a reação, o efluente foi resfriado, filtrado (para remover a resina) e a conversão foi aferida. Ao material filtrado, foi adicionado peneira molecular, previamente aquecida a 100° C por duas horas, sendo o sistema deixado a temperatura ambiente por 48 horas. Após este tempo, o produto foi novamente filtrado (para a remoção da peneira molecular) e adicionado ao reator autoclave, sendo adicionada ao reator uma nova carga de AMBERLYST 15 WET. A reação foi realizada por mais duas horas, a 120° C. A TAB. 5.12 mostra os resultados da conversão final obtidos neste processo.

TAB 5.12 – Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 48h.

Razão Molar Álcool / Gordura	Tipo de Álcool	Catalisador A 15	Condições Reacionais	Conversão %
6 : 1	Metanol	3% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1ª etapa 120° C / 2 horas	72,7
6 : 1	Metanol	3,0% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2ª etapa 120° C / 2 horas	85,7



Analisando os dados da tabela, observa-se que a remoção intermediária da água fez com que ocorresse um aumento considerável na conversão.

Um segundo teste foi realizado de forma idêntica ao primeiro teste, alterando-se apenas o tempo de contato entre a peneira e o efluente reacional, de 48 para 2 horas. A TAB. 5.13 relaciona os resultados obtidos para a conversão final deste segundo teste.

TAB 5.13 – Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 2h.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador A 15</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1ª etapa 120° C / 2 horas	71,6
6 : 1	Metanol	3,0% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2ª etapa 120° C / 2 horas	78,9

A conversão aumentou com a remoção intermediária de água, mas o resultado foi um pouco menos significativo do que aquele obtido no primeiro teste. Pode-se concluir que a utilização de peneira molecular por 2 horas não é suficiente para remover o máximo de água, sendo necessário então se utilizar um tempo maior.

Foi realizado ainda um terceiro teste reutilizando a resina da primeira etapa também na segunda etapa e com utilização de peneira por 2 horas. A TAB. 5.14 relaciona os resultados obtidos para a conversão e para o índice de acidez deste terceiro teste.

TAB 5.14 – Conversão final de reações realizadas em duas etapas em reator autoclave, com uso de peneira molecular por 2h e resina A15 WET reaproveitada.

<b>Razão molar Álcool / Gordura</b>	<b>Tipo de Álcool</b>	<b>Catalisador A 15</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	Metanol	3% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1ª etapa 120° C / 2 horas	71,5
6 : 1	Metanol	3,0% (relação ao H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2ª etapa 120° C / 2 horas	77,1

O reaproveitamento da resina AMBERLYST 15 WET da 1ª para a 2ª etapa, conduz a uma conversão levemente inferior na 2ª etapa, quando comparada a conversão da 2ª etapa dos testes realizados com uma resina AMBERLYST 15 WET nova. Este dado indica uma pequena desativação da resina nestas condições.

Os resultados destes testes indicam que os resultados insatisfatórios obtidos nos testes com a utilização de peneira molecular durante a reação são provavelmente devidos à redução da eficiência da agitação e não à absorção de álcool pelo material.

#### 5.4 TESTES ASSISTIDOS POR MICROONDAS

O uso de microondas para fornecer energia para a reação é um dos métodos alternativos em desenvolvimento para a síntese de biodiesel. Reações assistidas por microondas, laboratoriais ou caseiras, apresentam tempos reacionais mais curtos e bons rendimentos, com uma redução drástica na formação de co-produtos (HERNANDO, 2007; SAIFUDDIN, 2004 e SILVA, 2007).

Com a finalidade de estudar como a radiação microondas é capaz de afetar a produção de biodiesel, foi realizada uma série de testes empregando ácido láurico, metanol e etanol.

Nesse grupo de testes variou-se a razão molar do álcool / ácido láurico (3:1, 6:1; 8:1 e 12:1), a quantidade de catalisador (5 e 7,5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o tempo reacional (5 a 60 minutos). Os outros parâmetros, temperatura (120° C), potência máxima (300 Watts) e pressão máxima (10 bar) foram mantidas constantes durante o estudo.

Além dos testes assistidos por microondas, também foram realizados testes em reator autoclave para que a eficiência das reações assistidas por microondas fosse comparada às reações realizadas com aquecimento convencional.

Antes da realização dos testes com o ácido láurico serem realizados, a amostra de ácido láurico foi caracterizada, para isso foram empregadas a espectrometria de

ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a espectrometria de infravermelho. A FIG. 5.48 apresenta o espectro de infravermelho do Ácido Láurico.

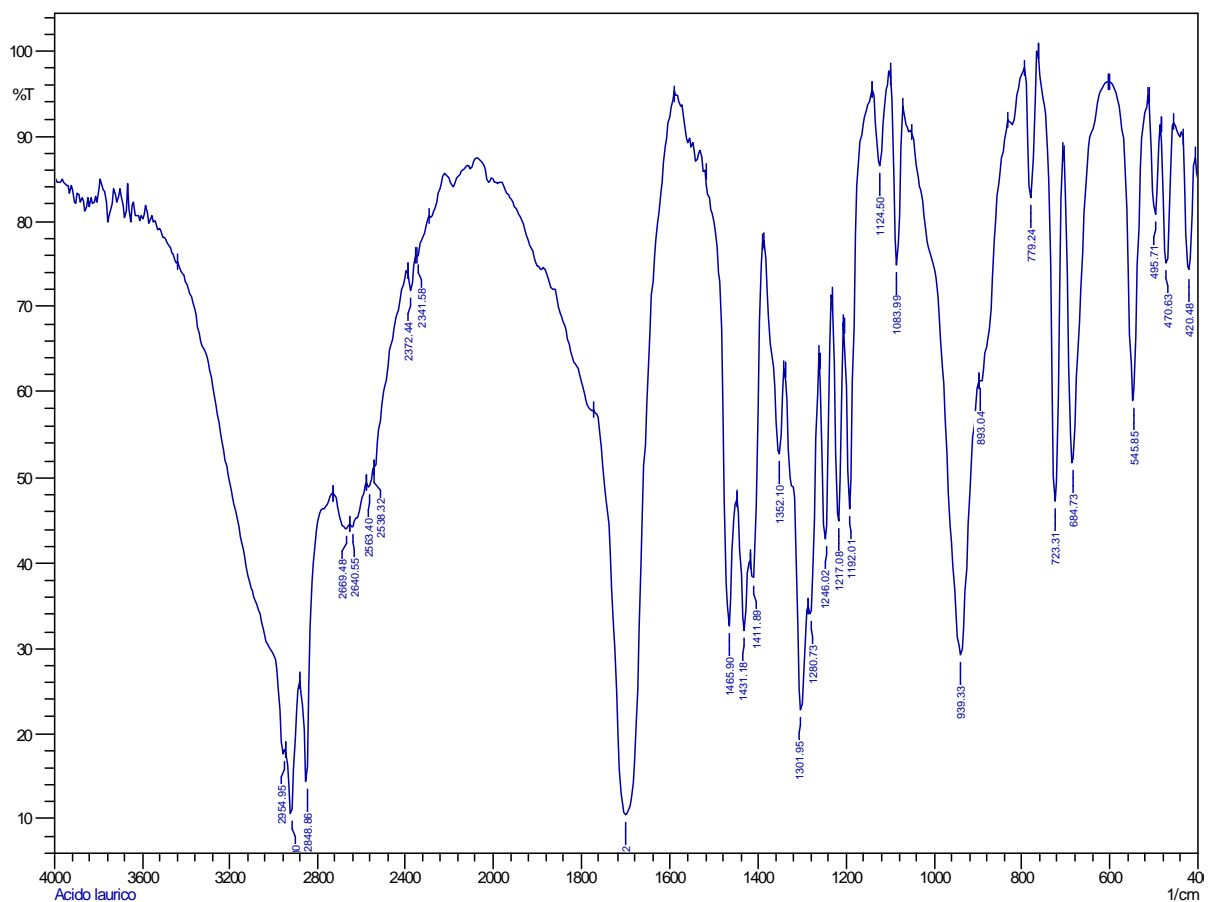


FIG 5.48 – Espectro de infravermelho do Ácido Láurico.

A FIG. 5.48 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de ácido láurico, nele observa-se a banda larga, entre  $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial O – H. Também é observada deformação axial C – H ( $2950$ ,  $2932$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$ ), que aparece superposta à banda de deformação axial de O – H. Em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  observamos uma banda característica bem intensa, de deformação axial C = O. Também observa-se em torno de  $1413\text{ cm}^{-1}$  uma banda característica da deformação angular no plano de C – O – H. Em torno de  $1285\text{ cm}^{-1}$  percebe-se a banda característica de deformação axial C – O, além de  $940\text{ cm}^{-1}$  a banda correspondente a deformação angular fora do plano de O – H.

#### 5.4.1 INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR METANOL / ÁCIDO LÁURICO.

Nesta seqüência de testes, a razão molar metanol / ácido láurico foi variada de 3:1 a 12:1 e as demais condições reacionais empregadas foram mantidas constantes, isto é, 5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tempo de 30 minutos e temperatura de 120° C.

Os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos para as reações realizadas em reator autoclave, sob as mesmas condições utilizadas para o reator microondas. A FIG. 5.49 relaciona os resultados obtidos para a conversão final do ácido láurico a biodiesel metílico, para as reações realizadas em microondas e reator autoclave.

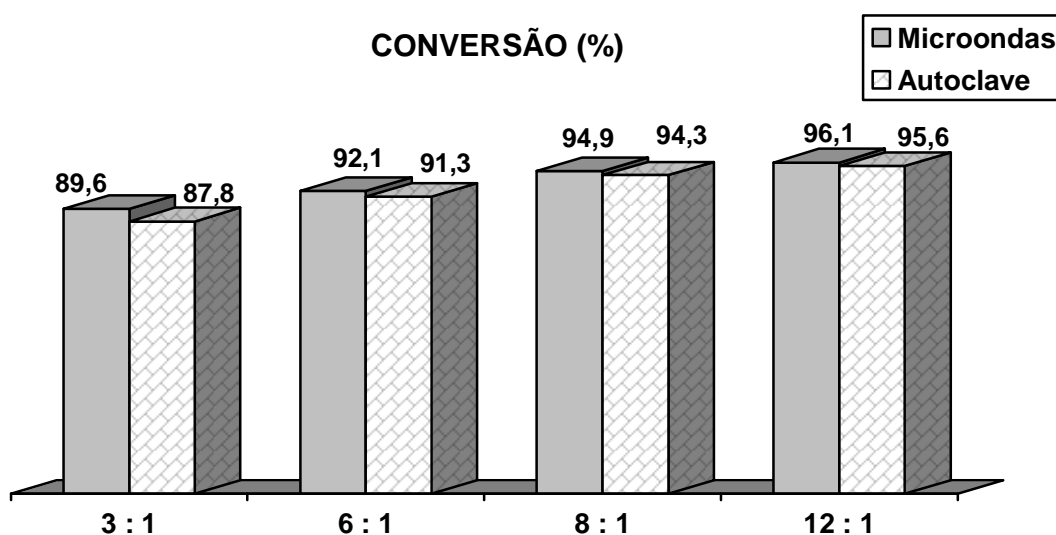


FIG. 5.49 – Conversão final obtida nas reações de álcool metílico e ácido Láurico, assistidas por microondas e reator autoclave, variando a razão molar.

Para ambos os reatores, observa-se que a conversão do ácido láurico a biodiesel aumenta à medida que a quantidade de metanol aumenta, sendo que a maior conversão ocorre quando a razão molar álcool / ácido láurico é de 12:1.

Constata-se ainda que para as condições estudadas (5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 min, 120° C), as conversões obtidas com irradiação por microondas foram sempre ligeiramente superiores às obtidas com aquecimento convencional em reator autoclave.

#### 5.4.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.

Com o objetivo de avaliar a influência da quantidade de catalisador na conversão do ácido láurico a biodiesel metílico, foi realizada uma série de testes assistidos por microondas e por aquecimento convencional (reator autoclave), variando a concentração de catalisador ( $H_2SO_4$ ) de 2,5 a 7,5%.

As demais condições reacionais empregadas foram: tempo reacional foi de 30 minutos, temperatura  $120^\circ C$ , razão molar metanol / ácido láurico de 6: 1, 8:1 e 12: 1. Os resultados para as reações assistidas por microondas estão apresentados na FIG. 5.50.

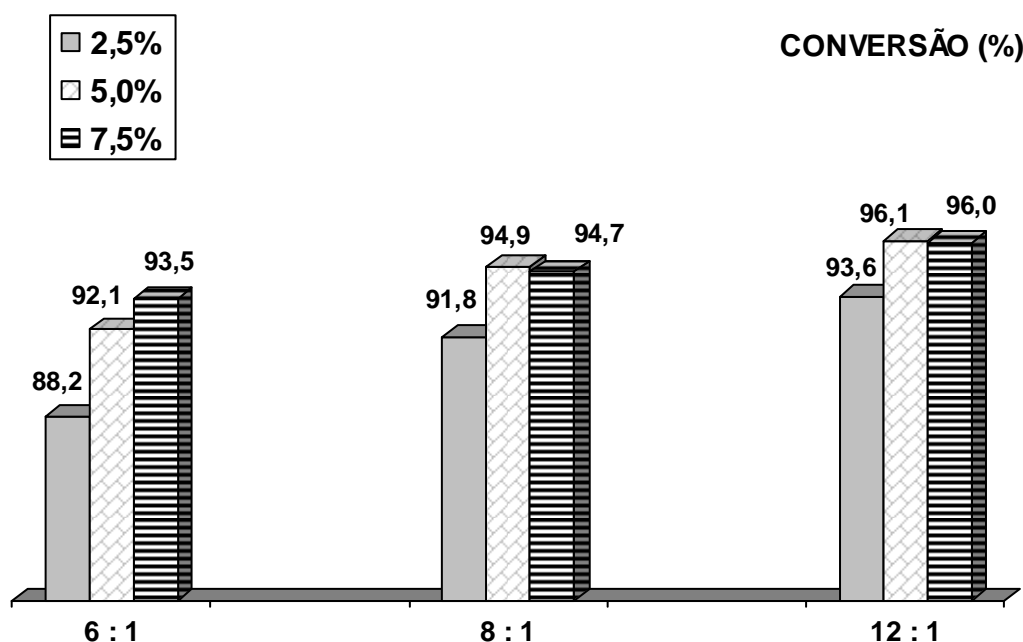


FIG. 5.50 – Conversão final obtida nas reações de álcool metílico e ácido Láurico, assistidas por microondas, variando a concentração de  $H_2SO_4$ .

Observa-se um aumento da conversão quando a concentração de  $H_2SO_4$  aumenta de 2,5 para 5 %. No entanto, quando se aumenta de 5 e 7,5 % a quantidade de catalisador a conversão permanece praticamente inalterada.

Em função destes resultados, todos os demais testes foram realizados empregando 5 % de ácido sulfúrico em relação à massa de ácido láurico.

Repetiu-se o protocolo empregado anteriormente numa nova série com

aquecimento convencional. Os resultados referentes à conversão de biodiesel para as reações realizadas com 5 % de  $H_2SO_4$  estão relacionados na FIG. 5.51.

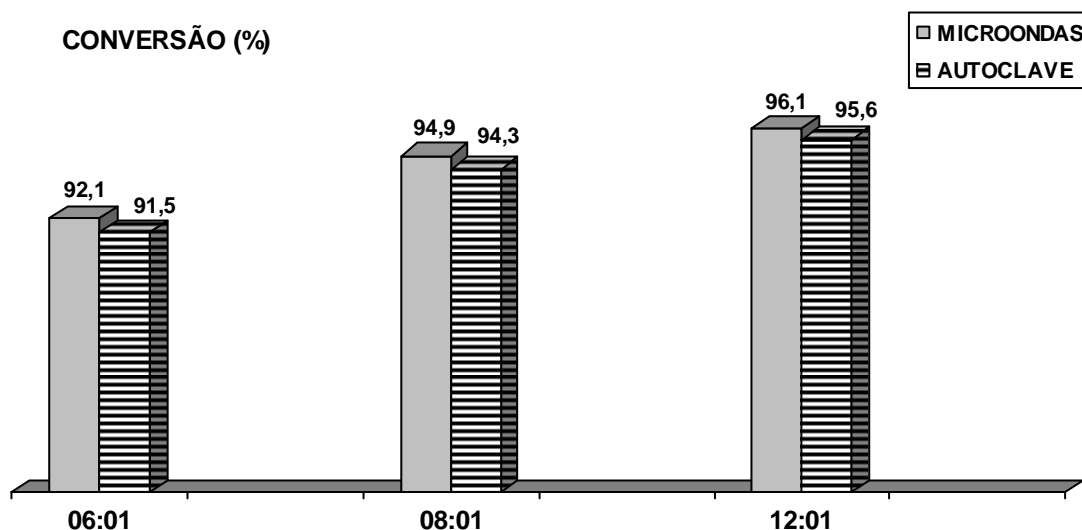


FIG. 5.51 – Conversão final obtida para as reações em microondas e reator autoclave, realizadas empregando 5% de catalisador.

Observa-se que, para todas as razões molares testadas, as conversões obtidas nas reações assistidas por microondas são ligeiramente superiores às conversões obtidas com aquecimento convencional.

#### 5.4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO.

Com o objetivo de avaliar a influência da variação do tempo reacional sobre a conversão do ácido láurico a biodiesel metílico, em reações assistidas por microondas, e compará-las com as reações realizadas em reator autoclave, sempre nas mesmas condições reacionais, o tempo reacional foi variado de 5 a 60 minutos.

Os testes foram realizados nas mesmas condições reacionais anteriormente empregadas: potência máxima de 300 Watts, 10 bar de pressão máxima, 5% de ácido sulfúrico, temperatura de 120° C e a razão molar metanol / ácido láurico de 6:1. A FIG. 5.52 relaciona os resultados de conversão para as reações realizadas entre 5 e 60 minutos nos dois reatores.

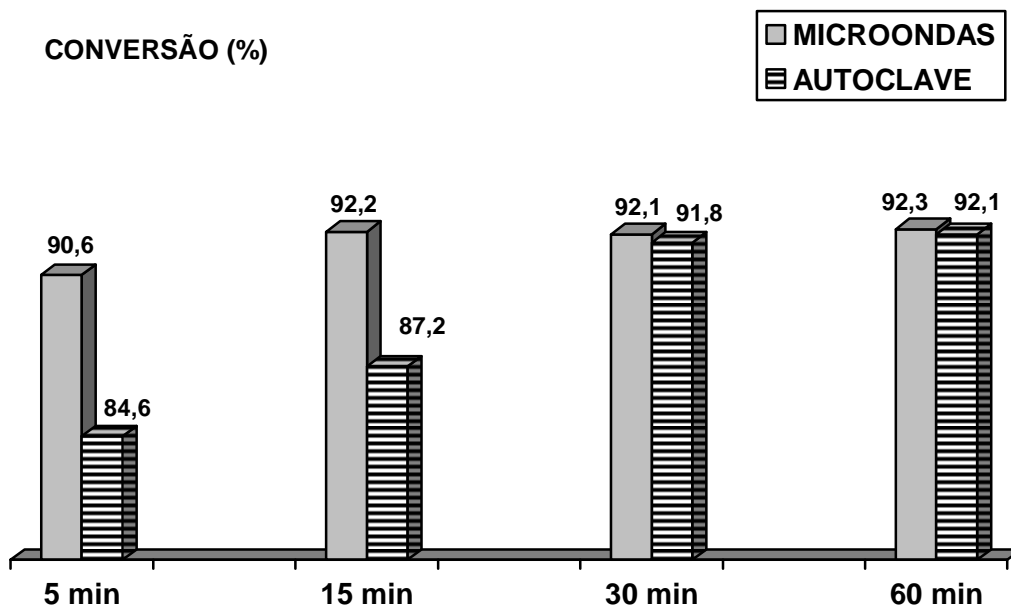


FIG. 5.52 - Conversão das reações de álcool metílico e ácido Láurico, em reator autoclave e assistidas por microondas, variando o tempo reacional.

Os resultados indicam que uma cinética de reação muito mais rápida para o caso do reator de microondas. Para este último, o equilíbrio da reação é alcançado com apenas 15 min de tempo de reação, enquanto que para o reator com aquecimento convencional o equilíbrio só é alcançado depois de mais de 30 min de tempo de reação.

Além disso, observa-se que a reação assistida por microondas alcança uma alta conversão rapidamente, pois em apenas 5 min de reação já apresenta 90% de conversão.

#### 5.4.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.

Procurando observar o comportamento da conversão das reações de metanol e ácido láurico assistidas por microondas frente à variação de temperatura foram realizados testes a 120 e 130° C.

Para esse grupo de testes foram aplicadas as razões molares metanol / ácido láurico de 8 : 1 e 12 :1, a concentração de ácido sulfúrico de 5% e o tempo de reacional de 30 minutos.

A FIG. 5.53 relaciona a conversão final do ácido láurico em biodiesel metílico.

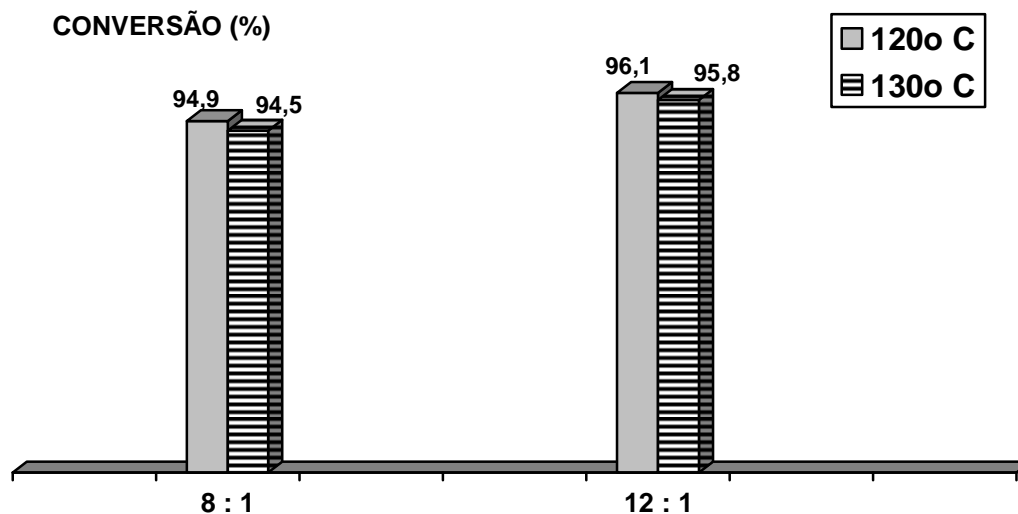


FIG. 5.53 – Conversão final das reações de álcool metílico e ácido láurico, assistidas por microondas, variando a temperatura reacional.

Como a reação de esterificação metílica é endotérmica era de se esperar que o aumento da temperatura desloca-se o equilíbrio da reação na direção de formação do éster. No entanto, pode ser observado que, para essa variação de temperatura e nas condições empregadas, a conversão não sofreu uma alteração significativa.

#### 5.4.5 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ÁLCOOL.

Visando observar a influência do tipo de álcool sobre a conversão final das reações de ácido láurico assistidas por microondas e com aquecimento convencional, foram realizados uma série de testes com etanol. As condições reacionais empregadas foram: razão molar álcool / ácido láurico de 8:1 e 12:1, concentração do catalisador de 5%, tempo de reacional de 30 minutos e temperatura de 120° C.

A FIG. 5.54 apresenta os resultados comparativos de conversão de ácido láurico a biodiesel para os testes assistidos por microondas, para as reações com metanol e etanol.



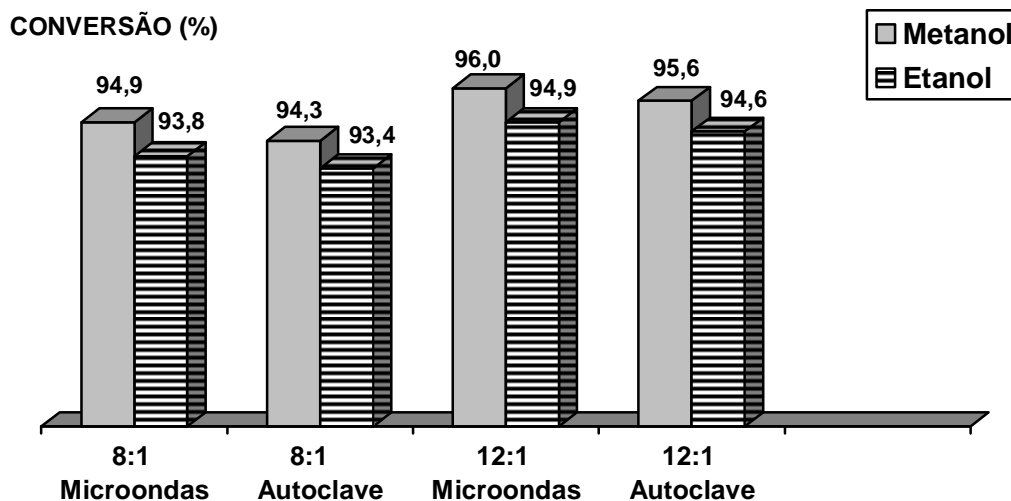


FIG. 5.54 – Conversão final obtida para as reações que empregaram metanol e etanol, assistidas por microondas e aquecimento convencional em reator autoclave.

Observa-se que os resultados obtidos com etanol foram ligeiramente inferiores aos valores alcançados com o metanol, tanto para as reações assistidas por microondas como para os testes com aquecimento convencional. Estes resultados corroboram os resultados observados anteriormente referentes às reações metílicas e etílicas.

Finalmente, a título de exemplo, seguem os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel etílico de reator autoclave (razão molar álcool / ácido de 12:1, 5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 min,  $120^\circ\text{C}$ ) e de biodiesel metílico de microondas (razão molar álcool / ácido de 12:1, 5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 min,  $120^\circ\text{C}$ ), apresentados nas FIG. 5.55 e 5.56, respectivamente.

Ambos os espectros estão de acordo com as estruturas dos ésteres correspondentes, confirmando a formação dos produtos nas condições dos testes.

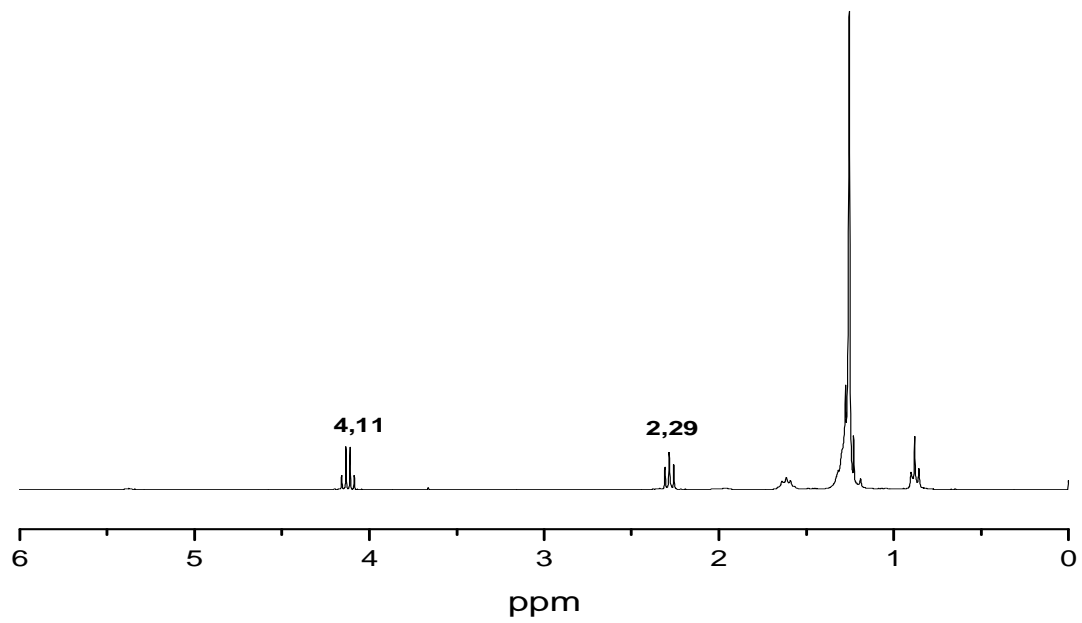


FIG. 5.55 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do biodiesel etílico de reator autoclave.

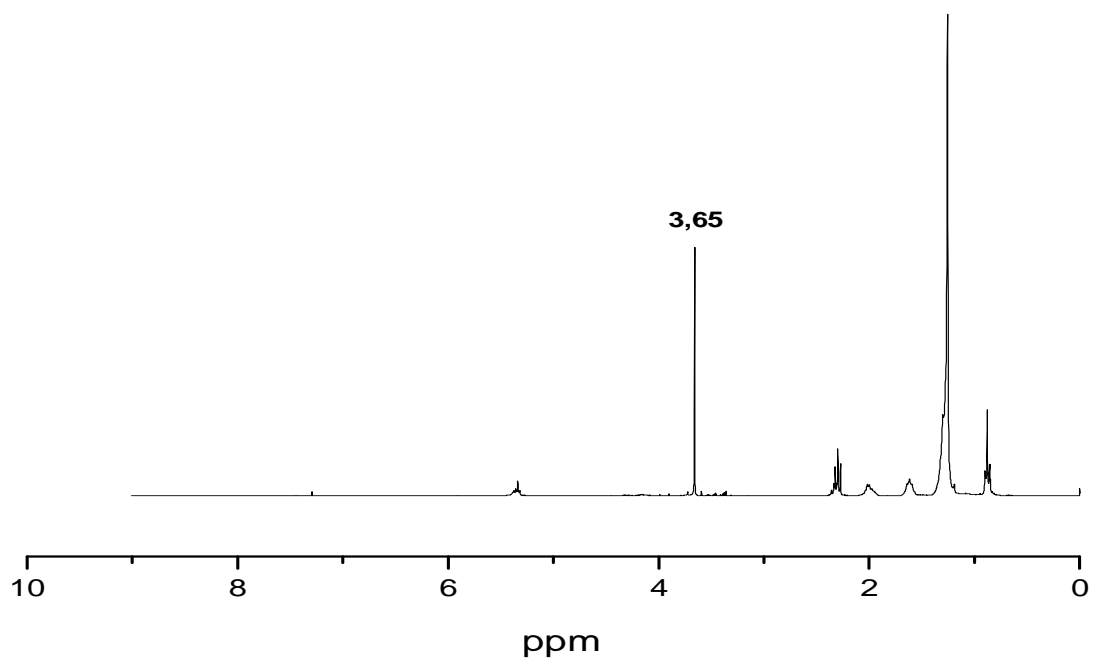


FIG. 5.56 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do biodiesel metílico de microondas.

## 6 CONCLUSÃO

A utilização de resíduos gordurosos como matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel é, sem dúvida, muito interessante em termos econômicos e ainda contribui positivamente no aspecto ambiental.

Neste trabalho, demonstrou-se que é possível gerar matérias-primas gordurosas a partir dos resíduos de caixa de gordura e de espuma de esgoto de forma bastante eficiente, sem a necessidade do uso de um solvente orgânico, como o hexano.

Com relação à conversão da gordura obtida de caixa de gordura a biodiesel, os melhores resultados foram obtidos com temperatura de 120 °C, em reator autoclave, com duas horas de reação. A concentração mais eficiente de catalisador homogêneo, no caso do ácido sulfúrico e do ácido p-toluenosulfônico foi de 5%, em relação à massa de gordura. Observou-se ainda que a razão molar álcool / gordura de 8:1 é bastante satisfatória, uma vez que o aumento da razão molar para 12:1 não conduziu a aumentos substanciais na conversão.

Com relação aos resultados para a conversão de graxa de caixa de gordura a biodiesel, empregando resinas Amberlyst, os melhores resultados foram obtidos em reator autoclave, com temperatura reacional de 120 °C, por duas horas de reação. A concentração mais eficiente para os catalisadores heterogêneos foi de 5%, em relação à massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo que as maiores conversões foram obtidas com a resina mais ácida A36. Observou-se que a razão molar álcool / gordura de 6:1 é bastante satisfatória, uma vez que o aumento da razão molar não conduziu a aumentos substanciais na conversão.

Os resultados obtidos para a conversão da gordura extraída da espuma de esgoto a biodiesel seguiram o mesmo comportamento dos resultados obtidos para o resíduo da caixa de gordura. Apesar de apenas a resina A15 ter sido testada, constatou-se que a razão molar álcool / graxa mais eficiente foi de 8:1, sendo que a elevação da razão molar de 8:1 para 12:1 não conduziu a um aumento significativo da conversão do resíduo graxo a biodiesel. O aumento da concentração do catalisador de 3 para 5% elevou a conversão. Com relação ao tempo reacional, o melhor resultado para a graxa residual de espuma de esgoto foi alcançado com duas

horas de reação, com o aumento de duas para três diminuindo a conversão, fato também percebido na caixa de gordura.

Quanto ao tipo de álcool, constatou-se que, para as condições listadas acima, independentemente do catalisador e das condições testadas, o metanol apresentou melhores resultados que o etanol.

O ácido sulfúrico mostrou-se mais eficiente como catalisador que as resinas Amberlyst, independentemente da matéria-prima utilizada. Contudo, sem dúvida, a utilização das resinas é bastante interessante, pois além de conduzirem a conversões elevadas, elas também podem ser facilmente separadas do meio reacional e reutilizadas. Outra vantagem do uso desse tipo de catalisador heterogêneo está relacionada à etapa de purificação do biodiesel produzido. Em comparação com as reações que empregam ácido sulfúrico, a etapa de lavagem das reações que empregaram as resinas foi muito mais rápida e fácil, além de não gerar água residual ácida, que industrialmente precisaria ser neutralizada antes do descarte.

O uso de peneira molecular, para adsorver água do meio reacional e com isso deslocar o equilíbrio da reação na direção do produto desejado (biodiesel) não apresentou os resultados esperados. É possível que a introdução da peneira tenha levado a uma redução da eficiência de agitação.

Por fim, foi realizada uma série de testes de esterificação do ácido láurico com aquecimento por microondas. O objetivo desses testes era avaliar a possibilidade da utilização de microondas como um método alternativo em para a produção de biodiesel. Os resultados obtidos com microondas foram muito semelhantes aos resultados obtidos com aquecimento convencional. A principal diferença observada foi com relação ao tempo de reação. As reações assistidas por microondas são bem mais rápidas que as reações com aquecimento convencional, necessitando apenas de 5 a 10 minutos para atingir conversões acima de 90 %, contra 1 ou 2 horas com o aquecimento convencional.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se a realização de testes catalíticos com outros catalisadores heterogêneos comerciais ou o desenvolvimento de um catalisador que atenda as condições necessárias para a conversão de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos.

Uma segunda sugestão é que se façam as análises necessárias para a

obtenção das propriedades físico-químicas do combustível e comparar estes resultados com as especificações do biodiesel da ANP.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Dados Estatísticos, Página <http://www.anp.gov.br> em 28/12/2009.

AKSOY, H. A., KAHRAMAN, I., KARAOSMANOGLU, F., CIVELEKOGLU, H. Evaluation of Turkish sulphur olive oil as an alternative diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65 (6), p. 936-938, 1988.

AMARAL, D. F. Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – A Visão da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE)**, V. 8, p. 21 – 26, 2009.

ARANDA, D. A. G., SANTOS, R. T. P., TAPAÑES, N. C. O., RAMOS, A. L. D., ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, **Catalysis Letters**, v. 122, p. 20-25, 2008.

ATKINS, Peter, JONES, Loreta. Princípios de Química – **Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 1ª ed. São Paulo: Bookman Companhia Editora, 2001. 873p. il. ISBN 85-7307-739-5.

BASHA, S. A., GOPAL, R. K., JEBARAJ, S. A. Review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13 (6), p. 1628-1634, 2008.

BLANDY, C., PELLEGGATTA, J. L., GILOT, B. Catalytic properties of supported titanates in transesterification. **Journal of Catalysis**, v. 150, p. 150-154, 1994.

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

CANAKCI M., VAN GERPEN, J. Biodiesel production oils and fats with high free fatty acids: **Transactions of the ASAE** v. 44 (6), p. 1429-1436, 2001.

CANAKCI M., VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of ASE**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

COLLIGNON, F., LOENDERS, R., MARENS, J. A., JACOBS, P. A., PONCELET, G., Liquid phase synthesis of MTBE from methanol and isobutene over acid zeolites and Amberlyst-15. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 302–312, 1999.

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

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

DABDOUB, M. J., DABDOUB, V. B., HURTADO, G. H., AGUIAR, F. B., BATISTA, A. C. F., HURTADO, C. R., FIGUEIRA, A. C. B., **Anais do Congresso internacional de Biodiesel**, Ribeirão Preto, Brasil, 2003.

DELEUZE, H., SCHULTZE, X., SHERRINGTON, D. C. Polymer-supported titanates as catalysts for transesterification reactions. **Polymer**, v. 39 (24), p. 6109-6114, 1998.

DUNN, R. O., BAGBY, M. O. Low-Temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: transesterified methyl esters and petroleum middle distillate / esters blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72 (8), p. 895-904, 1995.

DURÃES, F. O. M.. Agoenergia para o Biodiesel. **Revista de Política Agrícola**, nº 1, p. 118 – 123, 2009.

ENCINAR, J. M., GONZALÉZ J. F., RODRÍGUEZ J. J. TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* l. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

FELIZARDO, P., CORREIA, M. J. N., RAPOSO, I., MENDES, J. F., BERKEMEIER, R., BORDADO, J.,M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487, 2006.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61 (10), p. 1638-1643, 1984.

- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H. Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel. In *Vegetable oils Fuels: Proc. of the Intl. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuel*. **Transactions of ASAE**, v. 63 (10), p.117-122, 1982.
- FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Biochemical Engineering Journal**. V. 92 (5), p. 405-416, 2001.
- GOERING, C. E., SCHWAB, A. W., DANGHERTY, M. J., PRYDE, E. H., HEAKIN, J. **Fuel properties of eleven vegetable oils**. **Transactions of ASAE**, v. 25 (6), p. 1472-1477, 1982.
- GOFF, M. J., BAUER, N. S., LOPES, S., SUTTERLIN, W. R., SUPPES, G. J. Acid-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, V. 81 (4), p. 415-420, 2004.
- GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 249-253, 1999.
- GUAN, G., KUSAKABE, K., SAKURAI, N., MORIYAMA, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. **Fuel**, v. 88 (1), p. 81-86, 2009.
- HERNANDO, J., LETON, P., MATIA, M. P., NOVELLA, J. L., ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves homogeneous batch and flow processes. **Fuel**, v. 86, p. 1641-1644, 2007.
- KEIM, G. I., NEWARK, N. J. Treating fats and fatty oils; **U.S Patent N° 2383601**, 1945.
- 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**, v. 95 (3), p. 315-320, 2004.
- KNOTHE, G. et al, **Manual do Biodiesel**, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- KNOTHE, G. Structure Indices in FA Chemistry. how Relevant is the Iodine Value?. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 9 (79), p. 847-854, 2002.



- KUCEK, K. T., RAMOS, L. P. Recentes avanços na reação de transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. **Anais do 1º Congresso Internacional de Biodiesel**, 2003.
- KUSDIANA, D., SAKA, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693–698, 2001.
- LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., REANEY, M. J., HERTZ, P. B. Preparation and characterization of biodiesel from various bio oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-62, 2001.
- LAUBSCHER, A. C. J., WENTZEL M. C., Le Roux, J. M. W., Ekama, G. A. Treatment of grain distillation wastewaters in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) system. **Water AS**, v. 27 (4), p. 433-444, 2001.
- LINSTROMBERG, W. W.; Organic Chemistry: A Brief Course, 2 nd ed. Lexington, Mass: D.C. Heath and Co. 1970.
- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, JR J.A. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 132–140, 2006.
- LIU, K. Preparation of fatty acid methyl esters for gás-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71 (11), p. 1179-1187, 1984.
- LOPEZ, D. E., GOODWIN, J. G., BRUCE, D. A., LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295 (2), p. 97-105, 2005.
- LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., GOODWIN JR., J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
- LOUPY, A., PERREUX, L., LIAGRE, M., BURLE, K., MONEUSE, M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms, **Pure Applied Chemistry**, v. 73 (1), p. 161, 2001.
- MA, F., CLEMENTS, L.D., HANNA, M.A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 289-293, 1999.

- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906–910, 2007.
- MAZZOCCHIA, C., MODICA, G., NANNICINI, R. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 601-605, 2004.
- MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Brasília, 22p. setembro, 2003.
- MITTELBAACH, M., SIBERHOLZ, A., KONCAR, M. In Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides, Oils-Fats-Lipids. Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research, The Hague, October 1996, p. 497-499.
- MOTHÉ, C.G., CORREIA, D. Z., CASTRO, B.C.S., CAIATANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de momona. **Revista Analytica**, v. 19, p. 40– 44, 2005.
- NYE, M. J., WILLIAMSON, T. W., DESHPANDE, S., SCHRADER, J. H., SNIVELY, W. H., YURKEWICH, T. P. Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, V. 60 (8), p.1598-1601, 1983.
- OLIVEIRA L. B., COSTA A. O. (2002). “**Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável**”. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Acesso em 15/01/2003. [www.ivig.coppe.ufrj.br](http://www.ivig.coppe.ufrj.br).
- PARK, J., KIM, D., LEE, J. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101 (1), p. 62-65, 2010.
- PARK, J., WANG, Z., KIM, D., LEE, J. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, v. 35 (3), p. 614-618, 2009.
- PARK, Y. M., LEE, D. W., KIM, D. K., LEE, J. S., LEE, K. Y., The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 131 (4), p. 238-243, 2008.
- RAMAN, P., RANGA, R. V. V., KISHORE, V. V. N., A static scum-breaking net for fixed-dome biogas plants. **Biological Wastes**, v. 30 (4), p. 261-273, 1989.

- RAMOS, L. P., ZAGONEL, G. F., Produção de biocombustível alternative ao óleo diesel através de transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, p.17-23, 2001.
- RAT, M., ZAHEDI-NIAKI, M. H., KALIAGUINE, S., DO, T. O. Sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas as acetalization catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112 (3), p. 26-31, 2008.
- SAIFUDDIN, N., CHUA, K. H. Production of ethyl ester (biodiesel) form used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation, **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 6 (1), p. 77-82, 2004.
- SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. DE LA C.; JOÃO, R. R.; CRUZ, I. O. DA C.; CAMACHO, L.; MONTEIRO, R. S.; ANTUNES, O. A. C.; ARANDA, D. A. G. Esterificação Heterogênea para Produção de Biodiesel: Estudo Cinético. In: *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat*, Foz do Iguaçu-PR, 2005.
- SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A., ROVANI, S., CORAZZA, F. C., CORAZZA, K. L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 46, p. 5304-5309, 2007.
- SRIVASTAVA, S., MADRAS, G., MODAK, J. Esterification of myristic acid in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 27, p. 55, 2003.
- SRIVASTAVA A. Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 4; p. 111-133, 2000.
- STOUMAS, S., LOIS, E., SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **Journal American Oil Chemists' Society**. v. 72, p. 433-437, 1995.
- TALLEY, D. Biodiesel. **Render Magazine**, v. 38 (5), p. 16-19, 2004.
- TOMASEVIC A. V., MARINKOVIC S. S., Methanolysis of used frying oils. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 1-6, 2003.
- VALLE, F. M., ROCHAEL, D. M., PINHEIRO, R. B. O Biodiesel como alternativa no Planejamento Energético do Estado de Minas Gerais. In: **CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL**, 1, 2004, Varginha. 1 CD.

- VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, August 2002–January , 2004.
- VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, **Bioresource. Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004
- VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 29-35, 1998.
- WANG, J., PENG, B., SHU, Q., WANG, G., WANG, D., HAN, M. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Safety Environmental Protection**, v. 86(6), p. 441-447, 2008.
- YONG, W., SHIYI, O., PENGZHAN, L., ZHISEN, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 184-188, 2007.
- ZHANG, Z. Y., HIDAJAT, K., RAY, A. K. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl *tert*-butyl ether synthesis from *tert*-butyl alcohol and methanol. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 209-221, 2001.



## 8 ANEXOS

### AMBERLYST 15WET

Industrial grade, strongly acidic catalyst for use in a variety of industrial reactions

**DESCRIPTION:** ROHM AND HAAS AMBERLYST™ 15WET IS A STRONGLY ACIDIC, SULFONIC ACID, MACRORETICULAR POLYMERIC RESIN BASED ON CROSSLINKED STYRENE DIVINYLBENZENE COPOLYMERS.

#### USED IN CATALYSIS AND CHEMICAL PROCESSING

- High catalytic activity and selectivity
- Resistance to polymer fouling
- Long lifetime
- Superior resistance to thermal, mechanical, and osmotic shock
- Excellent stability
- Low leaching
- Suitable for aqueous and non-aqueous media applications
- Approved for use by major technology licensors

<b>Typical Properties</b>	
These properties are typical but do not constitute specifications.	
Physical form	Opaque beads
Ionic form as shipped	Hydrogen
Concentration of active sites [1]	≥ 1.7 eq/L ≥ 4.7 eq/kg
Moisture holding capacity [1]	52 to 57 % (H+ form)
Shipping weight	770 g/L (48 lbs/ft <sup>3</sup> )
Partical Size	
Uniformity coefficient	≤ 1.70
Harmonic mean size	< 0.600 to 0.850 mm
Fine contents [1]	< 0.355 mm : 1.0 % max
Coarse beads	> 1.180 mm : 5.0 % max
Nitrogen BET	
Surface area	53 m <sup>2</sup> /g
Average pore diameter	300 Å
Total pore volume	0.40 ml/g
Shrinkage	Water to methanol : 5 % Water to MTBE : 9 % Water to hexane : 22 % Water to dry : 37 %

ANEXO 1 - Características da resina AMBERLYST 15 WET dadas pelo fabricante (ROHM & HAAS).

## AMBERLYST 35WET

Industrial grade, strongly acidic, cationic polymeric catalyst for etherification and dimerization reactions

**DESCRIPTION:** ROHM AND HAAS AMBERLYST™ 35WET IS A MACRORETICULAR, STRONGLY ACIDIC, CATIONIC, POLYMERIC CATALYST FOR USE AS A HETEROGENEOUS ACID CATALYST FOR A WIDE RANGE OF ORGANIC REACTIONS.

### USED IN CATALYSIS:

- High catalytic activity and selectivity
- Resistance to polymer fouling
- Long lifetime
- Superior resistance to thermal, mechanical, and osmotic shock
- Excellent stability
- Low leaching
- Suitable for aqueous and non-aqueous media applications
- Approved for use by major technology licensors

<b>Typical Properties</b>	
These properties are typical but do not constitute specifications.	
Physical form	Opaque beads
Ionic form as shipped	Hydrogen (98 % min.)
Concentration of acid sites [1]	≥ 1.9 eq/L ≥ 5.2 eq/kg
Moisture holding capacity [1]	51 to 57% (H <sup>+</sup> form)
Shipping weight	800 g/L (50 lbs/ft <sup>3</sup> )
Partical Size	
Harmonic mean size	0.700 to 0.950 mm
Uniformity coefficient	≤ 1.7
Fine contents [1]	< 0.425 mm : 1.0 % max
Coarse beads	> 1.180 mm : 9.0 % max
Nitrogen BET	
Surface area	50 m <sup>2</sup> /g
Average pore diameter	300 Å
Total pore volume	0.35 ml/g
Shrinkage	Water to methanol : 4.5 % Water to MTBE : 10.5 % Water to hexane : 21 %

ANEXO 2 - Características da resina AMBERLYST 35 WET dadas pelo fabricante (ROHM & HAAS)

## AMBERLYST 36WET

Industrial grade, bead form, macroreticular, sulfonic acid catalyst for production of isooctane and fatty acid esters

**DESCRIPTION:** ROHM AND HAAS AMBERLYST™ 36WET IS A BEAD FORM, MACRORETICULAR, SULFONIC ACID ION EXCHANGE RESIN DEVELOPED PARTICULARLY FOR HETEROGENEOUS CATALYSIS.

### USED IN CATALYSIS:

- High catalytic activity and selectivity
- Resistance to polymer fouling
- Long lifetime
- Superior resistance to thermal, mechanical, and osmotic shock
- Excellent stability
- Low leaching
- Suitable for aqueous and non-aqueous media applications
- Approved for use by major technology licensors

<b>Typical Properties</b>	
These properties are typical but do not constitute specifications.	
Physical form	Opaque beads
Ionic form as shipped	Hydrogen
Concentration of acid sites [1]	≥ 1.95 eq/L ≥ 5.40 eq/kg
Moisture holding capacity [1]	51 to 57 % (H <sup>+</sup> form)
Shipping weight	800 g/L (50 lbs/ft <sup>3</sup> )
Partical Size	
Harmonic mean size	0.600 mm : 0.850 mm
Uniformity coefficient	≤ 1.6
Fine contents [1]	< 0.425 mm : 0.5 % max
Coarse beads	> 1.180 mm : 4.0 % max
Nitrogen BET	
Surface area	33 m <sup>2</sup> /g
Average pore diameter	240 Å
Total pore volume	0.20 cc/g
Shrinkage	Water to phenol : 45 % Water to dry : 54 %

ANEXO 3 - Características da resina AMBERLYST 36 WET dadas pelo fabricante (ROHM & HAAS).



<b>Razão molar Metanol / Ácido Oleico</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice de Índice acidez (mg KOH / g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,38	96,4
8 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	5,95	97,1
12 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	3,89	98,1
6 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	13,32	93,5
8 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	11,89	94,2
12 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,84	95,2
6 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	12,91	93,7
8 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,63	95,3
12 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,38	96,4
6 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,17	96,5
8 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,56	96,8
12 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,15	97,0
6 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	4,51	97,8
8 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	2,25	98,9
12 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	1,64	99,2
6 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	11,90	94,2
8 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,63	95,3
12 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,99	96,1
6 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	8,81	95,7
8 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,56	96,8
12 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	4,92	97,6
6 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,69	96,7
8 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	5,54	97,2
12 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	5,06	97,5

ANEXO 4 – Condições reacionais, Índice de Acidez Final e Conversão Final das Reações de Ácido Oleico com Metanol, a 120° C.

<b>Etanol / Ácido Oléico</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice acidez (mg KOH / g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,84	95,2
8 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,99	96,1
12 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	5,86	97,1
6 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	13,94	93,2
8 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	11,89	94,2
12 : 1	3% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,04	95,1
6 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	13,12	93,6
8 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,45	94,9
12 : 1	3% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
6 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	13,12	93,6
8 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	11,27	94,5
12 : 1	3% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,86	94,7
6 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
8 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,56	96,8
12 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120° C / 2 horas Reator Autoclave	5,53	97,3
6 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	12,91	93,7
8 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,25	95,0
12 : 1	5% A15	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
6 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,04	95,1
8 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	7,58	96,3
12 : 1	5% A35	120° C / 2 horas Reator Autoclave	6,76	96,7
6 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	12,50	93,9
8 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	10,86	94,7
12 : 1	5% A36	120° C / 2 horas Reator Autoclave	9,84	95,2

ANEXO 5 – Condições reacionais, Índice de Acidez Final e Conversão Final das Reações de Ácido Oleico com Etanol, a 120° C.

<b>Metanol / Ácido Oléico</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice acidez (mg KOH / g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
8 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
12 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
6 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,30	94,0
8 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	10,86	94,7
12 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	8,81	95,7
6 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	13,05	93,6
8 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	10,02	95,1
12 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	8,61	95,8
6 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,47	94,4
8 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
12 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	8,61	95,8
6 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
8 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
12 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
6 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,68	94,3
8 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,84	95,2
12 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	7,99	96,1
6 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,07	94,6
8 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,02	95,6
12 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	7,58	96,3
6 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,09	94,6
8 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	8,81	95,7
12 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	7,99	96,1

ANEXO 6 – Condições reacionais, Índice de Acidez Final e Conversão Final das Reações de Ácido Oleico com Metanol, a 140° C.

<b>Etanol / Ácido Oléico</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Condições Reacionais</b>	<b>Índice acidez (mg KOH / g)</b>	<b>Conversão %</b>
6 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
8 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
12 : 1	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
6 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	13,32	93,5
8 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,89	94,2
12 : 1	3% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	10,66	94,8
6 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,91	93,7
8 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	10,86	94,7
12 : 1	3% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
6 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,91	93,7
8 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,09	94,1
12 : 1	3% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,07	94,6
6 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
8 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
12 : 1	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140° C / 2 horas Reator Autoclave	-----	-----
6 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,50	93,9
8 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	11,07	94,6
12 : 1	5% A15	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,43	95,4
6 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,22	95,5
8 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	7,99	96,1
12 : 1	5% A35	140° C / 2 horas Reator Autoclave	7,15	96,5
6 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	12,93	93,6
8 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	10,52	94,8
12 : 1	5% A36	140° C / 2 horas Reator Autoclave	9,84	95,2

ANEXO 7 – Condições reacionais, Índice de Acidez Final e Conversão Final das Reações de Ácido Oleico com Etanol, a 140° C.

# 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](#)