

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL**

**BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ:
Desenvolvimento de um processo
catalítico homogêneo**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maria Dolores de Ávila Völz

RIO GRANDE, 2009.

BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo

por

Maria Dolores de Ávila Völz

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa em Química Orgânica Tecnológica, Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito à obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica e Ambiental.**

Orientador: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes

Rio Grande, 2009.

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ:
Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo

Elaborada por
Maria Dolores de Ávila Völz

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes
(Orientador – Presidente)

Prof. Dr. Eder João Lenardão
UFPEL

Dr. Paulo Henrique Beck
(FURG)

Dra. Rosilene Maria Clementin
(FURG)

Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca
(FURG)

Rio Grande, 17 de Julho de 2009

Dedico este trabalho aos meus amados pais Ilmar Völz e Delurdes de Ávila Völz pela dedicação e empenho em sempre me manter no caminho certo, pelos incentivos aplicados nos meus aperfeiçoamentos tanto pessoais quanto profissionais e pela compreensão nos dias de angústia e desabafo. Aos meus irmãos Geraldo Augusto, Elda Arlete e Roni Ilmar pela paciência, estímulo e amor constantemente dedicados.

AGRADECIMENTOS

Ao fim de mais uma jornada percebemos que nunca estivemos sozinhos e como foi importante a ajuda daqueles que estavam ao nosso lado nos dando força, apoio e colaborando para que seja possível hoje estarmos aqui. Por isso não poderia deixar de agradecer a algumas pessoas em especial que direta ou indiretamente fizeram parte desta história.

Aos meus pais que fomentaram a minha estada durante o mestrado, me apoiando a cada decisão e necessidade.

Aos irmãos pelo amparo e carinho durante essa jornada.

Ao namorado, Vagner Voss, por acreditar até mesmo quando eu já considerava tudo perdido, pelo apoio e compreensão nas horas de ausência.

A família Pouzada Cardoso que tanto me incentivou a ingressar no mestrado e buscar meus objetivos.

A colega Adriane Oliveira, em especial, pelas horas de desabafo, pelos conselhos, ajudas e aparos em horas intermináveis de laboratório.

As colegas Helem Hackbart e Juliana Corriconde pelos momentos de apoio e “injeções de ânimo”, vindas em horas de descontração quando não agüentávamos mais, mostrando que sempre existe uma nova possibilidade.

Ao meu orientador pelas oportunidades e pelo conhecimento transmitido.

Aos meus orientados (IC) Allan Pozzebon, Giovani Oliveira e Aline Pillon pelos auxílios para que este trabalho esteja aqui hoje.

**“Um raciocínio lógico leva você de A a B.
A imaginação leva você a qualquer lugar
que você quiser!” (Albert Einstein).**

RESUMO

O presente trabalho visa o desenvolvimento de um processo para a produção de biodiesel partindo de óleos de alta acidez, aplicando um processo em duas etapas de catálise homogênea. A primeira é a reação de esterificação etílica dos ácidos graxos livres, catalisada por H_2SO_4 , ocorrendo no meio de triglicerídeos e a segunda é a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes, ocorrendo no meio dos ésteres alquílicos da primeira etapa e catalisada com álcali (NaOH) e álcool etílico ou metílico.

A reação de esterificação foi estudada com uma mistura modelo consistindo de óleo de soja neutro acidificado artificialmente com 15%p de ácido oleico PA. Este valor foi adotado, como referência, devido a certas gorduras regionais (óleo de mamona advinda de agricultura familiar, sebos de matadouro e óleo de farelo de arroz, etc.) apresentarem teores entre 10-20%p de ácidos graxos livres. Nas duas etapas o etanol é reagente e também solvente, sendo a razão molar mistura:álcool um dos parâmetros pesquisados nas relações 1:3, 1:6 e 1:9. Outros foram a temperatura 60 e 80°C e a concentração percentual do catalisador, 0,5, 1,0 e 1,5%p, (em relação à massa de óleo). A combinação destes parâmetros resultou em 18 reações. Dentre as condições reacionais estudadas, oito atingiram acidez aceitável inferior a 1,5%p possibilitando a definição das condições para aplicação ótima da segunda etapa. A melhor condição nesta etapa ocorreu quando a reação foi conduzida a 60°C com 1%p de H_2SO_4 e razão molar 1:6. No final da primeira etapa foram realizados tratamentos pertinentes como a retirada do catalisador e estudada sua influência sobre a acidez final, utilizando-se de lavagens com e sem adição de hexano, seguidas de evaporação ou adição de agente secante.

Na segunda etapa estudaram-se as razões molares de óleo:álcool de 1:6 e 1:9 com álcool metílico e etílico, com 0,5 e 1%p de NaOH assim como o tratamento da reação (lavagem ou neutralização do catalisador) a 60°C, resultando em 16 experimentos. A melhor condição nesta segunda etapa ocorreu com 0,5%p de NaOH , razão molar óleo:etanol de 1:6 e somente as reações em que se aplicaram lavagens apresentaram índices de acidez adequados (<1,0%p) coerentes com os parâmetros da ANP.

ABSTRACT

The present work aims at developing a process for the production of biodiesel from oils of high acidity, using a process in two steps in homogeneous catalysis. The first is the reaction of ethyl esterification of free fatty acid, catalyzed by H_2SO_4 , occurring on triglycerides and the second is the transesterification of residual triglycerides, from the first stage occurring on alkyl esters, catalyzed by alkali (NaOH) with ethanol or methanol.

The reaction of esterification was studied with a mixture model consisting of neutral soybean oil acidified artificially with 15%w of PA oleic acid. This value was adopted as a reference, due to certain regional fats (castor oil from familiar agriculture, bovine lard from slaughterhouse and oil of rice bran, etc.) present among 10-20%w of free fatty acids. In both steps is the ethanol reagent and solvent, so the molar ratio acid mixture:alcohol is one of the parameters studied in proportions 1:3, 1:6 and 1:9. Others were temperature 60 and 80°C and mass percentage of the catalyst, 0.5, 1.0 and 1.5%p (based on the mass of oil). The combination of these parameters resulted in 18 reactions. Among the reaction conditions studied, eight have reached acceptable acidity below 1.5%w allowing the definition of optimal conditions for application of the second stage. The best condition in this step occurred when the reaction was carried at 60°C, 1%w H_2SO_4 and 1:6 molar ratio. At the end of the first step treatments were applied as the withdrawal of the catalyst and its effect on the final acidity, using washing with/ without addition of hexane, followed by evaporation or addition of drying agent.

In the second stage was studied the molar ratio oil:alcohol for 1:9 and 1:6 with methanol and ethanol, catalyst concentration 0.5 and 1.0%w NaOH and the type of treatment after reaction (washing or neutralization of catalyst) at 60°C, 16 experiments at all. The best condition in this second step occurred with 0.5%w NaOH , 1:6 molar ratio oil:ethanol in reactions where only were applied washing showing adequate levels of acidity (<1.0% p) according with ANP parameters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Conversão de ácidos graxos livres por catálise ácida.....	11
Figura 2- Cinética da reação de transesterificação metílica ácida.	12
Figura 3- Influência da relação molar e da quantidade de catalisador na esterificação do óleo de seringueira. (RAMADHAS, 2005)	14
Figura 4- Cinética da esterificação de óleo de <i>Madhuca Indica</i> em duas etapas ácidas.....	15
Figura 5- Cinética da esterificação ácida do óleo de tabaco	16
Figura 6- Cinética da esterificação do ácido oleico em óleo de girassol	17
Figura 7- Variação do índice de acidez na esterificação do óleo de salmão	18
Figura 8- Efeito da relação molar (a) e quantidade de catalisador (b) sobre a transesterificação alcalina.	22
Figura 9- Sistema utilizado em pequena escala (até 100g)	31
Figura 10- Sistema utilizado em escala 20x a 40x (acima de 500g)	32
Figura 11- Processo de pré-tratamento.....	43
Figura 12- Placa de CCD com o consumo dos AG durante a esterificação.	44
Figura 13- Influência das variáveis (r , C , T) sobre o índice de acidez.....	47
Figura 14- Influência das variáveis (r , C , T) sobre a conversão dos ácidos graxos livres em biodiesel.....	48
Figura 15- Curva Cinética da variação do índice de acidez no tempo.	51
Figura 16- Processo de transesterificação básica dos triglicerídeos.....	53
Figura 17- Placa de CCD para acompanhamento dos triglicerídeos.....	54
Figura 18- Variação na acidez a acidez final do biodiesel produzido pelo processo três com diferentes tratamentos.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados de conversão obtida por ARANDA et al (2008).....	10
Tabela 2- Efeito da relação molar de álcool na redução do <i>IA</i>	13
Tabela 3- Perfil graxo (% massa) do óleo de soja.....	30
Tabela 4- Proporções de óleo de soja e ácido oleico na mistura	40
Tabela 5- Resultados obtidos nos experimentos de esterificação ácida	45
Tabela 6- Resultados obtidos na expansão dos testes	46
Tabela 7- Resultados obtidos na etapa de lavagem após catálise ácida	50
Tabela 8- Análise da reação de esterificação.....	52
Tabela 9- Índice de acidez final após transesterificação básica.....	55
Tabela 10- Rendimento da reação de transesterificação básica.....	58
Tabela 11- Glicerina total para as amostras de biodiesel acabadas	59
Tabela 12- Glicerina livre para as amostras de biodiesel acabadas	59
Tabela 13- Tempo de cada equipamento na comparação dos três processos	62
Tabela 14- Energia gasta em cada equipamento na comparação dos três processos	63
Tabela 15- Volume de água (mL) usada nas lavagens	64

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Reação de esterificação de ácidos graxos.....	8
Esquema 2- Reação de transesterificação de triglicerídeos	8
Esquema 3- Mecanismo da esterificação catalisada por ácido.....	9
Esquema 4- Mecanismo da transesterificação catalisada por base.....	20
Esquema 5- Processos de produção de biodiesel para gorduras de alta acidez	22
Esquema 6- Reação de neutralização do catalisador básico.....	38
Esquema 7- Reação de esterificação.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG: Ácido Graxo

BD: Biodiesel

TG: Triglicerídeo

C: Concentração de catalisador (% massa)

r: Relação molar de álcool (mol/mol)

T: Temperatura (°C)

Gl: Glicerina livre (% massa)

Gt: Glicerina total (% massa)

IA: Índice de acidez (mg_{KOH}/g_{óleo})

IS: Índice de saponificação (mg_{KOH}/g_{óleo})

II: Índice de iodo (cg_{I₂}/g_{óleo})

N: Número de carbonos na cadeia do ácido graxo

I: Número de insaturações da cadeia do ácido graxo

M_{AG}: Massa molecular do ácido graxo (g/mol)

M_{TG}: Massa molecular do triglicerídeo (g/mol)

z_i: Fração mássica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Introdução do biodiesel na matriz energética Brasileira	4
2.2 Aspectos ambientais, sociais e econômicos do Biodiesel	4
2.3 Fontes alternativas de óleos e gorduras	5
2.4 Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do combustível	6
2.5 Metanol vs. Etanol	6
2.6 Processos de obtenção de biodiesel	7
2.6.1 Processo via catálise ácida	7
2.6.2 Processos industriais com catálise ácida	10
2.6.3 Processo via catálise básica	18
3 OBJETIVO	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos Específicos.....	26
4 MATERIAIS.....	27
4.1 Equipamentos.....	27
4.2 Vidraria	27
4.3 Reagentes, Solventes e Auxiliares	28
5 MÉTODOS	29
5.1 Preparação da mistura modelo óleo-ácido oléico	29
5.2 Sistemas reacionais.....	30
5.3 Sistemas de tratamento	32
5.3.1 Rotaevaporador.....	32
5.3.2 Filtração a vácuo	33
5.4 Estudo da catálise ácida	33
5.4.1 Elaboração da curva cinética	34
5.4.2 Avaliação do tratamento da reação ácida	35
5.5 Estudo da catálise básica	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
6.1 Caracterização da mistura óleo-ácido oléico	40
6.2 Estudo da catálise ácida	43

6.2.1 Avaliação do tratamento da reação ácida	49
6.2.2 Elaboração da curva cinética	51
6.3 Estudo da catálise básica	52
6.4 Avaliação da geração de efluentes e consumo energético.....	60
6.4.1 Energéticos	62
6.4.2 Água.....	64
7 CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS.....	67
ANEXOS.....	70
a. Análise químicas realizadas	70
a1. Índice de Acidez.....	70
a2. Glicerina Total	73
a3. Glicerina Livre	77

INTRODUÇÃO

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos como a esterificação ou transesterificação. Esta última, mais utilizada, consiste na reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com alcoóis de baixo peso molecular sendo mais utilizados metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (RAMADHAS et al, 2005). Desse processo também se extrai a glicerina como co-produto. Há dezenas de espécies vegetais no Brasil das quais se pode produzir biodiesel, tais como soja, dendê, girassol e mamona (MARCHETTI et al, 2007), ou ainda de fontes alternativas que merecem um tratamento especial por possuírem alto teor de ácidos graxos livres como sebo, óleo alimentar fora da especificação ou já utilizados em frituras, dentre outras (CANAKCI & GERPEN, 1999).

Muitas pesquisas e processos atuais de produção de Biodiesel utilizam óleos refinados em grau alimentar, tornando o produto final economicamente inviável, por agregar a ele o valor do refino, podendo incentivar a disputa de mercado, entre os segmentos produtores de óleo de consumo alimentar com os produtores de biodiesel. Com isso, cresce a necessidade de pesquisas tecnológicas na área química para desenvolver novos processos de produção aproveitando matérias-primas de baixo custo, porém estas matérias-primas são misturas de triglicerídeos com ácidos graxos livres decorrentes da hidrólise dos óleos e a elas deve ser aplicada uma primeira etapa de esterificação por catálise ácida convertendo os AG em biodiesel e reduzindo o índice de acidez a valores menores que $3 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$. Uma vez reduzida a acidez é possível a aplicação da segunda etapa, por catálise alcalina, onde serão transesterificados os triglicerídeos remanescentes.

A aplicação seqüencial das duas reações acima constitui um processo *two-step* para a produção de biodiesel de óleos ou gorduras de alta acidez.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No início do século XX, quando o motor diesel foi inventado, os óleos vegetais foram utilizados como combustível e seu uso foi cessado somente pelo seu alto custo quando comparado ao diesel à base de petróleo (ZHENG & HANNA, 1996). O maior problema do uso de óleos vegetais é a sua viscosidade, porém essa dificuldade pode ser superada através de uma reação química formando ésteres alquílicos de ácidos graxos, conhecidos como biodiesel. Esses ésteres têm se mostrado uma promissora alternativa aos combustíveis derivados do petróleo (ZHENG & HANNA, 1996; ISHIZAKI et al, 2001; XIANGLIN et al, 2007).

Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), no Brasil, biodiesel é o combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Assim, há amplas possibilidades de uso do biodiesel em transportes urbanos, rodoviários, ferroviários e aquaviários de passageiros e cargas, geradores de energia, motores estacionários, etc.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define, considerando a Medida Provisória nº 214 de 13 de setembro de 2004, o biodiesel como um combustível renovável e biodegradável derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais para motores de combustão interna por compressão, que substitua parcial ou totalmente o óleo de origem fóssil. Para PARENTE (2003) o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo ou esterificação de ácidos graxos com um álcool de cadeia curta como metanol ou etanol.

A reação de transesterificação alcalina é a mais conhecida e aplicada na indústria atualmente, por apresentar um curto tempo de reação e condições amenas de temperatura, porém para ser empregada ela necessita de matérias-primas de alta qualidade, que passam por processos de refino a fim de retirar os ácidos graxos livres, implicando um maior custo ao produto (XIANGLIN et al, 2007; CANAKCI &

VAN GERPEN, 2001a; ENCINAR et al. 2005). No processo de fabricação do biodiesel também é gerado o glicerol que tem diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética, química entre outras (ENCINAR et al 2005).

Os óleos comumente utilizados na produção de biodiesel são extraídos de diferentes tipos de sementes que geralmente são utilizadas como fonte de alimento, produtos de grande interesse econômico e objeto de intensa atividade comercial. Os óleos e gorduras são misturas de lipídeos de origem vegetal ou animal, sendo os vegetais com ampla aplicação na alimentação humana, surgindo à necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas tecnológicas buscando fontes alternativas de lipídeos menos utilizadas na alimentação. Muitas pesquisas foram direcionadas aos óleos de soja (GUERREIRO et al, 2006), arroz (ZULLAIKAH et al, 2005; RACHMANIAH et al, 2004), girassol (RASHID et al, 2008), canola (DIZGE et al, 2009; ATAYA et al, 2007) e dendê (palma) (CHONGKHONG et al, 2007) que têm também aplicações na alimentação humana (refinados). Atualmente, novas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o uso de óleos não comestíveis como os de pinhão manso (LU et al, 2009; ACHTEN et al 2008), *mandhuca* (GHADGE & RAHEMAN, 2005), sebos animais (BHATTI et al, 2008), óleo de fritura (ZHENG et al, 2006; BANERJEE & CHAKRABORTY, 2009) e lipídeos extraídos de esgotos (DUFRECHE et al, 2007).

Estima-se que a produção de biodiesel a partir de óleos não refinados ou reutilizados tenha um custo de menos da metade quando comparado aos óleos refinados (ZHANG et al, 2003), no entanto, esse tipo de matéria-prima possui alta quantidade de ácidos graxos livres (RACHMANIAH et al, 2004; HAMED et al, 2008), que impossibilitam sua aplicação na transesterificação alcalina, devido à formação de sabões (MEUNIER & NI, 2007; ENCINAR et al, 2005). Para este tipo de óleo geralmente é necessária a aplicação de um processo em duas etapas (*two-step*) (RAMADHAS et al, 2005). Alguns autores utilizam uma reação de esterificação como pré-tratamento, reagindo os ácidos graxos e possibilitando a aplicação de uma segunda etapa alcalina (RAMADHAS et al, 2005; ARANDA et al, 2008).

2.1 Introdução do biodiesel na matriz energética Brasileira

O biodiesel foi recentemente introduzido na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005. A partir da publicação dessa lei, a ANP assumiu a regulação e fiscalização das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel (BX) (ANP, 2005).

A Lei nº 11.097 estipula que é obrigatória a adição mínima de 5% em volume (5%v) de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território nacional, a partir de 2013. Além disso, a lei fixou o uso mínimo obrigatório intermediário inicial de 2%v chegando atualmente ao valor de 4%v. Este último estabelecido em 18 de maio de 2008 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), através da Resolução nº 2/2009 (ANP).

A concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% em volume de biodiesel adicionados ao diesel (VAN GERPEN, 1999).

2.2 Aspectos ambientais, sociais e econômicos do Biodiesel

O aspecto positivo do biodiesel pode ser explicado pelo fato de não apresentar nitrogênio nem enxofre em suas estruturas, desta forma, eles não contribuem com a acidificação das precipitações (NETO et al, 2000). Assim, os ésteres graxos durante sua queima emitem quantidades menores de poluentes para a atmosfera, em comparação ao diesel derivado do petróleo (ANP), não contribuindo com a formação do “smog” fotoquímico, fenômeno que é caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como ozônio e nitratos, que são

gerados dos hidrocarbonetos com o nitrogênio na presença de energia solar (MANGESH et al, 2006).

Além do aspecto ambiental, o biodiesel passou a ser utilizado como fonte de sustentabilidade econômica e social, diminuindo a importação de diesel e favorecendo o desenvolvimento da agricultura familiar, podendo obter o desenvolvimento sustentável pela geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social. Com isso, evita o êxodo do trabalhador do campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia de um país (ANP).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros. Essa produção traz a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões (ANP).

A mais, em seu processo de fabricação o biodiesel, produz estequiometricamente 10% em volume de glicerina. Esse grande volume de subproduto não apresenta mercado atualmente e necessita de purificação para ser aproveitado industrialmente.

2.3 Fontes alternativas de óleos e gorduras

O biocombustível pode ser produzido de qualquer fonte de ácidos graxos, além dos óleos e gorduras animais ou vegetais, porém nem todas essas fontes viabilizam o processo a nível industrial. Os resíduos graxos também aparecem como matérias-primas para a produção do biodiesel. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refinação, a matéria graxa de esgotos, óleos e gorduras fora de especificação, ácidos graxos, entre outros (GERHARD et al, 2005).

2.4 Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do combustível

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características (GERHARD et al, 2005).

- tamanho na cadeia hidrocarbônica;
- número de insaturações;
- presença de grupamentos químicos.

Sabe-se que quanto menor o número de duplas ligações na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano do combustível (melhor qualidade na combustão interna), porém maior o ponto de névoa e de entupimento (alta sensibilidade a climas frios). Assim como moléculas com cadeias alquílicas longas, por exemplo, ésteres alquílicos dos ácidos araquídico ($C_{19}H_{39}COOH$) e erúcico ($C_{21}H_{41}COOH$), tornam o uso do combustível inviável em regiões com clima frio, sendo necessário o pré-aquecimento do combustível nos motores de combustão (RAMADHAS et al, 2004).

Por outro lado, elevado número de insaturações tornam as moléculas quimicamente mais instáveis. Isso pode provocar inconvenientes devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível (ocasionando formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Assim, biodiesel com predominância de ácidos graxos mono-insaturados são os que apresentam o melhor desempenho (RAMADHAS et al, 2004).

2.5 Metanol vs. Etanol

Os alcoóis mais utilizados são os de cadeia curta como o metanol, etanol e butanol. Esses alcoóis apresentam diferentes comportamentos nas reações de esterificação e transesterificação. O metanol é o mais frequentemente utilizado por razões comerciais e de processo (natureza físico-química, cadeia menor e maior

reatividade). Entretanto, o etanol vem sendo mais aplicado por ser um recurso renovável e não tóxico (ENCINAR et al 2005).

No Brasil, atualmente, a vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool de forma disseminada em grande parte do território. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar um empreendimento. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol tem vantagem sobre o metanol, por ser este último obtido do petróleo, no entanto é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa (ANP).

2.6 Processos de obtenção de biodiesel

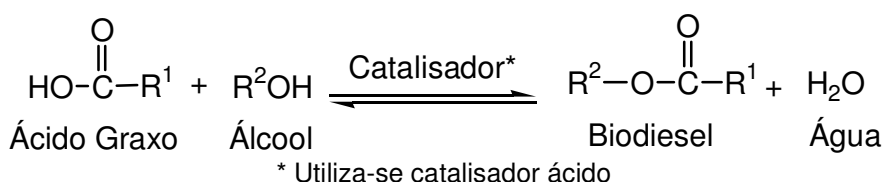
O biodiesel é comumente produzido por transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, tendo a glicerina como subproduto (FELIZARDO et al, 2006).

A reação catalisada por base pode levar a produtos com alta pureza e elevada taxa de conversão em biodiesel com um curto tempo, no entanto esse processo é sensível à pureza dos reagentes. Normalmente óleos refinados com reduzido teor de ácidos graxos livres são utilizados como reagentes e seu custo elevado são um obstáculo para a comercialização do biodiesel. Quando utilizados óleos ácidos o processo por catálise ácida é preferível, embora seja mais demorado (WANG et al 2007).

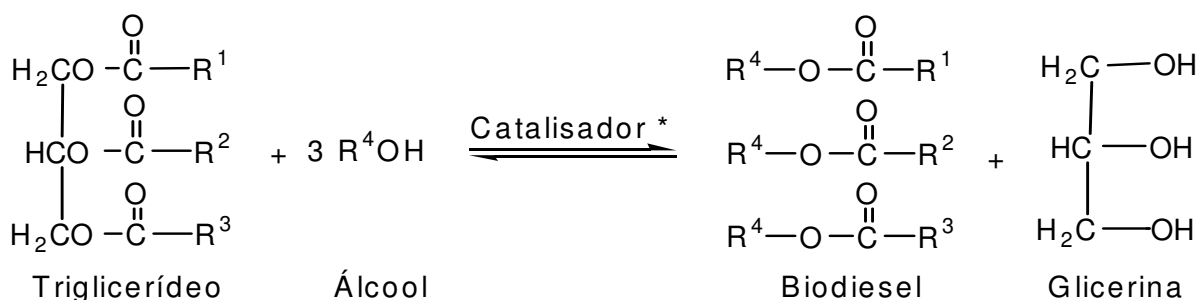
2.6.1 Processo via catálise ácida

Durante a catálise ácida de óleos de alta acidez podem ocorrer duas reações, a esterificação dos ácidos graxos (AG), Esquema 1, e também a transesterificação dos triglicerídeos (TG), Esquema 2. A reação é realizada através da adição de uma

solução alcoólica do catalisador ácido, geralmente ácido sulfúrico, ao óleo ou gordura produzindo biodiesel (BD) e água na esterificação e biodiesel e glicerol na transesterificação (MARCHETTI et al, 2007).



Esquema 1- Reação de esterificação de ácidos graxos
(MARCHETTI e ERRAZU, 2008)



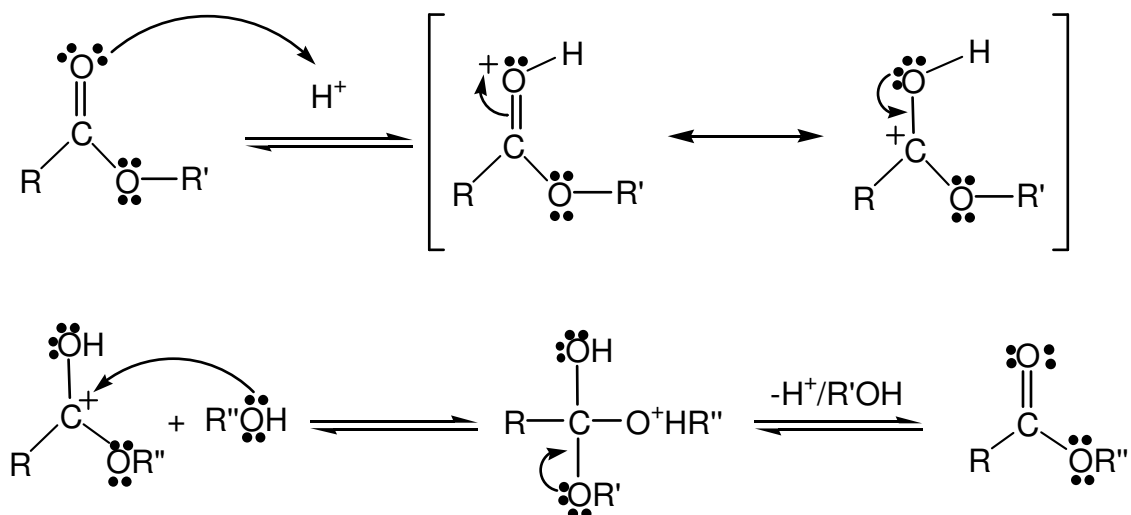
* O catalisador pode ser ácido ou básico

Esquema 2- Reação de transesterificação de triglicerídeos
(MARCHETTI e ERRAZU, 2008)

A aplicação da catálise ácida para a esterificação dos ácidos graxos livres dos óleos ou gorduras como pré-tratamento para uma catálise básica é comumente aplicada para evitar a formação de sabões e aumentar o rendimento da reação (ARANDA et al, 2008).

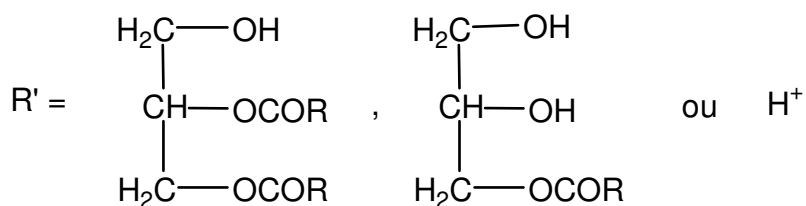
Nesse processo podem ser utilizados como catalisadores os ácidos sulfúrico ou clorídrico e ainda pode ocorrer sem a adição de catalisador devido à acidez de ácidos carboxílicos que se auto esterificam. Porém como a acidez de ácidos orgânicos é fraca a reação sem a adição de catalisador é extremamente lenta e exige até dias para alcançar o equilíbrio em condições usuais. Os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio carbonílico da carboxila

ativando o ataque nucleofílico pelo álcool para formar o intermediário tetraédrico. A desprotonação do complexo intermediário rende finalmente o éster (YIJUN et al, 2006). O mecanismo para a reação catalisada por ácido pode ser entendido através do Esquema 3.



ONDE:

R = Cadeia carbonica do ácido graxo



R'' = Grupo alquila do álcool

Esquema 3- Mecanismo da esterificação catalisada por ácido.
(SOLOMONS & FRYHLE, 2002)

O mecanismo mostrado no Esquema 3 é utilizado para explicar a catálise ácida tanto para esterificação quanto na transesterificação, com a única diferença no grupamento R''. Durante a esterificação dos ácidos graxos R'' é uma cadeia graxa e na etapa final é liberado H⁺ (SOLOMONS & FRYHLE, 2002) e durante a

transesterificação o R'' pode representar um mono ou diglicerídeo liberado na última etapa (MEHER et al, 2006).

2.6.2 Processos industriais com catálise ácida

ARANDA et al (2008) estudaram a reação de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de palma utilizando 4 catalisadores: ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico, ácido fosfórico e ácido tricloroacético, em concentrações de 0,01 a 0,1%g/g e também sem catalisador, com álcool etílico e metílico em razão molar de AG:Álcool=1:3 a 130°C. Os resultados de conversão obtidos com os quatro diferentes catalisadores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Resultados de conversão obtida por ARANDA et al (2008).

Ácido estudado	Fórmula Molecular	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
Não catalisada	---	60	130	35
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	60	130	> 90
Metanossulfônico	CH ₃ SO ₃ H	60	130	> 90
Fosfórico	H ₃ PO ₄	60	130	50
Tricloroacético	CCl ₃ COOH	60	130	25

A maior conversão obtida pelos ácidos sulfúrico e metanossulfônico foi atribuída a maior força destes ácidos em relação aos outros. Uma força ácida elevada significa mais espécie H⁺ liberado, facilitando a protonação do ácido carboxílico, aumentando a eletrofilicidade do átomo de carbono da carbonila e facilitando o segundo estágio do processo catalítico, que é o ataque nucleofílico do

álcool, levando a formação do intermediário tetraédrico. Além disso, foi percebido que baixas concentrações de catalisador implicam baixas conversões dos ácidos graxos necessitando de maiores tempos de reação como é possível observar na Figura 1.

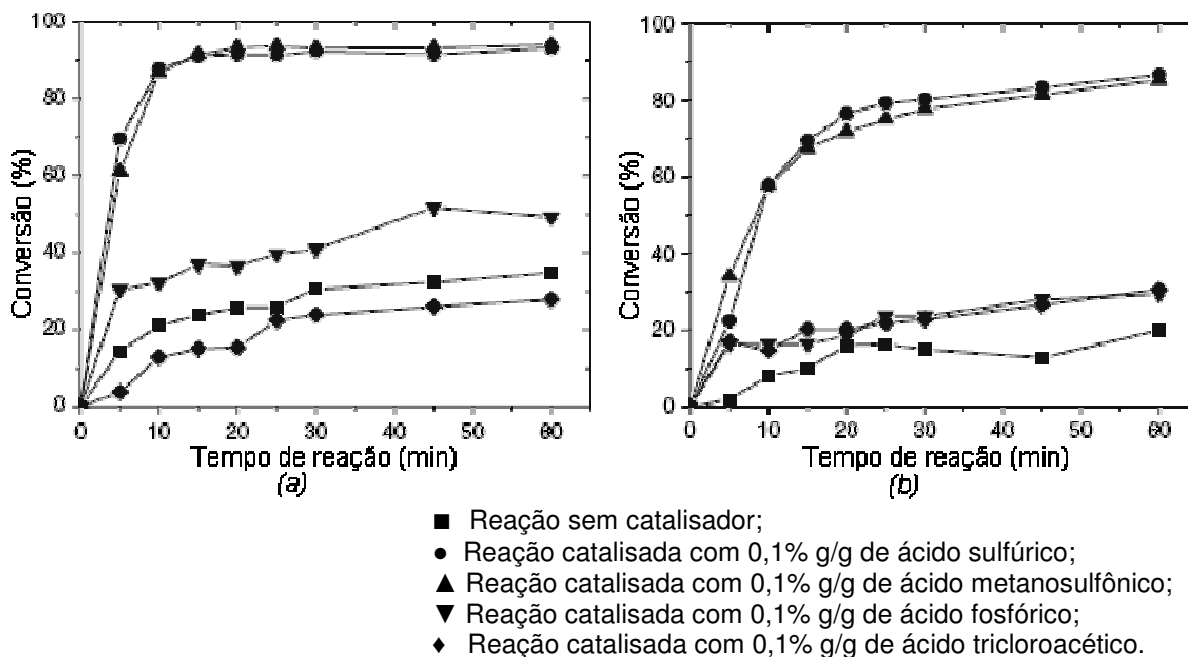


Figura 1- Conversão de ácidos graxos livres por catálise ácida
 (a) Metanol (b) Etanol.

Os autores também observaram que a água, que é um produto da reação de esterificação e às vezes presente na matéria-prima, age sobre a reação inibindo-a devido à reversibilidade desta, favorecendo a hidrólise dos ésteres. Esse efeito também foi observado e estudado por YIJUN et al (2006). O efeito inibitório da água é mais acentuado nas reações com álcool etílico o que é relacionado à miscibilidade e à formação de emulsões (ARANDA et al, 2008).

Diferentemente de ARANDA et al, 2008, no trabalho de GOFF et al (2004) foi aplicada a esterificação e transesterificação ácida utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos. Estes últimos foram selecionados pela sua facilidade de remoção do biodiesel, por formarem sais insolúveis. O ácido fórmico apresenta um alto valor de pK_a e sua remoção é facilmente realizada por destilação em condições brandas. As reações foram realizadas com relação molar de metanol 1:9; 1% de catalisador (em

relação à massa total de óleo com o álcool) a 120 °C durante 24 horas em ausência de oxigênio, nesse tempo observaram-se que dos cinco ácidos testados apenas o sulfúrico apresentou boas conversões (> 99%), nesse tempo não foram mais detectados triglicerídeos na reação.

RACHMANIAH et al (2004) estudaram a viabilidade da catalise ácida em óleo de arroz refinado e acidificado (60%p de ácidos graxos livres) utilizando 10%p de ácido clorídrico (HCl) como catalisador, relação molar metanol:óleo 1:20 a 70 °C. Os resultados mostraram que a transesterificação do óleo refinado ocorre lentamente reagindo 65% do óleo em 45h, enquanto no óleo acidificado a reação ocorre 90% em 6h, sendo que 85% da reação ocorre na primeira hora de reação, conforme é mostrado na Figura 2.

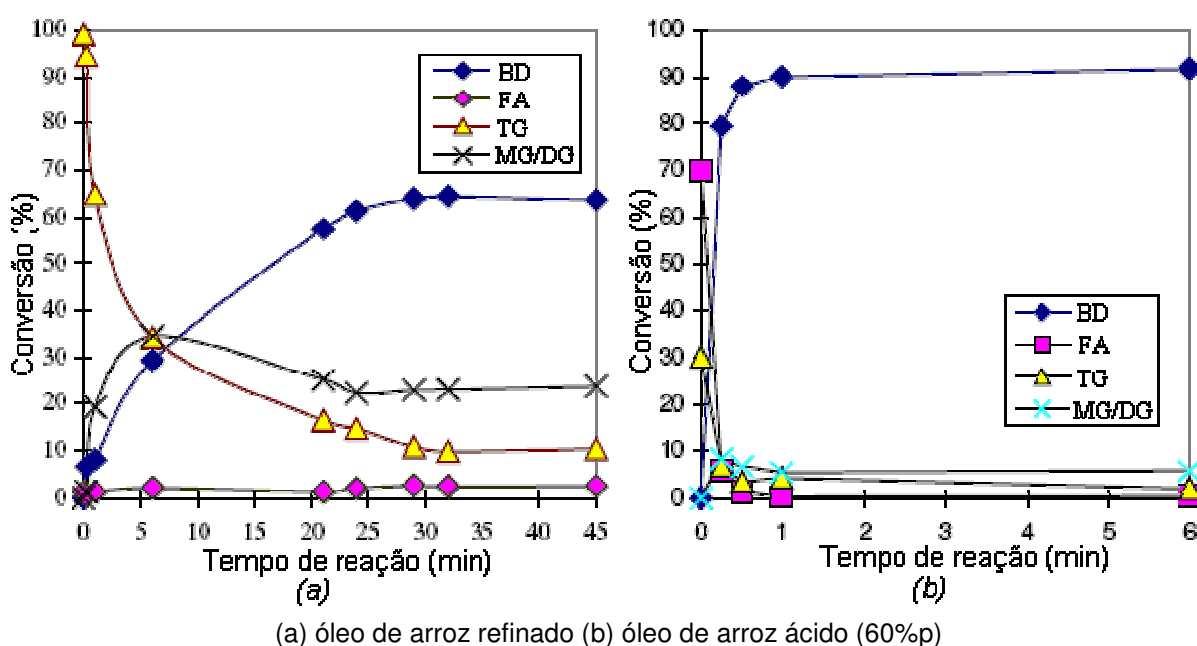


Figura 2- Cinética da reação de transesterificação metílica ácida.
(RACHMANIAH et al, 2004)

Os resultados mostrados na Figura 2 e a literatura em geral mostram que a transesterificação ácida aplicada a óleos refinados não seria um processo adequado pelo seu longo período de reação, sendo melhor aplicada a matérias-primas com alto índice de acidez, onde a catálise alcalina é afetada pela saponificação surgindo

com isso processos adaptados às características da matéria-prima ácidas, com **IA** maior que 2 mg_{KOH}/g_{óleo} (CANAKCI e GERPEN, 2001).

A esterificação como pré-tratamento de gorduras ácidas foi aplicada por ZHANG e JIANG (2008) no óleo de *Zanthoxylum Bungeanum* (ZSO) com uma acidez inicial **IA**₀=45,51 mg_{KOH}/g_{óleo}, com álcool metílico e ácido sulfúrico. Foram variadas a razão molar de álcool entre 1:4 - 1:40 (em relação à massa dos ácidos graxos livres), a quantidade de catalisador entre 0,5-3,0 %p (em relação à massa de amostra total), tempo de reação (20-120 min) e a temperatura (40-65°C). No final de cada reação aplicou-se decantação, evaporação, lavagem (com água a ~ 80°C) e secagem (Sulfato de sódio). No trabalho foi observado que há uma divisão quanto as razões molares de álcool, em reação conduzidas a 60°C utilizando 2% de ácido sulfúrico, por 80 minutos, relações molares de óleo:álcool menores que 1:24 obtém índice de acidez alto, necessitando de um segundo pré-tratamento onde foi utilizado uma razão molar de metanol de 1:40 em função da quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra, como mostra a Tabela 2. Enquanto que para as reações conduzidas com razões molares óleo:álcool maiores que 1:24 diminuem a acidez a valores inferiores a **IA**=2,0 mg_{KOH}/g_{óleo}, possibilitando a aplicação da catálise alcalina. Os autores observaram que o aumento na temperatura da reação não favorece a esterificação, sendo portanto fixada em 60°C.

Tabela 2- Efeito da relação molar de álcool na redução do **IA**.

Primeira etapa		Segunda etapa	
r	IA	r	IA
(mol/mol)	(mg KOH/g)	(mol/mol)	(mg KOH/g)
1:9	5,81	1:40	1,88
1:12	4,19	1:40	1,84
1:25	1,35	-	-

RAMADHAS et al (2005) estudaram a produção de biodiesel de óleo de seringueira não refinado (**IA**=34 mg_{KOH}/g_{óleo}) em um processo em duas etapas, utilizando metanol. Primeiramente aplicaram esterificação ácida com H₂SO₄, variando de 0,25 a 2% de ácido em volume, a razão molar óleo:álcool também foi avaliada nos valores de 1:3, 1:6 e 1:9 encontrando melhores resultados de

conversões em 1:6 e 0,5% de catalisador a 50°C por 30 minutos em meio ácido. Os resultados de conversão em função da razão de álcool e da quantidade de catalisador são apresentados na Figura 3.

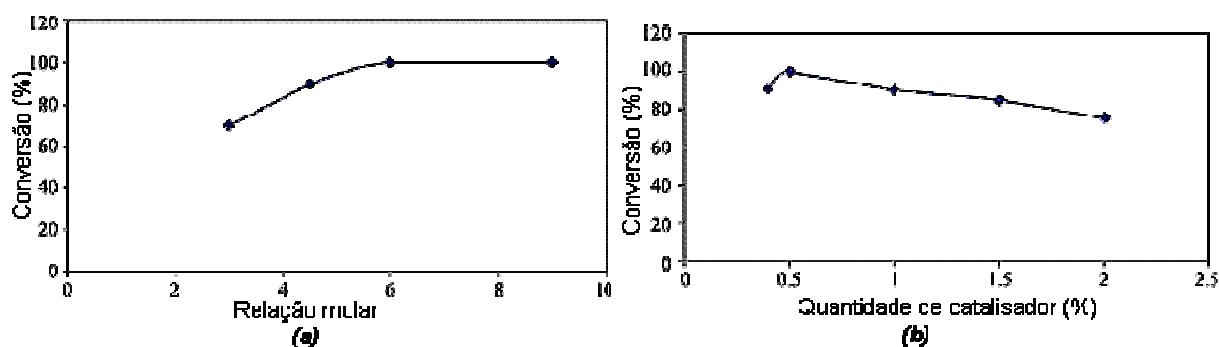


Figura 3- Influência da relação molar e da quantidade de catalisador na esterificação do óleo de seringueira. (RAMADHAS, 2005)

RAMADHAS e colaboradores observaram que o aumento da relação molar de óleo:álcool a valores superiores a 1:6 não favorecem a reação e o aumento demasiado da concentração de catalisador influencia negativamente na conversão.

Em estudos com *Madhuca Indica* ($IA=38 \text{ mg}_{KOH}/g_{\text{óleo}}$), GHADGE e RAHEMAN (2005) procuraram otimizar o pré-tratamento da matéria-prima utilizando dois estágios de reação ácida variando o tempo e a razão de metanol/óleo, com 1% v/v de H_2SO_4 a 60°C. Após o primeiro estágio (razão molar de álcool de 0,35 v/v e 1h) o IA permanece em torno de $4,84 \text{ mg}_{KOH}/g_{\text{óleo}}$, devido à formação de água na esterificação impedindo a continuidade da reação. A seguir a reação é decantada, separa-se o catalisador, água e álcool e a fase oleosa é submetida a uma segunda etapa (razão molar de álcool de 0,30 v/v por 1h). Na Figura 4 observa-se diminuição do IA até valores menores que $2 \text{ mg}_{KOH}/g_{\text{óleo}}$. A razão volumétrica de 0,30 v/v corresponde à razão molar de 1:6.

Foi observado que o tempo de reação de 1h é suficiente para baixar o índice de acidez nas duas etapas ácidas, utilizando como razão molar de óleo:álcool 0,35 v/v e 0,30 v/v na primeira e segunda etapa respectivamente.

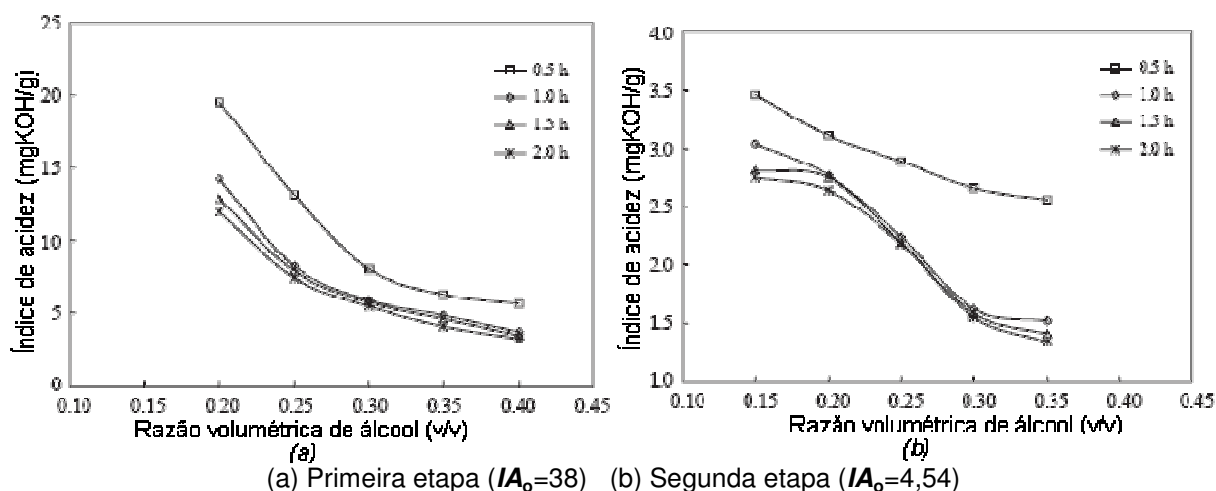


Figura 4- Cinética da esterificação de óleo de *Madhuca Indica* em duas etapas ácidas

VELJKOVIC et al (2006) dedicaram atenção especial ao estudo da primeira etapa da seqüência catalítica ácida-básica, utilizando óleo de tabaco de alta acidez ($IA \sim 35 \text{ mgKOH/g}_{\text{óleo}}$). Nesses estudos variaram a razão molar de metanol:óleo em 1:4,5, 1:9, 1:13 e 1:18 e a concentração de ácido sulfúrico 1,0 e 2,0 % (em relação a massa de óleo) a temperatura de 60°C. Foram retiradas amostras durante a reação, para análise por HPLC, as quais foram tratadas com solução de 2-propanol/hexano (5:4 v/v) e com uma solução de NaOH (35 g/L) para parar a reação antes da análise em HPLC. Ao tempo final de reação a mesma foi decantada e lavada com água destilada, centrifugada e seca com sulfato de sódio. O produto final está pronto para a segunda etapa.

Os resultados da esterificação mostram que com 1,0% de catalisador as reações se dividem em dois grupos, o primeiro com relações molares de 1:4,5 e 1:9 e outro de 1:13 e 1:18, que apresentam praticamente os mesmos resultados, notando-se que em baixas relações molares de óleo:álcool não é possível valores de índice de acidez inferiores a $2 \text{ mgKOH/g}_{\text{óleo}}$, observado na Figura 5a. Já quando é utilizado 2,0% de ácido sulfúrico obteve-se $IA < 1.0$ em 25 e 50 minutos para razões molares de 1:13 e 1:18 respectivamente o IA é praticamente zerado como mostra a Figura 5b.

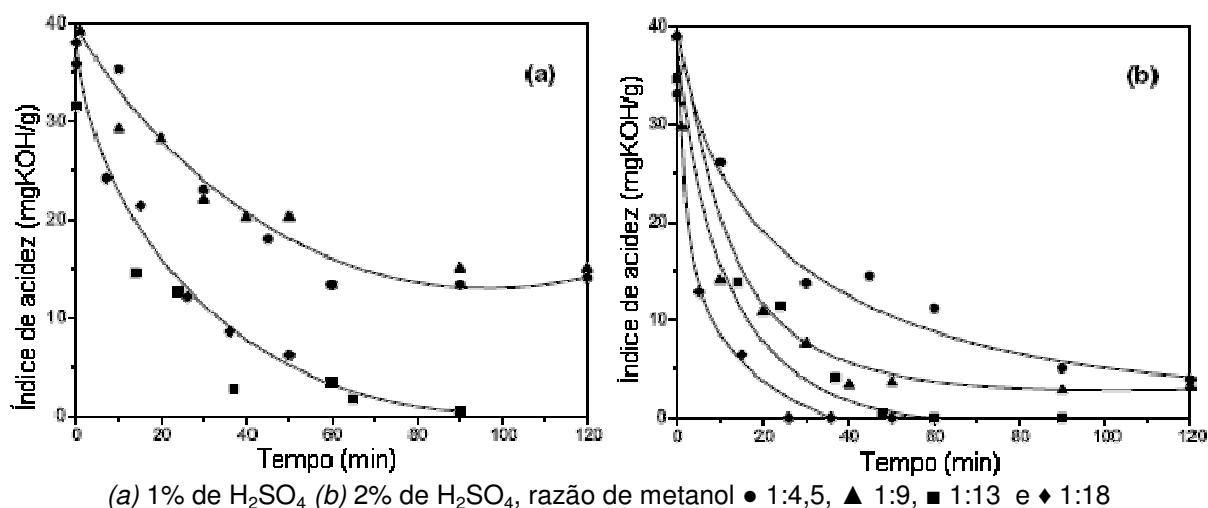
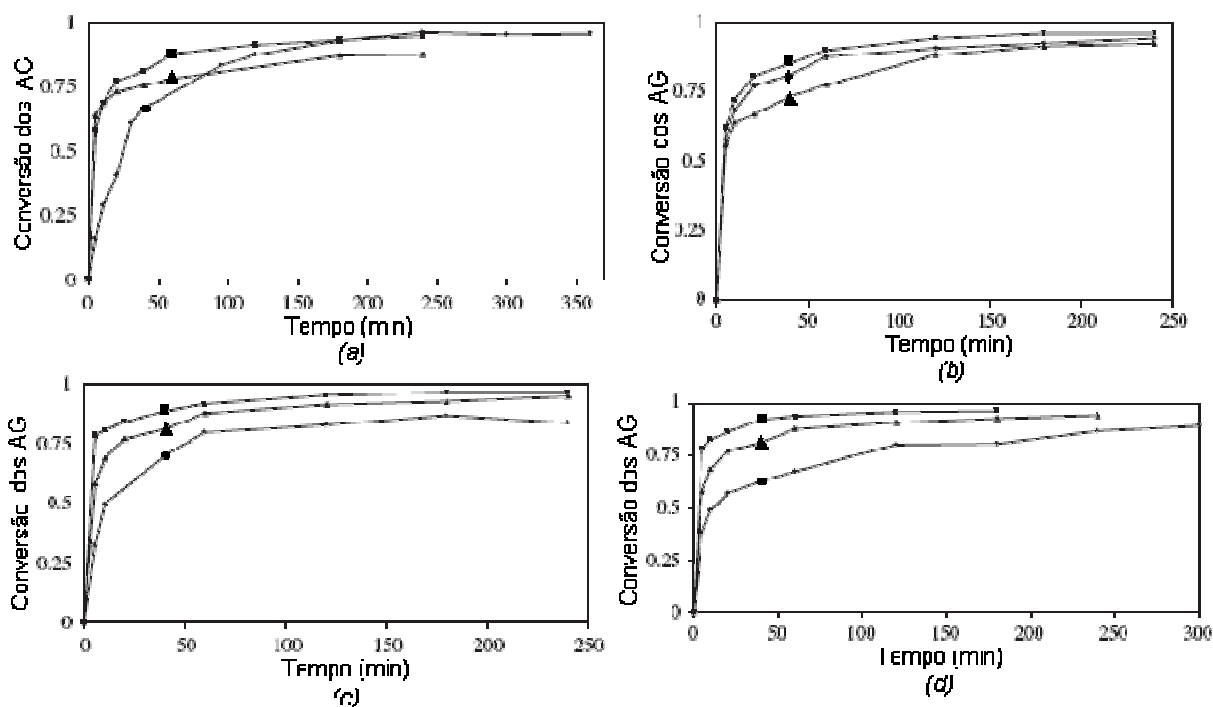


Figura 5- Cinética da esterificação ácida do óleo de tabaco

MARCHETTI e ERRAZU (2008) investigaram a esterificação de ácido oléico adicionado a óleo de girassol refinado (de 3 a 27%) com 1 a 5%p de ácido sulfúrico, álcool etílico na razão molar de 1:4 a 1:10 em temperaturas de 35 a 55°C. Os autores observaram os efeitos de diluição quando foram utilizadas razões molares de álcool muito altas, percebido na Figura 6. Nos instantes iniciais o efeito da diluição é percebido na diminuição da taxa de reação, sendo esse efeito atenuado com o avanço da reação. Uma grande quantidade inicial de ácidos graxos aumenta a taxa de reação. Foi observado que a transesterificação ocorre simultaneamente à esterificação, porém em pequena quantidade nas condições estudadas.



(a) relação molar de álcool

● $r=1:10,052$, ■ $r=1:6,126$ e ▲ $r=1:4,212$

(b) efeito da temperatura de reação

▲ $T=35^{\circ}\text{C}$, ◆ $T=45^{\circ}\text{C}$ e ■ $T=55^{\circ}\text{C}$, $r=1:6,126$ e $\text{AG}=10,684\%$

(c) efeito da quantidade inicial de AG (% massa)

● $\text{AG}=3,826\%$, ▲ $\text{AG}=10,684\%$ e ■ $\text{AG}=27,22\%$, $T=45^{\circ}\text{C}$, $r=1:6,126$ e $C=2,25\%$

(d) quantidade de catalisador (% massa)

● $C=1,026$, ▲ $C=2,261$ e ■ $C=5,139\%$ com $r=1:6,126$, $T=45^{\circ}\text{C}$ e $\text{AG}=10,684\%$

Figura 6- Cinética da esterificação do ácido oleico em óleo de girassol

HAMED et al (2008) estudaram a produção de biodiesel de óleo de salmão, com acidez de 3,5 e 12 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$. Tiveram como objetivo avaliar o efeito da variação da razão molar de metanol (1:3,1 a 1:9,1) na esterificação com 1% de ácido sulfúrico a 52°C por uma hora sendo aplicada como pré-tratamento para uma catalise alcalina. Os resultados do estudo de HAMED e colaboradores estão na Figura 7.

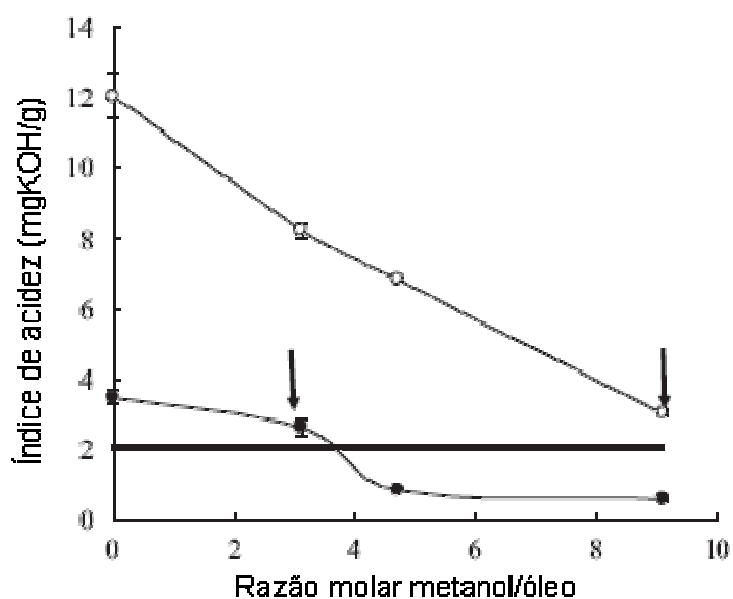


Figura 7- Variação do índice de acidez na esterificação do óleo de salmão para $\circ$ $IA_0=12$ e $\bullet$ $IA_0=3,5$ (Hamed et al, 2008).

A linha horizontal na Figura 7 mostra o índice de acidez recomendado por CANAKCI e VAN GERPEN (2001a) como sendo o valor adequado para aplicação da transesterificação alcalina em uma segunda etapa, porém no trabalho de HAMED e colaboradores esse valor não foi adotado, sendo escolhido como acidez inicial 3 mgKOH/g_{óleo} para a aplicação da segunda etapa, obtendo bons resultados na segunda etapa alcalina.

2.6.3 Processo via catálise básica

A catálise básica pode ser aplicada com hidróxido de sódio ou de potássio em solução alcoólica (metanol ou etanol) em óleos ou gorduras para a transesterificação dos triglicerídeos produzindo biodiesel e glicerina como subproduto (MARCHETTI et al, 2007).

Para a aplicação desta catálise é necessário que o óleo seja refinado, ou seja, isento de ácidos graxos livres. O limite para o valor de ácidos graxos livres para a aplicação da transesterificação básica é dado por MA e HANNA (1999) e

CANAKCI e VAN GERPEN (2001a) como $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$, já HAMED et al (2008) mostram que $3 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$ é um valor adequado para a aplicação da catálise alcalina. Além da quantidade de ácidos graxos os reagentes necessitam ser substancialmente anidros, pois a presença de água favorece a hidrólise dos triglicerídeos e posterior formação de sabões diminuindo a conversão e rendimento devido a dificuldade de separação dos produtos na lavagem (MA e HANNA, 1999, MEHER et al, 2006).

Bem como na esterificação, uma das variáveis mais importantes na transesterificação alcalina é a relação molar de álcool, a estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Entretanto como essa reação é reversível utiliza-se um excesso de álcool, são encontradas várias razões de óleo:álcool, porém sabe-se que uma razão de 1:6 (100% de excesso) garante uma conversão satisfatória (MEHER et al, 2006). A quantidade de catalisador adicionada na reação é de 0,5% a 1%p com relação ao óleo. A temperatura pode variar de 25 a 125°C dependendo do catalisador utilizado, porém a mais aplicada é 60°C, apresentando valores satisfatórios na conversão e na economia do processo (MARCHETTI et al, 2008).

A transesterificação catalisada por álcali apresenta três etapas de reação, mostrados no Esquema 4:

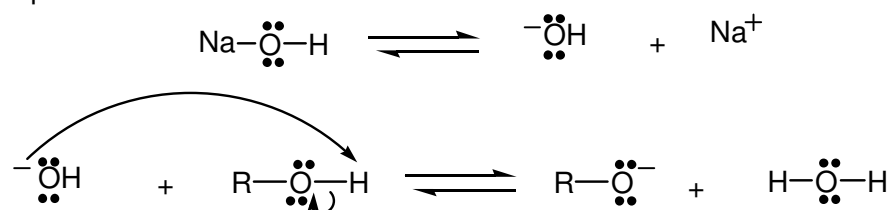
Pré-etapa: formação do alcóxido.

Etapa 1) ataque do nucleófilo (alcóxido) ao carbono carbonílico do TG, formando o intermediário tetraédrico;

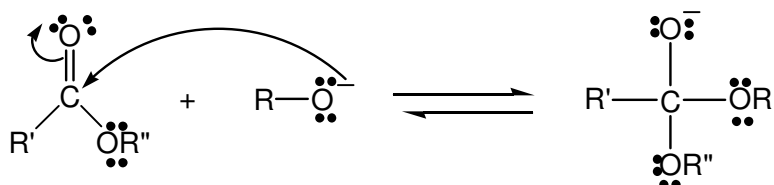
Etapa 2) decomposição do intermediário tetraédrico levando a formação do éster graxo.

Etapa 3) transferência de próton entre o ânion do diglicerídeo e o álcool gerando biodiesel e o diglicerídeo. Estas etapas se repetem até a conversão total do TG em éster (biodiesel) e glicerol (SUAREZ et al, 2007).

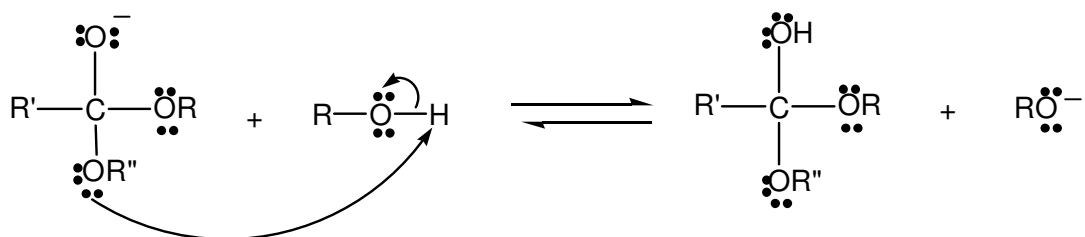
Pré-etapa:



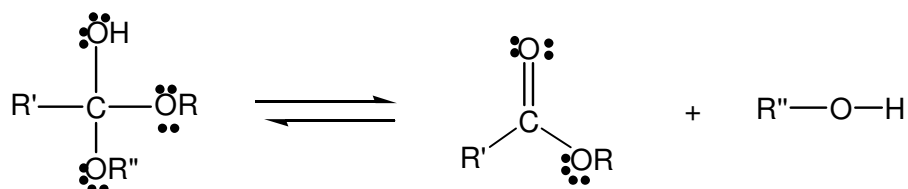
Etapa 1:



Etapa 2:



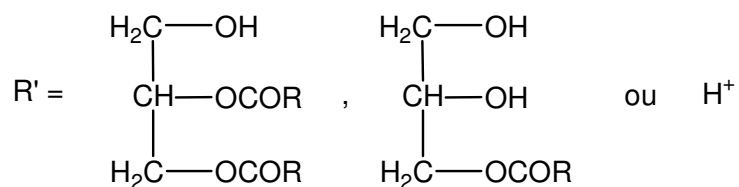
Etapa 3:



ONDE:

R = Grupo alquila do álcool

R' = Cadeia carbônica do ácido graxo



Esquema 4- Mecanismo da transesterificação catalisada por base.
(MEHER et al, 2006)

As condições para a aplicação da transesterificação alcalina já estão bem definidas para matérias-primas refinadas, com isso alguns autores utilizam condições pré-definidas para a aplicação dessa etapa alcalina após o pré-tratamento ácido, como ZHANG e JIANG (2008) utilizando óleo de ZSO fixaram os valores da segunda etapa em 0,9% (massa) de KOH, relação molar de metanol 1:6,5 a 60°C por 90 minutos de reação, GHADGE e RAHEMAN (2005) com o óleo de *Madhuca Indica* realizou a transesterificação com 1,2% de KOH, tendo como peculiaridade a adição de 0,7% para que agisse como catalisador e uma quantidade de 0,5% para neutralizar os ácidos graxos remanescentes da primeira etapa, uma razão molar de álcool de 1:6, com metanol a 60°C por 30 minutos. VELJKOVIC et al (2006) com o óleo de tabaco utilizou 1,0% de KOH, razão molar de metanol de 1:6 a 60°C em avaliando o melhor tempo de reação, obteve melhor rendimento em 30 minutos.

Por outro lado, alguns autores pesquisaram a influência das variáveis mais relevantes na transesterificação alcalina aplicada após o pré-tratamento ácido, HAMED et al (2008) estudou como pós tratamento do óleo de salmão as relações molares de metanol 1:3,1, 1:6,1 e 1:9,1 e para cada uma destas variou três concentrações de KOH 0,5%, 1% e 1,5% (massa) mantendo 52°C por 60 minutos, observando que quanto maior a utilização de razão molar de óleo:álcool maiores que 1:6,1 não exerceram influencia sobre a reação, ainda observou a perda de 18% da reação na lavagem devido a formação de emulsões.

RAMADHAS et al (2005) estudaram a etapa alcalina avaliando o comportamento da relação molar de metanol, a quantidade de NaOH, a temperatura e o tempo de reação. Observaram que a razão molar de álcool exerceu um efeito positivo na reação até 1:9 após esse valor não é percebido efeito algum, a quantidade de catalisador de 0,5% é suficiente, pois o aumento desse valor favorece a formação de emulsões, aumenta a viscosidade e promove a formação de géis diminuindo a conversão como é observado na Figura 8b. A temperatura de 60°C por 30 minutos de reação é suficiente para a conversão total dos triglicerídeos.

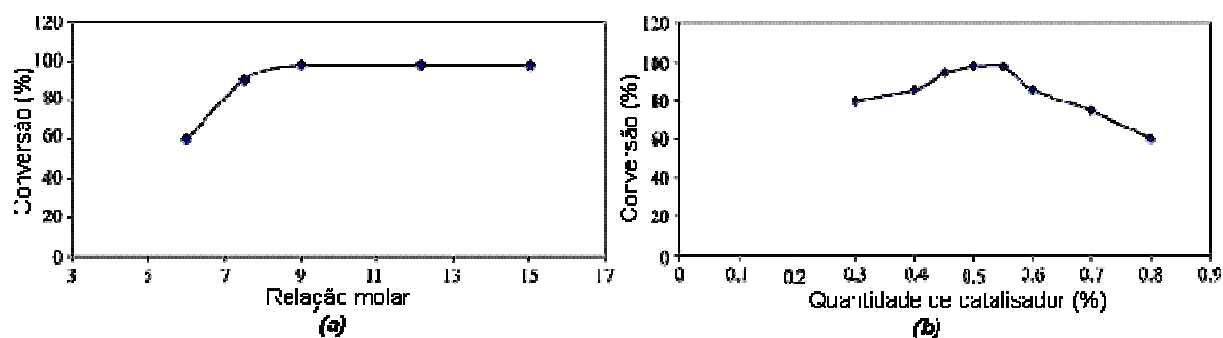
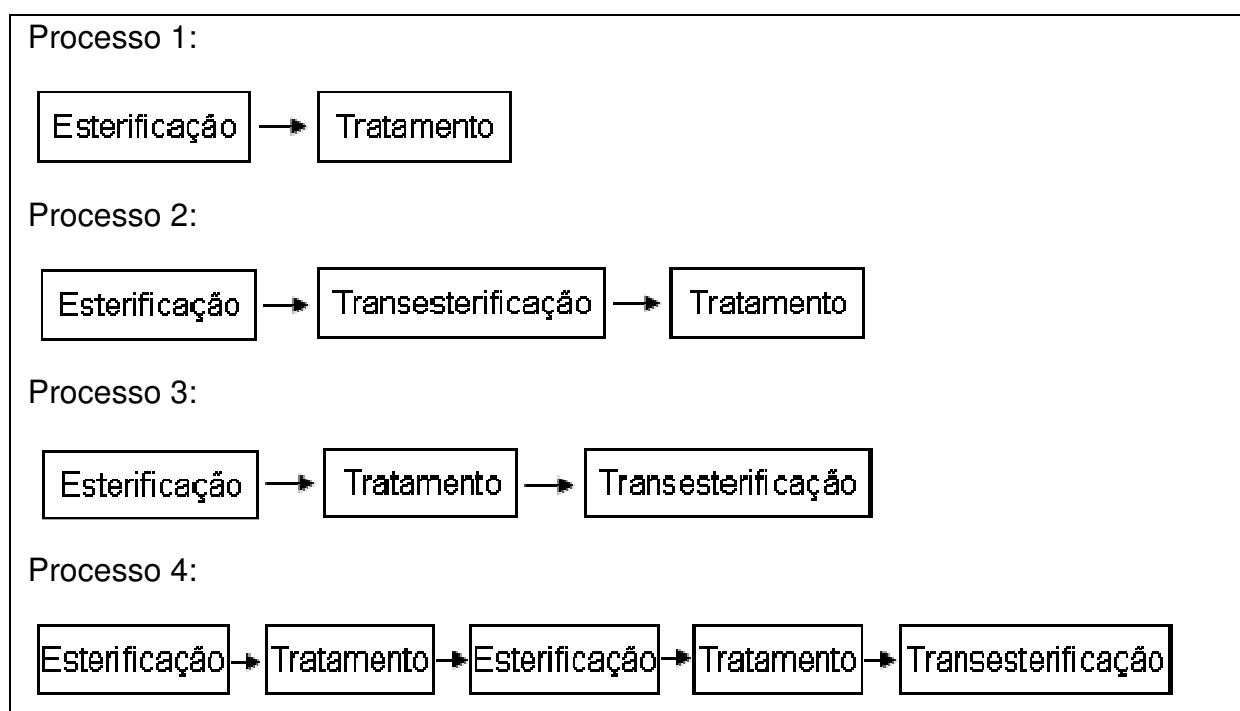


Figura 8- Efeito da relação molar (a) e quantidade de catalisador (b) sobre a transesterificação alcalina.

A revisão da literatura apresentada neste trabalho mostra que os processos para a produção de biodiesel a partir de gorduras altamente ácidas podem ser divididos em quatro diferentes processos, como mostra o Esquema 5.



Esquema 5- Processos de produção de biodiesel para gorduras de alta acidez mais pesquisados na literatura.

Esses processos foram aplicados pelos diferentes autores pesquisados, o Quadro 1 apresenta um resumo dos trabalhos abordados com as melhores condições na aplicação da catálise ácida, utilizando os quatro diferentes processos apresentados.

Alguns autores também aplicaram a segunda etapa alcalina, após o pré-tratamento com catalisador ácido, o Quadro 2 apresenta uma revisão sistemática dos autores que investigaram essa reação.

Quadro 1- Revisão sistemática de literatura da catálise ácida.

AUTOR	ANO	Matéria-prima	IA_o (mgKOH/g _{óleo})	CATALISADOR	T (°C)	r (mol/mol)	Processo **	OBSERVAÇÕES
Aranda	2008	Palma (AG)	200	H ₂ SO ₄ (0,1%) CH ₃ SO ₃ H (0,1%)	130	1:3 (AG:MeOH,EtOH)	1	Dos ácidos testados o sulfúrico e metanosulfônico são mais eficientes. Percebeu os efeitos da inibição pela água.
Goff	2004	Soja	80	H ₂ SO ₄ (1%)	120	1:9 (óleo:MeOH)	2	Ácidos inorgânicos são melhores catalisadores e de fácil remoção pela formação de sais insolúveis.
Rachmaniah	2004	Arroz	0 120	HCl (10%)	70	1:20 (óleo:MeOH)	2	A transesterificação ácida de óleo refinado é um processo lento, porém bem aplicado para óleos acidificados.
Zhang	2008	ZSO*	45,51	H ₂ SO ₄ (2%)	60	1:24 (óleo:MeOH) <1:24 (óleo:MeOH)	3 4	Valores de relação molar de álcool menores que 1:24 (óleo:MeOH) necessitam de outra etapa de esterificação com relação molar de álcool 1:40 (AG:MeOH).
Ramadhas	2005	Seringueira	34	H ₂ SO ₄ (0,5%)	50	1:6 (óleo:MeOH)	3	Encontrou as condições ótimas para a reação, estudando a quantidade de catalisador e a quantidade de álcool.
Ghadge	2005	Madhuca	38	H ₂ SO ₄ (0,5%)	60	1:6 (óleo:MeOH)	4	A aplicação de dois estágios de esterificação, durante 1h, para conseguir o IA adequado para a transesterificação alcalina.
Veljkovic	2006	Tabaco	35	H ₂ SO ₄ (1%) H ₂ SO ₄ (2%)	60	1:13 (óleo:MeOH) 1:18 (óleo:MeOH)	3	Com 1% de catalisador os valores de IA são satisfatórios para quantidades de álcool maiores que 1:13 (óleo:MeOH). Com 2% de catalisador é possível alcançar o IA desejado.
Marchetti	2008	Girassol + AG	20	H ₂ SO ₄ (2,26%)	55	1:6 (óleo:EtOH)	3	Observou os efeitos de diluição pelo álcool e a ocorrência da reação de transesterificação simultânea.
Hamed	2008	Salmão	7 24	H ₂ SO ₄ (1%)	52	1:4,7 (óleo:MeOH) 1:9 (óleo:MeOH)	3	Não alcançou o valor de IA indicado por Van Gerpen, seguindo os experimentos com $IA=3$ mgKOH/g _{óleo} .

* *Zanthoxylum bungeanum*

** O processo utilizado refere-se ao Esquema 5.

Quadro 2- Revisão sistemática de literatura da catálise básica.

AUTOR	ANO	Matéria-prima	IA_o (mg _{KOH} /g _{óleo})	CATALISADOR	T (°C)	r (mol/mol)	Processo **	OBSERVAÇÕES
Zhang	2008	ZSO*	< 1,88	KOH (0,9%)	60	1:6,5 (óleo:MeOH)	3 4	Parâmetros fixos. Tempo de 90 min. Utilizou catalisador para neutralizar os FFA. Rendimento de 98% BD.
Ramadhas	2005	Seringueira	< 2	NaOH (0,5%)	60	1:9 (óleo:MeOH)	3	Grandes quantidades de catalisador favorecem a formação de sabões e aumento a viscosidade. A reação ocorre completamente em 30 min a 45±5°C.
Ghadge	2005	Madhuca	< 2	NaOH (1,2%)	60	1:6 (óleo:MeOH)	4	Utiliza 0,5% de catalisador a mais para neutralizar os ácidos graxos livres. Tempo de reação de 30 min.
Veljkovic	2006	Tabaco	< 2	KOH (1%)	60	1:6 (óleo:MeOH)	3	Parâmetros fixos. Tempo de reação de 30 min.
Hamed	2008	Salmão	< 3	KOH (0,5%)	52	1:6,1 (óleo:MeOH)	3	Não observou diferenças no aumento da relação molar de álcool. Propõe o valor de IA para a catálise básica como sendo 3 mg _{KOH} /g _{óleo} . Ocorreu a perda de 18 % da reação durante a lavagem, pela formação de emulsões.

* *Zanthoxylum bungeanum*

** O processo utilizado refere-se ao Esquema 5.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação foi desenvolver um processo catalítico homogêneo aplicando os catalisadores mais utilizados para produzir biodiesel a partir de óleos de alta acidez, valorizando principalmente matérias-primas graxas de baixo custo.

3.2 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel a partir de óleo com alta acidez ($30\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$) utilizando álcool etílico;
- Definir o tipo de catalisador homogêneo a ser utilizado;
- Definir o processo a ser aplicado na matéria-prima;
- Determinar o tratamento após a reação para a retirada do catalisador.

4 MATERIAIS

4.1 Equipamentos

- Placa de aquecimento com agitação magnética (Fisatom)
- Evaporador Rotatório (Fisatom).
- Bomba de vácuo (Tecnal).
- Reator 2L (Marconi)
- Banho termostático (Nova Ética)

4.2 Vidraria

- Balões de fundo redondo 125, 250 e 500 mL
- Condensador
- Agitador magnético
- Garras e suportes
- Espátulas
- Pipetas 1, 2 e 10 mL
- Funil de decantação 125 e 250 mL
- Becker 50 e 250 mL
- Funil de Büchner pequeno e grande
- Kitazato 125, 250 e 1000 mL
- Balão volumétrico de 100 mL
- Pipeta volumétricas calibradas de 10, 25 mL
- Placa de Petri
- Bureta de 50 com graduação de 0,1 mL
- Provetas graduadas de 10, 25, 100 mL
- Erlenmeyer de 125 mL, 250 mL e 500 mL
- Vidros âmbar de 50 e 100 mL
- Papel filtro

4.3 Reagentes, Solventes e Auxiliares

- Óleo de soja obtido comercialmente (Perdigão).
- Ácido oleico (Synth).
- Etanol anidro (Synth).
- Metanol (Synth)
- Hexano (Synth)
- Hidróxido de sódio (Synth).
- Ácido sulfúrico (Synth).
- Água destilada.
- Sulfato de magnésio (Synth).
- Fenolftaleína (Synth).
- Biftalato de potássio (Synth)
- Óleo de silicone. (Synth)

5 MÉTODOS

5.1 Preparação da mistura modelo óleo-ácido oléico

Foi preparada uma mistura que representasse com maior realidade um óleo de alta acidez, por isso foi escolhido o ácido oleico, por apresentar uma massa molecular mais aproximada à média da massa molecular dos ácidos graxos livres da soja, como é possível observar na Tabela 3. A massa molecular média, na verdade, situa-se mais perto do ácido linoleico e do ácido linolênico, porém estes estão em menor quantidade no óleo de soja, esse fator também foi levado em consideração na escolha do ácido graxo a ser utilizado na acidificação.

Para o cálculo da massa molecular média dos ácidos graxos presentes no óleo de soja, aplicou-se a regra de mistura de Kay, que é a média da massa molecular de cada componente ponderada pela sua proporção na mistura:

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i \quad \text{ou} \quad \bar{M} = \frac{1}{\sum_i \frac{z_i}{M_i}} \quad (1)$$

M_i é a massa molecular de cada ácido graxo tabelado na Tabela 3. A proporção do componente pode expressar-se em fração molar (x_i) ou fração mássica (z_i).

Para o preparo da mistura acidificada (óleo de soja e ácido oleico) utilizou-se um balão de 1000 mL, adicionando-se 850g de óleo de soja e 150g ácido oléico, misturando até a homogeneidade. Este tipo de mistura foi utilizada para a realização de todas as reações planejadas.

Como as razões de álcool utilizadas são molares há a necessidade de conhecer a massa molecular média da mistura acidificada. A massa molecular das

misturas ácidas é novamente a média ponderada das massas moleculares dos ácidos graxos livres e a dos triglicerídeos:

$$\bar{M} = \frac{1}{\frac{y}{M_{AG}} + \frac{1-y}{M_{TG}}} \quad (2)$$

Onde y é o percentual de ácidos graxos livres.

Tabela 3- Perfil graxo (% massa) do óleo de soja.

N : I	Ácido graxo	M_{AG}	M_{TG}	%
14:0	Mirístico	228,361	723,129	0.60
14:1	Miristoleico	226,345	717,082	0.19
16:0	Palmítico	256,424	807,285	15.12
16:1	Palmitoleico	254,397	801,237	1.35
16:2	Hexadecadienoico	252,381	795,189	0.26
18:0	Esteárico	284,477	891,440	5.54
18:1	Oleico	282,461	885,392	51.42
18:2	Linoleico	280,445	879,345	23.67
18:3	Linolenico	278,430	873,297	1.55
20:0	Araquídico	312,530	975,595	0.30
Σ		276.845	868.607	100%

5.2 Sistemas reacionais

Para as reações em pequena escala (até 100g) foi montado um sistema conforme mostrado na Figura 9. O sistema é composto por uma placa de

aquecimento, um recipiente de vidro com banho de silicone, um balão de 125 ou 250 mL, conforme o volume total de reagentes, termômetro, condensador, mangueiras para entrada e saída de água de resfriamento.

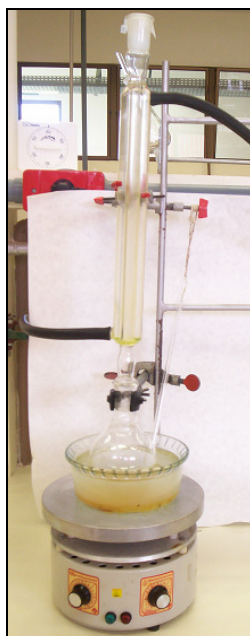


Figura 9- Sistema utilizado em pequena escala (até 100g)

Para as reações ácidas em grande escala (acima de 500g) de mistura acidificada, utilizou-se um reator de 2L (aumento de escala de 20x a 40x), acoplado a um banho termostático com controle automático de temperatura. Utilizando agitação mecânica com indicação digital de rotação. A Figura 10 mostra o sistema em funcionamento.



Figura 10- Sistema utilizado em escala 20x a 40x (acima de 500g)

5.3 Sistemas de tratamento

Posteriormente a reação há a necessidade de tratamentos com a finalidade de purificar os produtos de interesse, estes tratamentos podem exigir a utilização de alguns equipamentos como os apresentados a seguir.

5.3.1 Rotaevaporador

Sistema utilizado para a retirada de compostos voláteis por aplicação de vácuo e temperatura controlados. Nos experimentos realizados o rotaevaporador foi utilizado sempre que havia a necessidade de retirar solventes como alcoóis, hexano, éter etílico ou água ao final das reações.

5.3.2 Filtração a vácuo

Durante os processos de tratamento além do uso de sais secantes ocorre a formação de sais, que ficam misturados na fase líquida de interesse, por isso devem ser separadas ambas as fases. Com essa finalidade utiliza-se um sistema de filtração a vácuo.

Os compostos sólidos retirados são geralmente o sulfato de sódio (Na_2SO_4), formado pela neutralização do catalisador na catalise básica, e o sulfato de magnésio utilizado como agente dessecante para retirar a água residual das lavagens.

5.4 Estudo da catálise ácida

Em um balão (250mL) foi colocado 50g de óleo acidificado e uma barra de agitação magnética, o balão é colocado no banho de óleo de silicone (como mostrado na Figura 9), já aquecido a temperatura de reação desejada.

Em um erlenmeyer (250mL) o ácido sulfúrico é diluído em álcool etílico conforme a proporção desejada para cada reação, medidas em massa, misturando-os cuidadosamente.

Após o óleo acidificado atingir a temperatura da reação é adicionada a ele a solução alcoólica de ácido sulfúrico, então começa a cronometrar o tempo, mantendo sob agitação.

A reação ácida teve uma duração estipulada de 120min e foram retiradas amostras a cada 30min para a realização de cromatografia em camada delgada¹. Esse procedimento possibilita um acompanhamento do desaparecimento dos triglicerídeos e ácidos graxos, bem como a formação de biodiesel.

¹ Para a percolação da camada delgada utilizou-se uma solução de 9:1 hexano e éter etílico para a separação das amostras e revelada em lodo, com essa relação é possível acompanhar a formação do biodiesel. As amostras retiradas eram sempre comparadas com uma amostra padrão, retirada antes do início da reação.

Ao término dos 120min a mistura reacional foi colocada em um funil de decantação (250mL) e lavada com água destilada, para retirar o catalisador.

A água foi adicionada ao funil em frações de 100mL, esperou-se decantar a água, retirou-se a parte inferior (fase aquosa) e tornou-se a lavar. Na segunda lavagem foi adicionado 60mL de hexano para evitar a formação de emulsão.

O pH da água retirada nas lavagens foi acompanhado usando papel indicador, quando a água alcançava o pH neutro as lavagens eram cessadas, isso ocorreu normalmente na terceira lavagem. Então deixou-se a fase orgânica decantando por 1 h e separou-se a água remanescente, descartando-a.

A fase oleosa é colocada em um balão (250mL) e levada ao rotaevaporador². Depois de evaporado o produto foi encaminhado para as análises de índice de acidez, conforme descrito no anexo a1.

5.4.1 Elaboração da curva cinética

Para o acompanhamento da conversão da reação, consumo dos ácidos graxos livres, e para a confirmação do tempo de reação estipulado pela cromatografia, foi realizada uma reação com aumento de escala de 20x.

Sendo primeiramente obtida 1000g de mistura acidificada (modelo) conforme o procedimento já mencionado e a mistura foi submetida a reação ácida aplicando a melhor condição encontrada para as variáveis estudadas.

A mistura acidificada foi colocada no reator ajustado a 60°C, após estabilizada a temperatura, foi então adicionada a quantidade apropriada de catalisador, ácido sulfúrico, diluído em álcool etílico. Começando a cronometrar o tempo de reação.

² A reação é levada ao rotaevaporador para retirar o álcool e hexano remanescente da reação e a umidade devido às lavagens, no rotaevaporador a amostra é submetida a evaporação por 1 h sendo os primeiros 30 min a 60°C, para retirada do álcool e hexano, e o restante do tempo a 70 °C para retirar alguma possível umidade resultante da lavagem.

Para a obtenção dos resultados necessários foram retiradas amostras de 40 mL a cada 15 minutos de reação, então foi removido o catalisador das amostras por lavagem conforme o procedimento já descrito para a catálise ácida.

Foram retiradas 10 amostras, totalizando um tempo total de 150 minutos de reação.

Com as amostras tratadas é possível a realização das análises de índice de acidez, conforme descrito no anexo a1, assim é possível obter a curva da diminuição do **IA**, ou consumo dos AG, em função do tempo obtendo a curva cinética de esterificação dos ácidos graxos livres em meio a triglicerídeos com a intenção de avaliar o melhor tempo para esta reação.

5.4.2 Avaliação do tratamento da reação ácida

Após a reação ácida existe a necessidade da retirada do catalisador, para possibilitar a avaliação da conversão, bem como para a realização da reação posterior.

A retirada do catalisador foi realizada através de lavagens onde o catalisador tende a sair na fase aquosa. Porém, a lavagem tem alguns empecilhos, como a formação de emulsões e a umidade residual que necessita ser retirada posteriormente.

Tendo em vista estes fatores tornou-se necessário um estudo da melhor forma de conduzir o tratamento na etapa posterior ao término da reação. Como há necessidade de lavar a reação apenas é importante um aprimoramento do método visando a diminuição da formação de emulsões e da forma de retirar a umidade residual. Para isto são propostos quatro diferentes métodos:

1º - Lavagem sem hexano seguida por evaporação:

A amostra foi lavada três vezes com 100 mL de água destilada, ao final de cada lavagem foi esperado um tempo para a decantação da água e

quebra das emulsões. Na última lavagem a água é retirada e a fase orgânica é decantada por cerca de 1h, para a melhor separação. Então retirou-se a água decantada e recolheu-se a fase oleosa em um balão que é conduzido ao rotaevaporador por 1 h sendo os primeiros 30 min a 60 °C, para retirar o álcool, e o tempo restante a 70 °C para retirar umidade residual gerada na lavagem.

2°- Lavagem sem hexano seguida de adição de MgSO_4 anidro:

A lavagem é realizada conforme o item anterior, porém a fase oleosa é recolhida em um erlenmeyer e adicionado MgSO_4 anidro agitando vigorosamente, para retirada da umidade. A separação do MgSO_4 da fase oleosa é utilizada filtração a vácuo.

3°- Lavagem com hexano seguida por evaporação:

O método realizado é igual ao 1°, porém entre a primeira e a segunda lavagem é adicionado hexano para diminuir a formação de emulsões.

4°- Lavagem com hexano seguida por adição de MgSO_4 anidro:

O método é igual ao 2°, porém entre a primeira e a segunda lavagem é adicionado hexano para diminuir a formação de emulsões.

Para elaboração deste estudo foi realizada uma reação ácida no reator em escala 20x, utilizando uma massa de óleo acidificado de 1003 g, ácido sulfúrico como catalisador e álcool etílico nas melhores razões estudadas. A reação procedeu conforme o item 3.4 (estudo da catálise ácida) e ao término dos 120 minutos, a reação foi dividida em 4 amostras, onde cada uma foi tratada conforme cada um dos quatro métodos acima mencionados.

5.5 Estudo da catálise básica

Para a realização da catálise básica é necessário primeiramente obter uma amostra que tenha sofrido previamente a catálise ácida, assim foi possível o estudo da catálise básica em meio a outros compostos não triglicerídicos, como o biodiesel.

Para isso, foi realizada uma reação ácida na melhor proporção encontrada em escala de 40x, obtendo-se uma amostra homogênea para a aplicação da posterior catálise básica.

A reação de catálise básica foi realizada em balão de fundo redondo (125 mL) onde foram colocados 50g do produto da reação ácida (BD + TG) e uma barra de agitação magnética.

O balão foi colocado no banho de óleo de silicone já aquecido a temperatura de reação.

Em um erlenmeyer (250mL) são colocados álcool e o hidróxido de sódio conforme a proporção desejada para cada reação, medidas em massa, a solução alcoólica foi mantida sob agitação até que o hidróxido de sódio seja completamente dissolvido.

Após a temperatura do sistema atingir o valor adequado para a reação foi adicionada ao balão a solução alcoólica de hidróxido de sódio, então começou a cronometrar o tempo de reação.

O tempo de reação neste caso foi uma das variáveis estudadas. Para isso foram realizadas cromatografias em camada delgada a cada 5 minutos, acompanhando o desaparecimento da mancha dos triglicerídeos.

Ao final da reação, conversão de todos os triglicerídeos, foram utilizados dois procedimentos para a retirada do catalisador.

1º Lavagem para a retirada do catalisador

Para a retirada do catalisador após a conversão de todos os triglicerídeos, colocou-se o produto da reação em um funil de decantação e submeteu-se a lavagens com água destilada, estas foram realizadas com

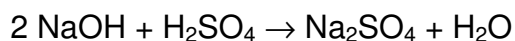
alíquotas de 50 mL de água, o pH da água residual foi acompanhado até obter-se pH neutro.

Após as lavagens a reação foi decantada por uma hora. A água separada foi descartada, sendo a fase orgânica coletada em um erlenmeyer e adicionado a ela MgSO_4 anidro para retirar a umidade residual, o sólido foi retirado do biodiesel através de filtração a vácuo.

2º- Neutralização do catalisador:

O catalisador alcalino foi neutralizado pela adição de ácido sulfúrico em quantidade estequiométricas após a conversão dos triglicerídeos, mantendo-se sob agitação e temperatura por 30 minutos.

Com a neutralização do catalisador, os produtos da reação são: biodiesel, glicerina, álcool e sal formado pela neutralização do hidróxido de sódio.



Esquema 6- Reação de neutralização do catalisador básico.

O sal formado pela reação mostrada no Esquema 6 é insolúvel em meio de biodiesel, dessa maneira houve a necessidade da separação deste dos demais produtos da reação.

O sal formado pode ser separado da reação através de uma filtração a vácuo, já o biodiesel e a glicerina são separados por decantação. Desta forma foi determinada a melhor seqüência das operações unitárias envolvidas no processo de purificação dessa mistura.

- Filtração – decantação – evaporação:

Os produtos da reação, após a neutralização, foram filtrados em bomba de vácuo para a separação do sal, posteriormente o biodiesel e a glicerina são submetidos a decantação por 24 horas em funil de

decantação. Assim as fases se separam e foram individualmente coletadas e evaporadas, para retirar o álcool remanescente. Então são armazenados devidamente rotulados.

- Filtração– evaporação– decantação:

Os produtos da reação, após neutralizados, foram filtrados em bomba de vácuo para a separação do sal, posteriormente o biodiesel e a glicerina são submetidos a evaporação em rotaevaporador até peso constante, então a mistura é colocada em funil de decantação por 24 horas, para a separação das fases. Após esse tempo a glicerina e o biodiesel são coletados individualmente, rotulados e guardados.

- Evaporação – decantação – filtração;

Os produtos da reação, após a neutralização, são evaporados, para retirar o álcool em excesso, e submetidos a decantação por 24 horas em funil de decantação. Depois de separados, retirou-se e filtrou-se a glicerina, pois o sal decanta juntamente com essa. Os produtos da reação são armazenados devidamente rotulados.

Após escolhido o melhor tratamento este foi aplicado em todas as amostras variando as condições desejadas de razão molar de óleo:álcool, catalisador e lavagem ou neutralização, ao final das reações todas foram analisadas pelos métodos de **IA**, **Gt** e **GI** conforme descrito nos anexos a1, a2 e a3 respectivamente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização da mistura óleo-ácido oléico

A mistura ácida utilizada para as reações como modelo de uma gordura de alta acidez, é obtida pela mistura de 85% em massa de óleo de soja e 15% em massa de ácido oleico. No entanto sabe-se que ambos os componentes da mistura possuem massas moleculares diferentes, tornando-se necessário o cálculo da massa molecular média da mistura visto que são muito utilizadas proporções molares durante os experimentos.

Na mistura foi adicionado óleo de soja e ácido oleico nas proporções mostradas na Tabela 4.

Tabela 4- Proporções de óleo de soja e ácido oleico na mistura

	PM (g/mol)	m (g)	n (mol)	% (w/w)	% (mol/mol)
Triglicerideo	885,00	850,02	0,9605	84,74	63,93
Ác. Graxo	282,47	153,09	0,5420	15,26	36,07
Total		1003,11	1,5025	100	100

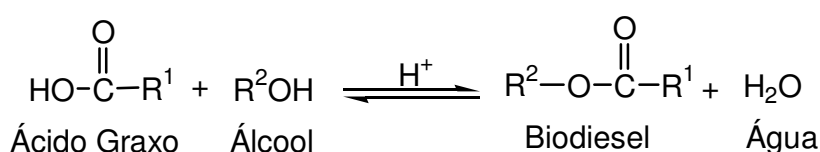
A massa molecular média é calculada de acordo com a Eq.(2)

$$\bar{M} = \frac{1}{\frac{0,1526}{282,47} + \frac{1 - 0,1526}{885,0}} = 667,668 \text{ g/mol}$$

Onde 0,1526 é a proporção em massa de ácido oleico. O valor encontrado para a massa molecular média da mistura de óleo acidificada é de 667,668 g.mol⁻¹, esse valor é o utilizado para o cálculo das relações de álcool.

Assim a mistura ácido oleico:óleo de soja com uma proporção mássica de 15:85 apresenta uma relação molar de 1:1,77.

Na etapa ácida o principal objetivo é a conversão dos ácidos graxos livres em biodiesel, assim diminuindo a acidez, por isso um parâmetro importante de ser conhecido é a relação molar de álcool etílico e ácido oleico e a proporção em massa do catalisador com este, por serem o ácido oleico e o álcool etílico os principais reagentes nesta etapa.



Esquema 7- Reação de esterificação.

Segundo o Esquema 7 observa-se que o consumo de álcool para a reação de esterificação é de 1:1 (álcool:ácido graxo) e sabe-se que nas reações realizadas a relação molar de álcool é adicionada com base no número de mols total da mistura modelo utilizada, a qual é formada 36,07 %mol de ácido oleico, assim podemos calcular a quantidade de álcool em relação a quantidade de ácido oleico:

Relação molar de 1:6.

1 mol de óleo acidificado - - 0,3607 mols de ác. oleico - - 6 mols de álcool

1 mol ác. Oleico - - r

$r = \frac{6}{0,3607} = 16,633$, então a relação entre a quantidade de ácido oleico e álcool etílico é de 1:16,633 quando esta for de 1:6 em relação ao total de óleo acidificado. Realizando os mesmos cálculos se encontra uma relação de 1:24,949 quando for de 1:9 em relação ao total de óleo acidificado e de 1:8,316 quando for de 1:3 em relação ao total de óleo acidificado.

Como já foi comentado, o objetivo desta etapa é a conversão dos ácidos graxos livres ou o ácido oleico, assim pode ser observado que o excesso utilizado em relação a esse é bem maior que 1:3, 1:6 ou 1:9, porém não é possível a

utilização dessas quantidades, pois a proporção de ácidos graxos é de 1/3 do número de mols total da mistura e esse se encontra diluído em torno a triglicerídeos, os efeitos dessa diluição dificultam a reação, diminuindo a concentração dos reagentes. Por isso, deve-se utilizar esses valores em relação ao total de óleo acidificado diminuindo os efeitos de diluição do sistema.

O catalisador não é consumido na reação, ou seja, a mesma molécula deste pode reagir com mais de uma molécula de ácido graxo, por isso sua proporção em mols não é tão importante, não sendo necessárias grandes quantidades ou excessos dele. A proporção utilizada é de 0,5% em relação a massa total de óleo acidificado e estão presentes nesse óleo 15,26% de ácido oléico, assim pode ser calculada a proporção em relação ao ácido oleico:

1 g de óleo acidificado - - 0,1526 g de ác. oleico - - 0,5% de catalisador

1 g ác. Oleico - - %C

$\%C = \frac{0,5}{0,1526} = 3,2765\%$, então a proporção entre a quantidade de ácido oleico e catalisador é de 3,2765% quando esta for de 0,5% em relação ao total de óleo acidificado. Realizando os mesmos cálculos se encontra um valor de 6,553% quando for de 1% em relação ao total de óleo acidificado e de 9,828% quando for de 1,5% em relação ao total de óleo acidificado.

Já para as proporções molares de catalisador com relação aos ácidos graxos livres temos:

100 g de óleo acidificado - - 15,26 g de ác. oleico - - 0,5 g de catalisador

Em mol: $\frac{15,25\text{g}}{282,47\text{g/mol}} = 0,054 \text{ mols}$ $\frac{0,5\text{g}}{98\text{g/mol}} = 0,0051 \text{ mols}$

Obtém-se então que a proporção em mols entre a quantidade de catalisador e a quantidade de AGs é de 1:10,59 quando a razão mássica é de 0,5%, de 1:5,3 quando a razão mássica é de 1% e de 1:3,53 quando essa razão for de 1,5%.

6.2 Estudo da catálise ácida

A Figura 11 mostra um diagrama de blocos simplificado do processo aplicado para a catálise ácida, onde no bloco Reação de Esterificação ocorreu os experimentos planejados pela combinação das variáveis mais relevantes apresentadas nas Tabelas 5 e 6. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada a cada 30 min, podendo-se perceber a evolução da mesma através do consumo dos ácidos graxos livres e formação do biodiesel, figura 12.

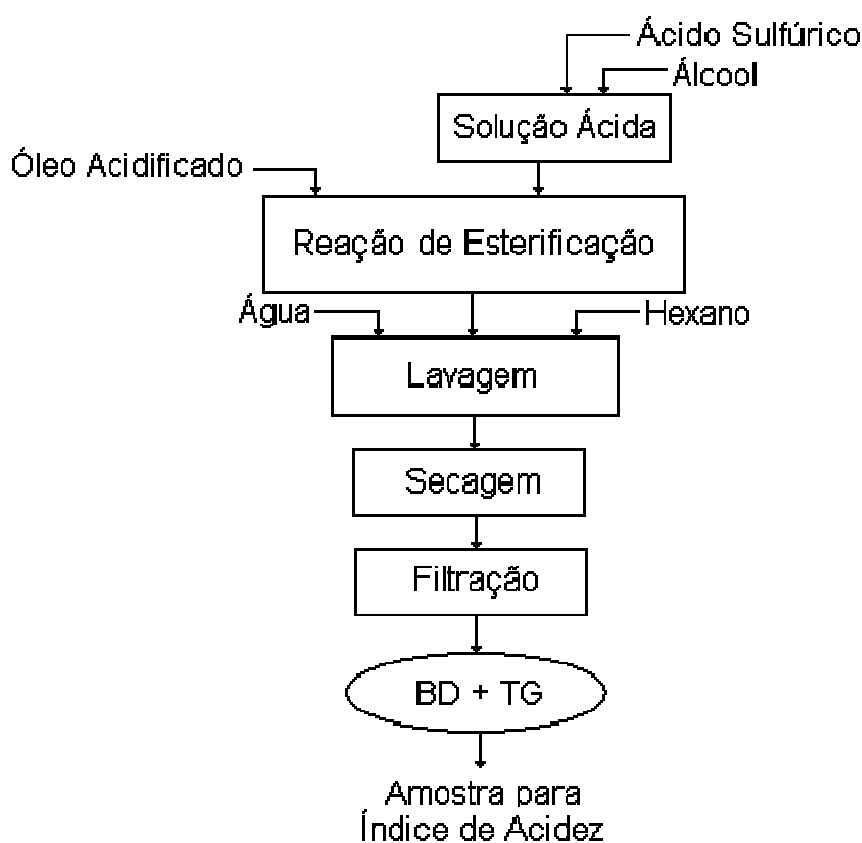


Figura 11- Processo de pré-tratamento.

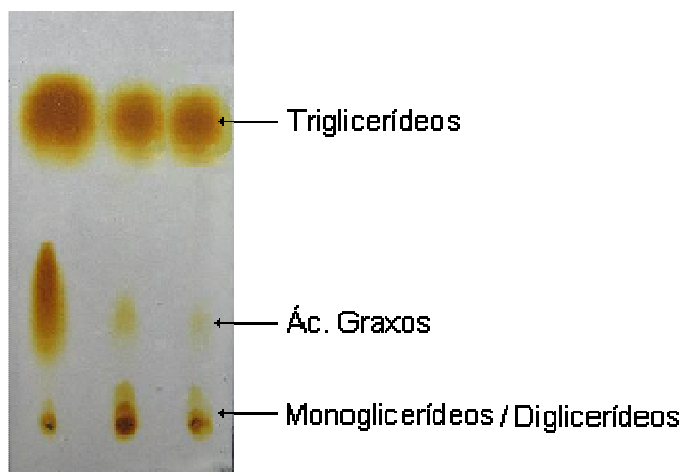


Figura 12- Placa de CCD com o consumo dos AG durante a esterificação.

A Figura 12 mostra o acompanhamento cromatográfico da reação de esterificação, assim foi possível perceber a diminuição do índice de acidez, pois a mancha dos ácidos graxo diminui até quase o desaparecimento.

Para estudo da reação ácida foram avaliadas as variáveis consideradas de maior importância na reação segundo a literatura:

- Razão molar mistura:álcool etílico,
- Concentração mássica de catalisador (em relação à massa de mistura).
- Temperatura.

A temperatura foi avaliada nos níveis de 60 e 80 °C, a relação molar de álcool etílico em 1:6 e 1:9 e a quantidade de catalisador em 0,5, 1,0 em massa com relação a quantidade de mistura óleo/ácido oleico com um tempo de reação de 120 minutos, estabelecido pelo acompanhamento em CCD, resultando em 8 experimentos, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5- Resultados obtidos nos experimentos de esterificação ácida

Reação	<i>T</i> (°C)	<i>C</i> (%H ₂ SO ₄)	<i>r</i> (mol:mol)	<i>IA</i> (mg _{KOH} /g _{óleo})	Rendimento* (%)	Esterificação** (%)
1	60	0,5	1:6	4,72	97,88	84,38
2	80	0,5	1:6	3,40	99,54	88,73
3	60	1	1:6	2,25	100,59	92,54
4	80	1	1:6	3,16	100,61	89,53
5	60	0,5	1:9	6,36	99,93	78,96
6	80	0,5	1:9	2,15	101,05	91,89
7	60	1	1:9	2,01	99,16	93,35
8	80	1	1:9	2,37	99,19	92,14

*O rendimento é calculado levando em consideração que somente os AG presentes na amostra de óleo acidificado reajam e não reajam os TG, ou seja, para cada 1 mol colocado para reagir apenas 0,3607 mols reagem formando biodiesel. Com isso é possível calcular a quantidade de amostra esperada após a reação, pois a massa molecular do ácido oleico é de 282,47 g/mol enquanto a do biodiesel formado a partir dele é de 310,54 g/mol. Assim a massa esperada é calculada como:

$$m_{\text{esperada}} = m_{\text{óleo}} + \frac{m_{\text{ác.oleico}}}{282,47} \quad 310,54$$

** A conversão na esterificação foi calculada a partir da equação:

$$\%Esterificação = \frac{IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{final}}}{IA_{\text{inicial}}} \times 100$$

De acordo com a Tabela 5 é possível observar que as reações 3, 6, 7 e 8 atingiram valores que *IA* que possibilitam a aplicação de uma segunda etapa alcalina. Porém, para confirmação dos resultados é necessário avaliar a tendência dos mesmos, isso é possível através de três valores, pois assim obtêm-se um ponto intermediário, possibilitando a avaliação da tendência dos resultados, ou seja, a tendência com que as variáveis afetam a resposta. Para isso o número de experimentos foi estendido a três valores avaliados para a concentração de catalisador adicionando-se 1,5% e relação molar de álcool 1:3. Resultando no total em 18 reações.

Tabela 6- Resultados obtidos na expansão dos testes

Reação	<i>T</i> (°C)	<i>C</i> (%H ₂ SO ₄)	<i>r</i> (mol:mol)	<i>IA</i> (mg _{KOH} /g _{óleo})	Rendimento*	% Esterificação**
9	60	0,5	1:3	12,69	96,25	57,98
10	80	0,5	1:3	6,11	98,09	79,76
11	60	1,0	1:3	8,56	97,73	71,66
12	80	1,0	1:3	3,99	98,84	86,79
13	60	1,5	1:3	5,39	98,09	82,17
14	80	1,5	1:3	4,83	98,42	84,02
15	60	1,5	1:6	2,38	99,26	92,14
16	80	1,5	1:6	2,45	101,23	91,90
17	60	1,5	1:9	2,66	110,90	91,18
18	80	1,5	1:9	2,52	99,66	91,65

*O rendimento é calculado levando em consideração que somente os AG presentes na amostra de óleo acidificado reajam e não reajam os TG, ou seja, para cada 1 mol colocado para reagir apenas 0,3607 mols reagem formando biodiesel. Com isso é possível calcular a quantidade de amostra esperada após a reação, pois a massa molecular do ácido oleico é de 282,47 g/mol enquanto a do biodiesel formado a partir dele é de 310,54 g/mol. Assim a massa esperada é calculada como:

$$m_{\text{esperada}} = m_{\text{óleo}} + \frac{m_{\text{ác.oleico}}}{282,47} \cdot 310,54$$

** A conversão na esterificação foi calculada a partir da equação:

$$\%Esterificação = \frac{IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{final}}}{IA_{\text{inicial}}} \times 100$$

Totalizando em 8 o número de combinação das variáveis em que o índice de acidez foi reduzido a valores abaixo de *IA*=3 mg_{KOH}/g_{óleo}, sendo segundo HAMED et al (2008) este é o valor adequado para a aplicação da catálise básica, em uma segunda etapa e esse será o valor aplicado neste trabalho (ver linha horizontal na Figura 13).

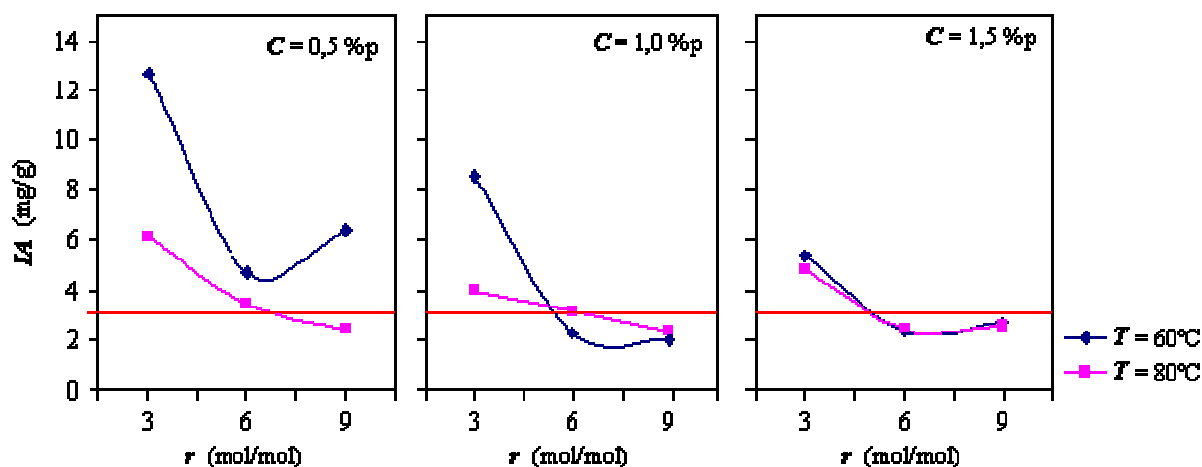


Figura 13- Influência das variáveis (r , C , T) sobre o índice de acidez.

A Figura 13 mostra o comportamento do IA em função de r , C e T , onde se observa que os experimentos 3, 6, 7, 8, 15, 16, 17, 18 estão com valores compatíveis a aplicação da sequência do processo. Para a maioria dos experimentos é possível perceber que não houve grande variação nos rendimentos, a não ser na reação 17, conforme Tabela 5 e 6, dessa maneira esse não é um parâmetro conclusivo. Observa-se também que o aumento da relação molar de 6 para 9 não é significativo na maioria das reações exceto na realizada com 0,5 % (p/p) de ácido sulfúrico.

O mínimo de índice de acidez ocorre em $r = 1:9$, a $60^\circ C$ com 1,0% de catalisador, porém um valor elevado de álcool tem como consequência a necessidade de destilação de seu remanescente após a reação aumentando assim o consumo de energia, o item 4.4.1 apresenta uma análise de custos de energia e consumo de reagente. Dessa forma a relação $r = 1:6$ pode ser considerada mais significativa confirmando os resultados de RAMADHAS et al (2005), porém este caso apresentaria uma desvantagem pelo álcool etílico ser menos reativo que o metílico utilizado por RAMADHAS e colaboradores, mesmo assim os resultados são satisfatórios, pois mesmo o álcool sendo menos reativo o índice de acidez obtido é apropriado à segunda etapa. A Figura 14 mostra o comportamento da percentagem de esterificação com o aumento da concentração de catalisador.

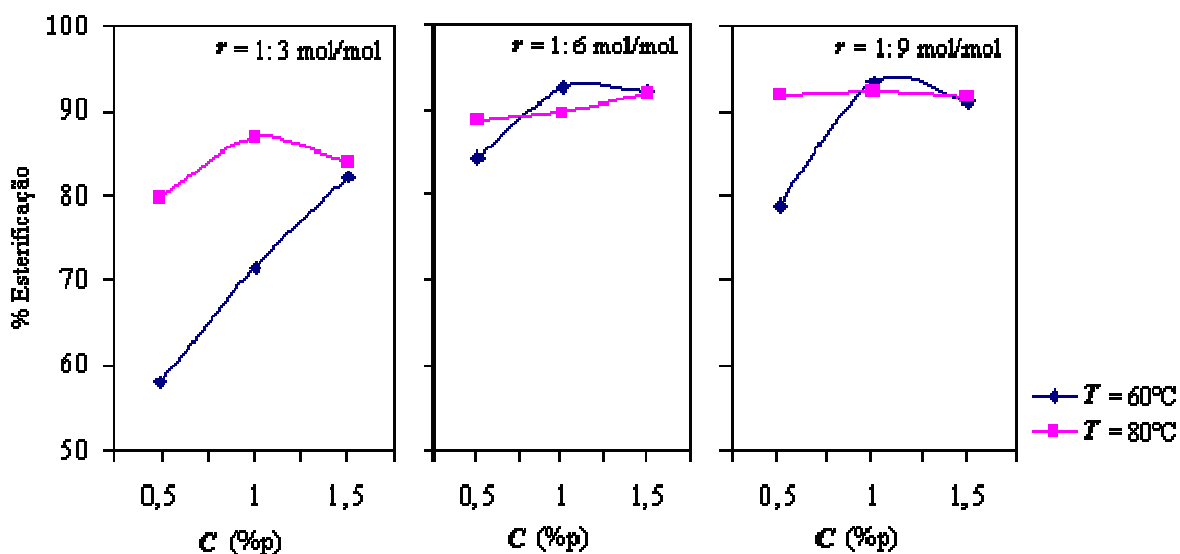


Figura 14- Influência das variáveis (r , C , T) sobre a conversão dos ácidos graxos livres em biodiesel.

Pela Figura 14 observa-se que na relação molar de óleo:álcool de 1:3 ocorre grande variação na esterificação, o que não é observado para outras razões molares de álcool. Porém como os resultados de **IA** para relação molar de álcool de 1:3 não apresentou valores inferior a $3 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$ a aplicação desta relação molar não é viável. Para a maior parte das reação com relação molar de óleo:álcool 1:6 e 1:9 observa-se que um aumento na concentração de catalisador a temperatura de 60°C exerce uma influencia negativa no valor de índice de acidez.

Elevadas temperaturas de esterificação, maiores que 65°C , MARCHETTI & ERRAZU (2008) possibilitam a conversão não apenas dos AG, mas dos TG durante a reação, o que não foi a finalidade nesta etapa, por isso não é necessário a aplicação de temperaturas maiores devido ao gasto energético.

Quanto aos rendimentos todos os experimentos apresentaram valores perto e acima de 100%, isso pode ocorrer por dois motivos:

- Como observado na literatura por MARCHETTI & ERRAZU (2008) os triglicerídeos também reagem nessa etapa, nesse sentido, como visto nas Tabelas 5 e 6, podem ser obtidos rendimentos em biodiesel em torno a 100% e inclusive maiores. Isto se comprova nos rendimentos obtidos nas relações molares de álcool (1:6 e 1:9) implicando que houve reação dos TGs.

- O segundo motivo pode ser atribuído à massa de álcool não removida completamente devido a erro experimental sistemático no equipamento utilizado.

Com base nestas discussões é possível considerar que a melhor condição experimental para a realização de uma etapa ácida como pré-tratamento consiste em fixar uma temperatura de 60° C, uma razão molar de álcool etílico de 1:6 com 1,0% de catalisador por 2 horas. Desta maneira o produto da reação apresentará um índice de acidez adequado à aplicação de uma subsequente catálise alcalina para a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes. Razão pela qual adotaremos esta condição com base para o estudo da catálise básica após a ácida.

6.2.1 Avaliação do tratamento da reação ácida

Após a reação ácida existe a necessidade da retirada do catalisador, para possibilitar as análises de avaliação da conversão, bem como para a realização da reação posterior.

A retirada do catalisador é realizada através de lavagens com água onde o catalisador tende a sair na fase aquosa, porém esta operação tem alguns empecilhos como a formação de emulsões e a umidade residual que necessita ser removida posteriormente.

Estudou-se a influência da lavagem com ou sem adição de hexano e a remoção da água remanescente por evaporação em rotaevaporador ou secagem por adição de sulfato de magnésio, resultando em quatro diferentes combinações de tratamentos:

Tratamento 1- Lavagem Sem hexano seguida por evaporação;

Tratamento 2- Lavagem Sem hexano seguida de secagem com sulfato de magnésio;

Tratamento 3- Lavagem Com hexano seguida por evaporação;

Tratamento 4- Lavagem Com hexano seguida por adição de sulfato de magnésio.

Durante as lavagens sem hexano observou-se uma maior formação de emulsões, com isso ocorre maior perda de amostra, confirmando-se pelo cálculo do rendimento apresentado na Tabela 7, além de maior tempo para as lavagens devido a espera da quebra das emulsões.

Tabela 7- Resultados obtidos na etapa de lavagem após catálise ácida

Tratamentos	IA	% AG*	Rendimento	% Esterificação
1	2,648	1,332	0,957	91,271
2	2,362	1,188	0,943	92,214
3	2,532	1,274	1,053	91,654
4	2,318	1,166	0,987	92,359

* Expresso como AG=ácido oleico

Observa-se que os tratamentos não exercem uma influência significativa, por fornecer valores próximos. Estes resultados apresentam uma tendência quanto ao índice de acidez, pois as amostras evaporadas mostraram valores ligeiramente maiores que as amostras tratadas com MgSO_4 . Isso pode ser devido à temperatura aplicada durante a evaporação que podem favorecer a hidrólise de triglicerídeos. Já nas amostras onde se utilizou o sulfato de magnésio o índice não se alterou consideravelmente, porém é visto que seu rendimento é mais baixo, devido a perdas durante a operação de filtração onde alguma quantidade de amostra permanece no sulfato e aderida as paredes do funil.

Com isso pode-se concluir que a melhor forma de tratamento adotada foi o Tratamento 2, por ser mais rápido, visto que os outros fatores não sofreram quase interferências.

6.2.2 Elaboração da curva cinética

Para comprovar o tempo de reação obtido pela cromatografia realizou-se uma reação em maior escala (20x), com a combinação das variáveis considerada a mais adequada: relação molar de álcool 1:6 – 1,0% de catalisador e temperatura de 60 °C. Este experimento foi realizado no reator de 2L conforme mostrado no item 3.2.

A massa de óleo acidificado foi de 1000g para possibilitar a retirada de amostras³ a cada 15 min, essas alíquotas foram tratadas segundo o procedimento do Tratamento 2 e finalmente medido o índice de acidez conforme o anexo a1.

Com os resultados do índice de acidez é possível a obtenção da curva cinética de esterificação dos ácidos graxos livres em meio a triglicerídeos, plotando a diminuição do índice com o tempo da reação mostrado na Figura 15, com a intenção de obter o melhor tempo para a reação.

Segundo a curva obtida observa-se que o tempo estipulado, cromatograficamente, de 120 minutos é adequado, devido a não se perceber redução significativa no índice de acidez após esse tempo.

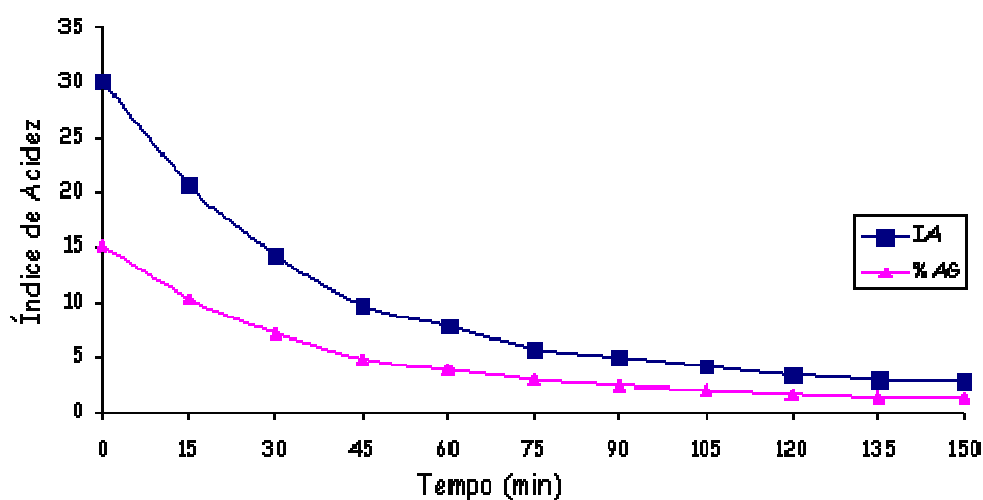


Figura 15- Curva Cinética da variação do índice de acidez no tempo.

³ A retirada de alíquotas não altera a proporção dos reagentes, pois a reação está sob constante agitação o que garante a homogeneidade entre as alíquotas e a reação restante no reator.

A reação em escala 20x foi encaminhada para análise cujos resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Análise da reação de esterificação

	Amostra	Padrão
Glicerol Total (GT)	5,633	0,38
Glicerol Livre (GL)	0,014	0,020
Monoglicerídeos %	0,42	0,20
Diglicerídeos %	4,73	0,20
Triglicerídeos %	46,81	0,80
Umidade	0,0669	0,050
IA	2,85	3,0

Segundo a análise constata-se que as lavagens foram eficientes, não havendo resíduos de ácido nem álcool. Constata-se também que na reação não ocorre somente a esterificação, mas também a transesterificação dos triglicerídeos por catálise ácida nesse tempo de reação.

Observa-se que cerca de 50% dos triglicerídeos foram consumidos nesta etapa, nas condições do processo consideradas e através dos dados mostrados percebe-se a formação de glicerina na reação, o que ocorre somente na transesterificação, confirmando que parte dos triglicerídeos da amostra reagiram nas 2 horas de reação da catálise ácida. Saliente-se que MARCHETTI et al, 2008 observaram 30% de conversão para os triglicerídeos quando a reação é realizada com a 45 °C, 2 % de catalisador e 1:6 de álcool.

6.3 Estudo da catálise básica

Após definir as variáveis **T**, **C** e **r** para a primeira etapa é necessário um estudo das condições de transesterificação, visando a conversão dos TG

remanescentes em BD, essa reação ocorre agora em meio ao BD formado na etapa anterior.

A melhor combinação das variáveis do processo de esterificação escolhida foi a relação de álcool 1:6, com 1% de catalisador a 60°C, utilizando esses valores foi realizada uma esterificação em escala de 40x sendo o produto usado nas reações com catálise alcalina, onde foram avaliadas as variáveis razão de álcool ótima para a reação e quantidade de catalisador.

A Figura 16 mostra um diagrama de blocos do processo aplicado no estudo da catálise básica, onde no bloco *Processo de Esterificação* foi realizado o processo descrito na catálise ácida com as condições apresentadas no parágrafo anterior. Já no bloco *Reação de transesterificação* foram testadas a combinação das variáveis mostradas na Tabela 9, para a catálise básica.

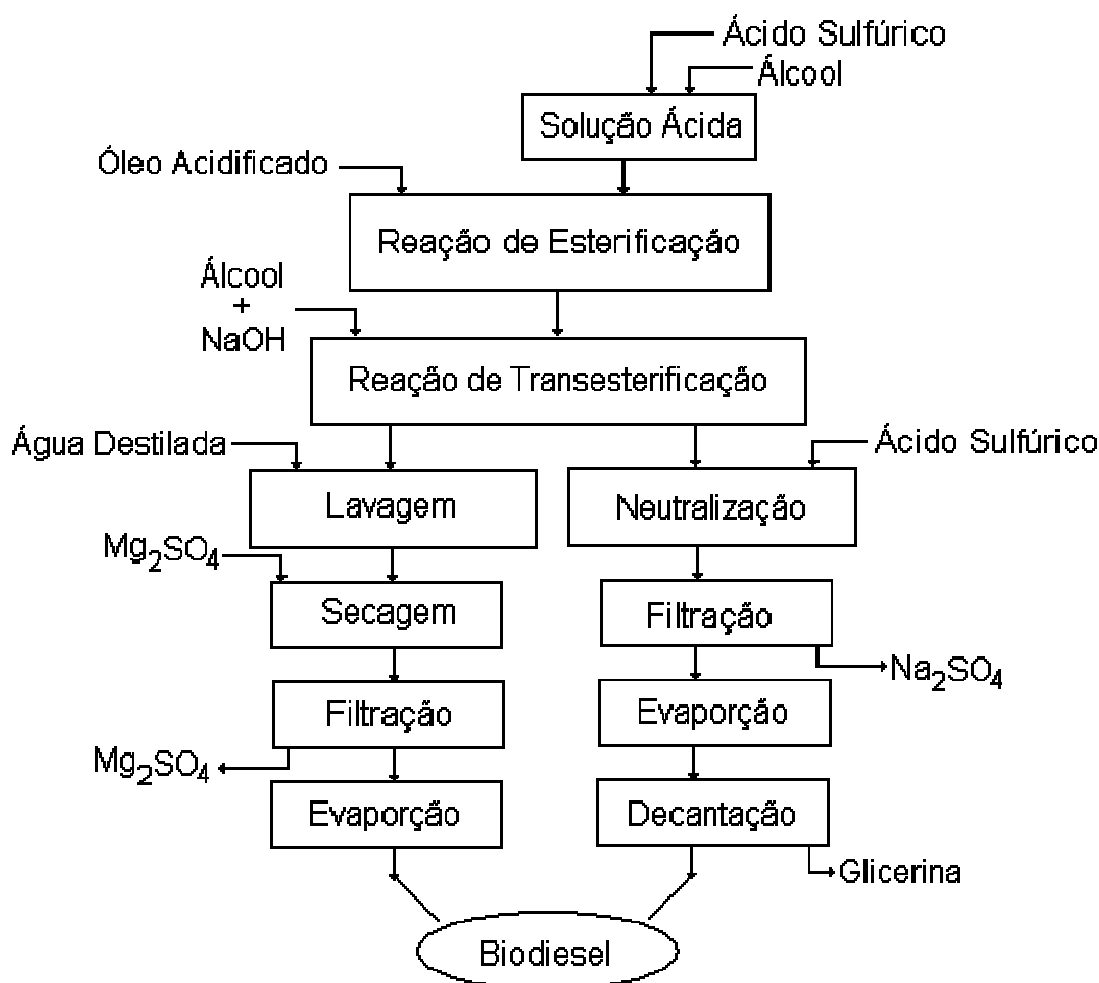


Figura 16- Processo de transesterificação básica dos triglicerídeos.

Os valores escolhidos para a relação molar de álcool foram 1:6 e 1:9, que já foram amplamente estudados e aplicados na catálise alcalina convencional. Primeiramente foi utilizado 1% de NaOH como catalisador por ser o percentual mais usual nesta etapa, porém com os dados obtidos na esterificação conclui-se que a metade dos triglicerídeos reagem durante a esterificação, assim estudou-se também um percentual menor de 0,5% de catalisador. O tratamento final dos produtos da reação também é uma variável que deve ser considerada nesta etapa, por isso foi estudada a forma de retirada do catalisador, por lavagem ou por neutralização.

Foram realizados alguns testes preliminares para definir o tempo de reação por acompanhamento cromatográfico em camada delgada, a CCD foi realizada a cada 5 minutos, segundo procedimento previamente descrito, obtendo-se assim um tempo de 30 minutos para a reação. Visto que nesse tempo a mancha do TG existente na amostra padrão já havia desaparecido, mostrando que todo o TG teria sido convertido a Biodiesel, como é percebido na Figura 17.

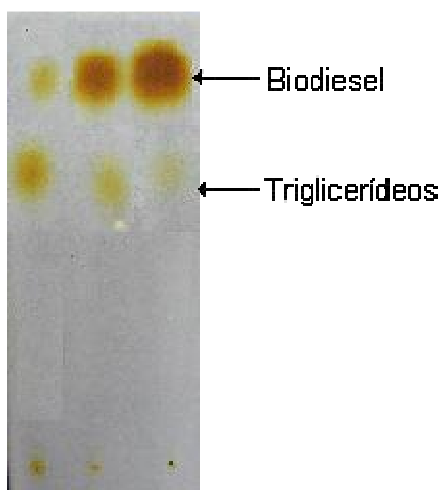


Figura 17- Placa de CCD para acompanhamento dos triglicerídeos.

Para o estudo das variáveis relação molar óleo:álcool, percentual de catalisador e tipo de tratamento, foram combinadas em dois níveis como mostra a Tabela 9.

Tabela 9- Índice de acidez final após transesterificação básica

<i>IA</i>₀ (mg _{KOH} /g _{óleo})	<i>C</i> (%)	<i>r</i> (mol:mol)	Tratamento	<i>IA</i> (mg _{KOH} /g _{óleo})	
				Etanol	Metanol
2,255	0,5	1:6	Neutralização	5,432	2,928
	1	1:6	Neutralização	6,766	4,163
	0,5	1:6	Lavagem	0,252	0,203
	1	1:6	Lavagem	0,273	0,243
	0,5	1:9	Neutralização	5,313	2,444
	1	1:9	Neutralização	10,86	4,705
	0,5	1:9	Lavagem	0,263	0,234
	1	1:9	Lavagem	0,233	0,192

Com os resultados de ***IA*** do biodiesel ao final da reação de transesterificação, apresentados na Tabela 9, é possível observar que a forma de tratamento da amostra é a variável que mais influencia na acidez, em contraste com a etapa anterior onde o tratamento não apresenta influencia sobre o ***IA***, pois quando as reações são lavadas o índice de acidez apresenta valores menores que 0,5 (mg_{KOH}/g_{óleo}), estipulado pela ANP como padrão de qualidade, isso ocorre porque durante a lavagem os sabões formados em reações paralelas são retirados na água junto com o catalisador. Esse resultado já era esperado, visto que, nas reações onde se neutraliza o hidróxido de sódio, com ácido sulfúrico, os sabões são quebrados e os ácidos graxos liberados novamente ao biodiesel. Dessa maneira o ***IA*** obtido no final da reação é obviamente superior aos padrões estipulados pela ANP. O valor de ***IA*** encontrado geralmente é superior a acidez inicial desta etapa, isso ocorre devido à reação paralela de saponificação, quando o catalisador alcalino é neutralizado também são liberados os ácidos graxos que estavam na forma de sabões.

Assim, a aplicação de neutralização neste ponto faria necessária a aplicação de mais outra etapa ácida para conversão dos ácidos graxos liberados, isso tornaria o processo inviável, devido à complexidade que o processo implicaria: maior tempo de reação, gasto com reagentes além do custo energético e consumo de água para retirada do catalisador.

A origem do álcool utilizado também é de fundamental importância quando a reação é neutralizada, sendo que os menores valores de **IA** foram na presença de metanol, devido a maior reatividade desse álcool que dificulta a formação de sabões. Nas reações lavadas essa variável tem menor influência, apesar da influência do álcool ser perceptível, não é possível a utilização de metanol nessa etapa por dois motivos:

1º- A proposta do projeto é a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos aproveitando assim um potencial do Brasil em produção desse reagente;

2º- A legislação brasileira não regularizou a utilização de misturas de ésteres metílicos e etílicos no biodiesel.

Sendo assim os testes foram realizados somente para fins de comparação e comprovação da maior reatividade ao ser utilizado metanol na transesterificação.

A Figura 18 mostra essa diferença entre os índices de acidez das amostras neutralizadas e lavadas e a diferença quanto a utilização de um álcool de diferente origem.

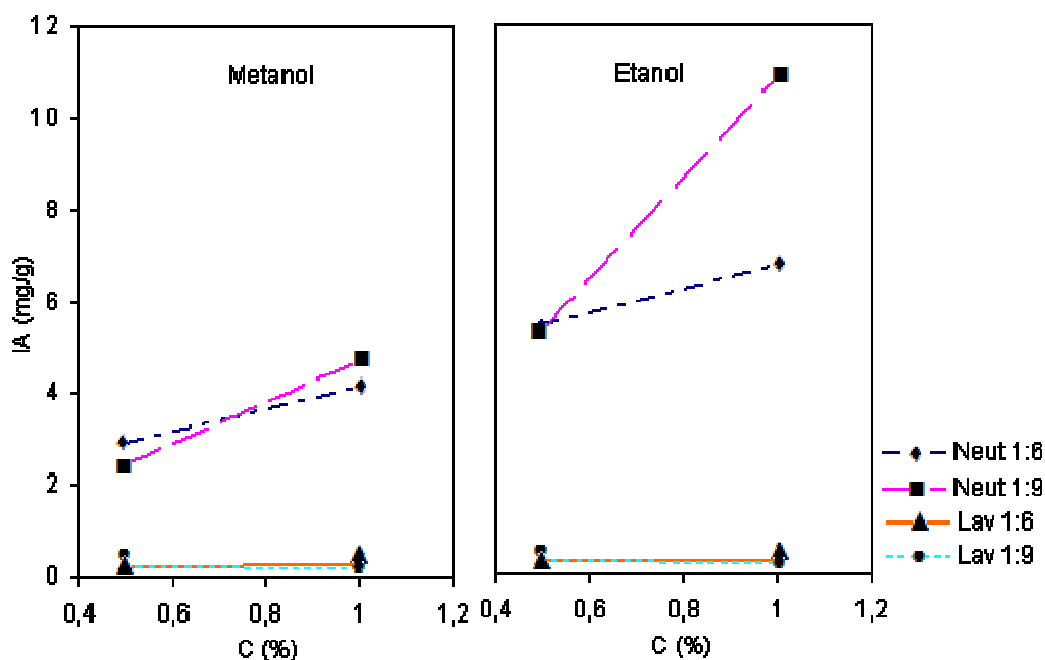


Figura 18- Variação na acidez a acidez final do biodiesel produzido pelo processo três com diferentes tratamentos.⁴

A quantidade de catalisador alcalino é um importante aspecto a ser estudado, visando a diminuição de custos e efluentes, é percebido que na reação estudada o aumento da quantidade de hidróxido de sódio exerce um resultado negativo, aumentando a acidez do produto pela concorrência entre as reações de transesterificação e saponificação ocasionando a formação de géis segundo observado por RAMADHAS et al (2005). Com a formação de sabões pela reação paralela, além dos já formados pelos ácidos graxos livres iniciais, após neutralização estes são liberados novamente ao meio aumentando o índice de acidez. Com isso, quanto maior a concentração de catalisador no meio mais provável o favorecimento da saponificação.

Como percebido através da discussão, o fator de maior impacto na etapa de catalise alcalina é a forma de tratamento do catalisador no final da reação, sendo assim, a aplicação da lavagem é o mais viável por garantir uma acidez dentro dos padrões da ANP. Quando é aplicado esse tratamento todas as reações permaneceram com o valor de **IA** dentro dos limites da ANP, esse fato impossibilita

⁴ O processo três refere-se aos processos estudados na bibliografia (Esquema 5).

a decisão das melhores condições de processo pelo valor de **IA**, sendo necessária uma avaliação do rendimento das reações como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10- Rendimento da reação de transesterificação básica⁵

C (%)	r (mol:mol)	Tratamento	Etanol
Rendimento(%)			
0,5	1:6	Neutralização	96,66
1	1:6	Neutralização	94,58
0,5	1:6	Lavagem	78,76
1	1:6	Lavagem	72,34
0,5	1:9	Neutralização	94,45
1	1:9	Neutralização	91,97
0,5	1:9	Lavagem	84,60
1	1:9	Lavagem	77,00

As reações apresentam diferenças em termos de rendimento devido ao processo de lavagem apresentar algumas adversidades, como a formação de emulsões, que causam diminuição no rendimento. O rendimento das reações lavadas está em torno de 80% enquanto as reações neutralizadas são maiores que 90%. O processo é feito por separação gravitacional, um fator que dificulta a separação, então esses valores de rendimentos poderiam ser maiores se fosse utilizado uma centrífuga, assim facilitando a quebra das emulsões.

Através da análise de glicerina total (método descrito no anexo a2) é possível saber se a conversão na transesterificação ocorreu satisfatoriamente, pois seu resultado dá uma idéia da quantidade de ácidos graxos que ainda permaneceram ligados ao glicerol, sendo que eles podem ainda permanecer como mono, di ou triglicerídeos. Os resultados para glicerina total das amostras que sofreram o tratamento ácido e básico estão mostrados na Tabela 11.

⁵ Todas as reações foram realizadas em triplicata

Tabela 11- Glicerina total para as amostras de biodiesel acabadas

C (%)	r (mol:mol)	Tratamento	Gt (%)	
			EtOH	MeOH
0,5	1:6	Neutralização	1,472	1,136
1	1:6	Neutralização	1,463	1,078
0,5	1:6	Lavagem	1,416	0,587
1	1:6	Lavagem	1,202	0,266
0,5	1:9	Neutralização	1,579	1,148
1	1:9	Neutralização	1,981	1,158
0,5	1:9	Lavagem	0,824	0,293
1	1:9	Lavagem	0,452	0,583

É possível notar que pelos padrões estipulados pela ANP os valores encontrados não atingem o padrão de 0,25% (Resolução n° 7, 29.03.2008), sendo que para as amostras onde a catálise alcalina foi realizada com etanol somente com razão molar de 1:9 os valores se aproximam deste. Para as amostras onde a transesterificação foi realizada com metanol os valores encontrados são mais baixos, conseguindo atingir os padrões.

A glicerina livre (método descrito no anexo a3) é utilizada para avaliar a pureza do biodiesel e quão eficiente foi a forma de tratamento realizada na reação, ou seja, se a separação da glicerina e do biodiesel foi adequada ou se a lavagem foi eficiente. Esta análise foi efetuada somente nas amostras que sofreram o tratamento básico com etanol e os dados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Glicerina livre para as amostras de biodiesel acabadas

C (%)	r (mol:mol)	Tratamento	Gl (%)
0,5	1:6	Neutralização	0,0595
1	1:6	Neutralização	0,0198
0,5	1:9	Neutralização	0,0247
1	1:9	Neutralização	0,0897

Segundo os dados da Tabela 11 é possível perceber que somente um dos valores está dentro das especificações, 0,02% (Resolução nº 7, 29.03.2008), porém não apresentam valores discrepantes.

6.4 Avaliação da geração de efluentes e consumo energético.

Para comparar a viabilidade energética e de consumo de água do processo proposto foram realizadas duas reações comparativas, onde são aplicadas as melhores condições das variáveis encontradas durante o estudo.

Reação de esterificação e transesterificação ácida (uma única etapa):

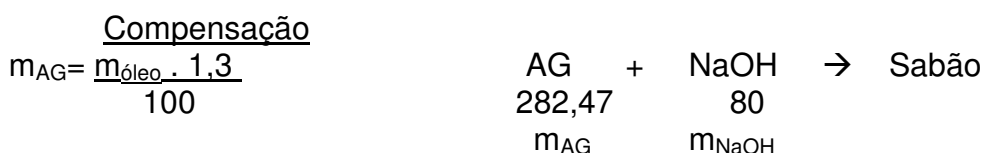
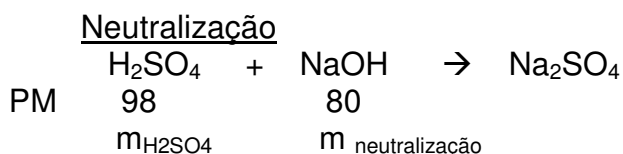
A mistura acidificada modelo foi submetida a uma reação de esterificação e transesterificação ácida, esse experimento foi realizado a 100°C, como mostra a literatura (CANAKCI & GERPEN, 1999), pois a temperatura de 60°C essa reação levaria muito tempo. A razão molar de álcool etílico de 1:6 e concentração de catalisador de 1%, como encontrado nos experimentos, a massa de óleo acidificado utilizada foi de 100 g. A reação foi realizada conforme descrito na catálise ácida, e acompanhada por CCD a cada 30 min. O tempo de reação até a conversão de todos os TGs da amostra foi de 10 horas. Ao término da reação esta foi lavada com água destilada totalizando 5 lavagens de 100 mL.

Reação de esterificação ácida e transesterificação básica (em duas etapas SEM tratamento intermediário):

Foram utilizados as melhores condições encontradas durante o estudo, catálise ácida (1:6 – 1% - 60°C e 2h) e a alcalina (1:6 – 0,5% - 60°C e 30min), aplicadas sequencialmente sem o tratamento para a retirada do catalisador ácido. A reação foi realizada com uma amostra de 100g de óleo acidificado. Para isso foi necessária a utilização de uma massa adicional de hidróxido para a neutralização do catalisador ácido adicionado na primeira etapa. Pelos experimentos, sabe-se que a reação ácida nestas condições, ao término das 2 horas de reação permanece com

um **IA** de 2,6 aproximadamente, totalizando 1,3% de ácidos graxos, então deve ser adicionada uma massa de NaOH para neutralizar esses ácidos, além de utilizado 0,5% para a catálise como realizado por GHADGE e colaboradores (2005), chamada de compensação.

A neutralização do catalisador é realizada através de um cálculo em quantidades estequiométricas.



Catálise Básica

0,5% em peso da massa inicial de óleo acidificado.

A massa total de hidróxido de sódio é solubilizada em álcool na razão 1:6 como já foi descrito na catálise básica.

Neste processo foram necessárias 12 lavagens com 50 mL de água destilada para a retirada do catalisador, observando-se que a formação de emulsões foi mais intensa.

Na reação seqüencial observa-se que devido a inexistência do tratamento intermediário entre as etapas, além do ácido sulfúrico da primeira etapa permanecer na reação o álcool também permanece, isso implica o uso de equipamentos de maior volume, e ainda que a proporção molar da segunda etapa se altera, devido a quantidade de álcool remanescente da primeira etapa, por isso pensou-se em diminuir a quantidade de álcool considerada na segunda etapa, porém devido a baixa solubilidade do NaOH em álcool isso se torna difícil, pois o catalisador não se dissolve em menor quantidade de álcool, e não é viável adicionar catalisador não solubilizado na reação.

Reação de esterificação ácida e transesterificação básica (em duas etapas COM tratamento intermediário):

Esse é o processo proposto pela dissertação onde foram realizadas uma catálise ácida (1:6 – 1% - 60 °C e 2h) com 3 lavagens com 100mL de água destilada para retirar o catalisador e uma catálise alcalina (1:6 – 0,5% - 60 °C e 30min) com 8 lavagens com 50mL de água destilada para retirada do catalisador, para uma massa de amostra de 50g.

Com os dados dos três diferentes processos é possível calcular os gastos energéticos dos três processos,

- o primeiro com uma etapa ácida única;
- o segundo com duas etapas (ácido/base) SEM tratamento intermediário;
- e o terceiro com duas etapas (ácido/base) COM o tratamento intermediário.

6.4.1 Energéticos

Os tempos de utilização dos equipamentos em cada um dos três processos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Tempo de cada equipamento na comparação dos três processos

Tempo (min)					
	Cat. Ácida	Evaporação	Cat. Básica	Filtra	Total
1	120	30	30	10	190
2	600	30	--	--	630
3	120	--	30	10	160

Durante as reações temos somente a placa de aquecimento e agitação ligada (552W). Na evaporação temos o rotaevaporador (70W), o banho de aquecimento (1200W) e a bomba de vácuo (190W), totalizando um consumo de 1460W. Para as filtrações utiliza-se uma bomba de vácuo (190W).

Assim podemos calcular o consumo total de energia em cada reação, mostrado na Tabela 14.

Tabela 14- Energia gasta em cada equipamento na comparação dos três processos
Energia (W)

	Cat. Ácida	Evaporação	Cat. Básica	Filtra	Total
1	66240	43800	16560	1900	128500
2	331200	43800	0	0	375000
3	66240	43800	16560	1900	128500

Nos processos 1 (reação ácida/básica proposta) e 3 (reação ácida/básica sequencial) observa-se o mesmo consumo de energia nos equipamentos, isso mostra que o processo poderia ser aplicado sem os tratamentos intermediários, porém esse processo necessita de um volume útil de reator maior, apresentando também um rendimento menor de BD ao final do processo, em torno de 68%.

Em termos de consumo energético não é possível obter dados avaliáveis devido ao equipamento utilizado. Sabe-se que a temperatura da reação ácida é 100°C, enquanto as outras é de 60°C, porém a placa de aquecimento funciona com um dispositivo ajustado a um set-point, ou seja ela permanece ligada por um tempo e desliga quando ultrapassa a temperatura. Como o dado de consumo energético é único por equipamento é necessário saber quanto tempo a placa demora para aquecer e esfriar, quanto tempos passa ligada e desligada e esse valor varia com a temperatura ambiente. Portanto apenas avaliando o tempo de reação vemos que o consumo seria teoricamente 3 vezes maior que nos outros processos.

6.4.2 Água

Através dos dados mostrados na Tabela 15 é possível observar o grande gasto de água dos processos para a retirada do catalisador, sendo que o processo que mais consome água é o processo proposto.

Tabela 15- Volume de água (mL) usada nas lavagens

Processo	Massa de amostra (g)	Cat. Ácida	Cat. Básica	Total
1	50	300	400	700
2	100	500	0	500
3	100	0	600	600

É perceptível o maior consumo de água no processo em duas etapas, porém a água residual é menos contaminada nesse caso. Na reação seqüencial a água arrasta muita reação, por isso o menor rendimento.

7 CONCLUSÃO

Na etapa ácida a combinação sistemática das três variáveis estudadas (*r*, *T*, *C*) possibilitou observar condições de processo adequadas à redução do índice de acidez até os valores recomendados para um pós tratamento com catálise alcalina.

- Grandes quantidades de álcool afetam o desempenho do catalisador diminuindo os efeitos quando aumentamos a concentração desse, isso se dá devido ao efeito da diluição.

- A reação de transesterificação ocorre concomitantemente à reação de esterificação, porém em menor taxa.

Na segunda etapa, a aplicação da transesterificação alcalina como pós-tratamento de óleos altamente ácidos é possível tanto por rota etílica como metílica quando se utilizam lavagens para a retirada do catalisador, obtendo assim um biodiesel próximo das especificações da ANP.

As reações com metanol apresentam menores valores de *IA*, isso é mais facilmente observado nas reações neutralizadas. Esse efeito deve-se a maior reatividade do álcool. Porém, a utilização de uma etapa etílica e outra metílica fornece um biocombustível misto, o que não é especificado pela ANP.

O aumento na quantidade de catalisador influencia negativamente a reação alcalina devido ao favorecimento da reação paralela de saponificação.

O Processo estudado neste trabalho, possui:

- Baixa temperatura de operação;
- Curto tempo de reação;
- Sistema catalítico homogêneo;
- Geração de efluentes líquidos, contendo hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, sulfato de sódio, sabões e óleo dissolvidos em água.

Do ponto de vista ambiental a geração desse efluente não é considerado altamente agressivo ao meio ambiente e pode ser facilmente tratado e ainda serem reaproveitados alguns componentes.

No ponto de vista energético o processo proposto apresenta um menor consumo de energia, por utilizar menores temperaturas e menor tempo de reação, cerca de 25% quando comparado a o processo ácido completo.

Pela análise das vantagens e desvantagens do processo é possível concluir que a melhor condição para a primeira etapa é com relação molar de óleo:álcool de 1:6 e concentração de catalisador de 1% a 60°C. Assim é possível baixar o índice de acidez a valores que permitem a aplicação de um segunda etapa alcalina.

A segunda etapa deve ser conduzida com 0,5% de NaOH, relação molar de óleo:álcool etílico de 1:6 e 60°C, obtendo biodiesel com padrões próximos aos especificados pela ANP.

A aplicação sequencial das duas etapas sem tratamento intermediário entre elas se mostrou desvantajosa devido ao seu baixo rendimento; então, as etapas devem ser aplicadas separadamente, com retirada do catalisador ácido entre elas.

REFERÊNCIAS

- Achten, W.M.J.; Verchot, L.; Franken, Y.J.; Mathijs, E.; Singh, V.P.; Aerts, R.; Muys, B.; Jatropha biodiesel production and use; *Biomass and Bioenergy* **2008**, 32:1063–1084.
- ANP; Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004.
- ANP; Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005.
- Aranda D. A. G., Santos R. T. P., Tapanes N. C. O., Ramos A. L. D., Antunes O. A. C.; Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. *Catal Lett* (2008), 122:20-25.
- Ataya F., Dubé M. A., Ternan M.; Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. *Energy & Fuels* (2007), 2: 2450-2459.
- Banerjee A. e Chakraborty R.; Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production. *Resources, Conservation and Recycling* (2009), 53:490–497.
- Bhatti H. N., Hanif A. M., Qasim M., Ata-ur-Rehman. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel* (2008), 87:2961–2966.
- Canakci M. e Gerpen J. V.; Biodiesel Production via Acid Catalysis. *Transactions of the ASAE* (1999), 42(5):1203-1210.
- Canakci. M e Gerpen J. V.; A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *ASAE* (2001), Paper No. 016049.
- Chongkhong S., Tongurai C., Chetpattananondh P., Bunyakan C.; Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* (2007), 31:563–568.
- Dizge N., Keskinler B., Tanriseven A.; Biodiesel production from canola oil by using lipase immobilized onto hydrophobic microporous styrene–divinylbenzene copolymer. *Biochemical Engineering Journal* (2009) 44:220–225.
- Dufreche S., Hernandez R., French T., Sparks D., Zappi M., Alley E.; Extraction of Lipids from Municipal Wastewater Plant Microorganisms for Production of Biodiesel. *J Amer Oil Chem Soc* (2007), 84:181–187.
- Encinar J. M., González J. F., Rodríguez-Reinares A.; Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005); 44: 5491-5499.
- Felizardo P., Correia M.J. N., Raposo I., Mendes J.F., Berkemeier R. e Bordado J.M.; Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* (2006), 26:487-494.
- Knothe G., Gerpen J. V., Kahl J.; *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press (2005).
- Ghadge S.V., Raheman H.; Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy* (2005) 28:601-605.
- Goff M.J., Bauer N.S., Lopes S., Sutterlin W.R. e Suppes G.J.; Acid-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil. Paper no. J10717 no JAOCS (2004), 81:415-420.
- Guerreiro L., Castanheiro J.E., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M., Vital J.; Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. *Catalysis Today* (2006), 118:166–171.

- Hamed M. El-Mashad, Ruihong Zhang, Roberto J. Avena-Bustillos; A two-step process for biodiesel production from salmon oil. *Biosystems Engineering* (2008), 99:220 -227.
- Ishizaki A., Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K.; Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry* (2001), 37: 65–71.
- Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M., Bin Liang; Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers and Chemical Engineering* (2009), 33:1091–1096.
- Ma F., Hanna M. A.; Biodiesel production. *Bioresource Technology* (1999), 70:1-15.
- Mangesh G. Kulkarni and Ajay K. Dalai; Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 2901-2913.
- Marchetti J.M., M.V.U., Errazu A.F.; Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2007), 11:1300-1311.
- Marchetti J.M., Errazu A.F.; Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy* (2008), 32:892- 895.
- Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2006), 10:248-268.
- Parente, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnologica num pais engracado. Fortaleza: Tecbio, (2003).
- Rachmaniah, O., Ju, Y., Vali, S.R., Tjondronegoro, I. e Musfil, A.S.; A study on acid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production. National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan. World Energy Congress, No. 19, (2004).
- Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C.; Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* (2005), 84:335–340.
- Rashid U., Anwar F., Moser B. R., Ashraf S.; Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and bioenergy* (2008), 32:1202–1205.
- Solomons T.W.G. e Fryhle C.B. (2002) *Química Orgânica*, 7° ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol . I I , pp. 405-421, Vol . I I , p p . 8 5 -100.
- Suarez P.A.Z., Pousa, Gabriela P.A.G , Santos A.L.F; History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy* (2007), 35:5393-5398.
- Veljkovic V.B., Lakicevic S.H., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., M.L. Lazic; Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel* (2006), 85:2671-2675.
- Wang Y., Ou S., Liu P., Zhang Z.; Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management* (2007), 48:184-188.
- Yijun Liu, Edgar Lotero, James G. Goodwin Jr.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2006), 245:132-140.
- Zhang J., Jiang L.; Short Communication: Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology* (2008), 99:8995-8998.
- Zhang Y., Dub M.A., McLean D.D., Kates M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* (2003), 89:1–16.

- Zheng D. e Hanna M. A.; Preparation and proprieties of methyl esters of beef tallow. *Bioresource Technology* (1996), 57:137-142.
- Zheng S., Kates M., Dubé M.A., McLean D.D; Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* (2006), 30:267–272.
- Zullaikah S., Lai C., Vali S. R., Ju Y.; A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology* (2005), 96:1889–1896.
- Xianglin H., Yongqin Q., Xingang Q., Guofu W., Zhangfeng Q., Jianguo W.; Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol. *Korean J. Chem. Eng.* (2007), 24: 311-313.

ANEXOS

a. Análise químicas realizadas

Todas as amostras após a reação foram analisadas quanto ao índice de acidez. Foi realizada também a análise de glicerina total e glicerina livre nas amostras ao final do processo de duas etapas.

a1. Índice de Acidez

Definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de uma grama da amostra, o índice de acidez revela o estado pureza do óleo, podendo a partir desse obter-se informações sobre o estado de hidrólise do óleo. (MORETTO & FETT, 1998).

O índice de acidez foi determinado segundo uma adaptação do MORETTO & FETT, 1998, conforme o descrito abaixo.

Primeiramente é necessário obter-se as soluções para a realização desta análise.

Solução de Biftalato de Potássio:

Para a solução de Biftalato de potássio 0,1N, é necessário que o biftalato seja previamente seco em estufa acima de 100°C por uma hora e deixado esfriar em dessecador impedindo que absorva umidade novamente, eliminando assim erros na normalidade da solução padrão.

A solução de biftalato de potássio é obtida diluindo-se 2,204g do sólido seco em 100mL de água destilada, aferido em balão volumétrico previamente calibrado, esperando que o soluto se dissolva totalmente no solvente.

Solução de Hidróxido de Sódio:

A solução de NaOH é utilizada para a titulação da amostra, sua normalidade é usualmente 0,1N, porém com o baixo valor de acidez esperado se utiliza pequenos volumes de solução, com isso as soluções utilizadas para esses experimentos não excederam o valor de 0,05N. A massa de hidróxido utilizada varia com o volume de solução que se deseja preparar, conforme a equação a-1.

$$N = \frac{m}{MM.V} \quad (a-1)$$

Onde:

N: normalidade da solução

m: massa de NaOH pesada

MM: massa molecular do NaOH

V: volume de solução

O hidróxido de sódio é um reagente altamente higroscópico e se decompõe com facilidade em altas temperaturas, por isso não pode ser seco e a normalidade de suas soluções pode variar conforme o grau de contaminação do reagente. Esse efeito é anulado através da padronização da solução por um padrão primário. As soluções não devem ser utilizadas após 3 dias de preparo.

É necessária também a solução de indicador, fenolftaleína, de posse das soluções prontas deve-se padronizar a solução básica.

Padronização:

Em uma bureta de 50mL, previamente ambientada, adicionar a solução de Biftalato de Potássio, cuidando o menisco.

Em três erlenmeyers de 125 mL adicionar 10 mL (V_{NaOH}), medidos em pipeta volumétrica, da solução a ser padronizada e 3 gotas de indicador.

Titular a solução com o biftalato de potássio até ficar levemente rósea perdurando até por 5 segundos, anotar os volumes gastos V_{Bif} .

O cálculo da normalidade da solução de hidróxido de sódio é realizado segundo a equação a-2:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{Bif}} \cdot V_{\text{Bif}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{a-2})$$

O N_{Bif} é conhecido por ser um padrão primário (0,1N)

Para a titulação das amostras de óleo pesa-se de 1 a 2 g da amostra em três erlenmeyers de 125 mL, adiciona-se 25 mL de álcool etílico, misturando bem e 3 gotas de fenolftaleína.

Adiciona-se a solução de hidróxido de sódio em uma bureta de 50 mL e titula-se a amostra até a coloração levemente rósea persistir por 5 segundos.

O mesmo procedimento é realizado sem a adição da massa de amostra para realização do branco dos reagentes. O volume obtido no branco deve ser descontado do volume obtido na titulação das amostras. O IA é calculado segundo a equação a-3.

$$IA = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot MM_{\text{NaOH}} \cdot 10^3}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{a-3})$$

Onde:

N_{NaOH} : normalidade da solução de hidróxido de sódio (mol.L^{-1});

V_{NaOH} : Volume gasto na titulação menos o branco (L);

MM_{NaOH} : massa molecular do NaOH ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

M_{amostra} : massa de amostra pesada (g).

IA: Índice de acidez da amostra ($\text{mg}_{\text{NaOH}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)

Com o valor de IA é possível saber a quantidade de ácidos graxos livres, considerados como ácido oléico, presentes na amostra, conforme a equação a-4.

$$\%AG = IA \cdot 0,503 \quad (\text{a-4})$$

a2. Glicerina Total

Esta análise é importante para se verificar a eficiência com que ocorreu a reação de transesterificação, a quebra dos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, e a separação de sabões e glicerina do produto final. Através de volumetria com tiosulfato de sódio pelo Método ITL-5-26.

Primeiramente deve-se preparar as soluções necessárias para a análise.

Solução de ácido periódico:

Dissolver 5,4 gramas de ácido periódico em 100 mL de água destilada e juntar então 1.900 mL de ácido acético glacial, misturar intensamente e guardar em frasco escuro com tampa de vidro⁶.

⁶ O ácido periódico é altamente sensível a luz, se decompõe nessas condições, por isso deve ser armazenado em vidro escuro e mantido em capela escura.

Solução de dicromato de potássio

Dissolver 4,9035 gramas de dicromato de potássio, finamente moído e secado em estufa, em água destilada e elevar o volume a 1000 mL, em balão volumétrico.

Soluções de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):

Para preparar a solução 0,05N, dissolver 12,4 gramas de tiosulfato de sódio em água destilada e diluir para 1000 mL em balão volumétrico e padronizar conforme o procedimento descrito abaixo:

- pipetar 25 mL da solução padrão de dicromato de potássio em um becker de 400 mL e juntar a seguir 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL da solução de iodeto de potássio; misturar bem, aguardar 5 minutos e então adicionar 100 mL de água destilada.
- titular com a solução de tiosulfato de sódio, agitando continuamente, até que a cor amarela tenha quase desaparecido.
- adicionar 1-2mL de solução de amido e continuar lentamente a titulação com solução de tiosulfato, até desaparecimento da cor azul.

Cálculo da normalidade do tiosulfato de sódio:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{2,5}{V} \quad (\text{a-5})$$

Onde V é a média dos volumes em mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumida.

Solução de iodeto de potássio

Dissolver 150 gramas de iodeto de potássio em água destilada e diluir para 1000 mL.

Solução de indicador de amido

Fazer uma pasta homogênea com 10 gramas de amido solúvel em água destilada fria.

Adicionar 1 litro de água destilada fervente, misturar rapidamente e deixar esfriar.

OBS.: A solução deve ser mantida a 4-10°C em geladeira; a solução deve ser substituída por uma nova solução sempre que se observar dificuldade na viragem nítida do indicador.

Para testar a sensibilidade do indicador preparado, colocar 2 mL da solução em 100 mL de água destilada e juntar 0,05 mL de solução 0,1N de iodo; a coloração azul intenso produzida deve ser descorada mediante a adição de 0,05ml de solução 0,1N de tiosulfato de sódio.

Solução alcoólica de potassa

Dissolver 40 gramas de hidróxido de potássio em 1 litro de álcool a 95% e filtrar antes do uso, se a solução estiver turva.

Procedimento

Pesar cerca de 5 g de amostra em balão de fundo redondo (massa de amostra = P).

Adicionar 50 mL de solução alcoólica de potassa e refluxar suavemente durante 30 minutos, em manta de aquecimento.

Preparar uma mistura composta de 45 mL de clorofórmio e 12,5 mL de ácido acético glacial, em um balão volumétrico de 500 mL.

Após o refluxo, lavar o condensador com um pouco de água destilada, recolhendo as lavagens no próprio balão de fundo redondo que contém a amostra.

Transferir o conteúdo do balão de fundo redondo para o balão volumétrico preparado no item anterior e misturar por agitação. Lavar 3 vezes o balão de fundo redondo com água destilada (25 mL por lavagem) e transferir todas águas de lavagem para o balão volumétrico, onde encontra-se a amostra.

Ao balão volumétrico, que contém a amostra, adicionar cerca de 250 mL de água destilada, tampar o balão e agitá-lo vigorosamente durante 30-60 segundos.

Após agitação, adicionar água destilada até a marca de 500 mL e misturar bem, mediante inversões do balão.

Deixar o balão em repouso até que ocorra uma separação nítida das camadas aquosa e de clorofórmio no mesmo.

Pipetar 12,5 mL da solução de ácido periódico para cada um de 4 erlenmeyers graduados de 250 mL.

Em cada um de 2 erlenmeyers com solução de ácido periódico, juntar 25 mL de camada aquosa, decantada no balão volumétrico; misturar bem, cobrir com um vidro de relógio e aguardar 30 minutos, deixando os balões em local livre de luz ou do sol e nunca além de 1,5 horas na temperatura ambiente. Nos casos em que a solução aquosa continha materiais sólidos em suspensão, ela foi filtrada antes de se pipetar a alíquota para análise.

Em cada um dos 2 erlenmeyers com ácido periódico restantes, adicionar 25 mL de água destilada, para 2 testes em branco.

Após o tempo de espera, juntar imediatamente antes da sua titulação, 10 mL da solução de iodeto de potássio, agitar lentamente e deixar em repouso durante 1 minuto no mínimo e 5 minutos no máximo.

Após o repouso, diluir até 100ml com água destilada e titular com solução de tiossulfato de sódio 0,05N. A titulação deverá proceder até que o titulado esteja amarelo claro.

Juntar 1 mL de solução de amido e continuar a titulação até que a cor azul desapareça. Anotar o volume final de acordo com:

A = volume médio final consumido na titulação de amostra

B = volume médio final consumido na titulação em branco

Cálculos

Percentual em massa de glicerina total (% gt=% em massa de glicerina total)

Dados necessários:

B = volume médio da titulação do branco (mL)

A = volume médio da titulação da amostra (mL)

N = normalidade exata da solução de tiossulfato usada para a titulação

P = massa inicial de amostra (g)

V = volume da alíquota de solução aquosa decantada do balão volumétrico usada para a titulação.

$$\%Gt = \frac{2071,8 (B - A).N}{P.V} \quad (a-6)$$

a3. Glicerina Livre

Esta análise é importante para se verificar a eficiência em que ocorreu a separação de glicerina do produto final, através da quantificação da glicerina presente no biodiesel. É utilizado o Método ITL-5-26 de volumetria com tiossulfato de sódio.

Pesar de 5,0 gramas, da amostra a ser analisada, em um balão volumétrico de 500 mL;

Acrescentar 45 mL de Clorofórmio P.A., com auxílio de uma proveta de 50 mL;

Aferir com água destilada até aproximadamente a metade da capacidade volumétrica do balão, tampar e agitar por cerca de um minuto. Como ocorre desprendimento de gás durante a agitação, recomenda-se fazer pequenos intervalos durante a agitação e destampar o balão para aliviar a pressão;

Completar o volume com água destilada, tampar e agitar novamente por mais um minuto;

Deixar decantar, em repouso, por cerca de dez minutos, com a tampa levemente frouxa (ocorrerá a formação de duas fases na solução);

Passado este tempo, pipetar duas alíquotas de 25 mL da fase superior, transferindo esta para dois erlenmeyer de 250 mL;

Acrescentar 25 mL de ácido periódico, com o auxílio de uma pipeta;

Tampar o erlenmeyer e levá-lo a capela escura por 30 minutos.

Preparação do Branco:

Em outro erlenmeyer de 250 mL, adicionar 25 mL de água destilada utilizando uma pipeta volumétrica limpa;

E também 25 mL de ácido periódico;

Tampar o erlenmeyer e levá-lo a capela escura por 30 minutos.

O procedimeto de titulação é realizado idêntico ao da glicerina total.

Cálculo:

$$GI(\%) = \frac{(V_B - V_R) \cdot N \cdot F_c \cdot 2,302}{MA/9} - 0,01 \quad (a-7)$$

Sendo que:

V_B = Volume gasto na titulação do branco;

V_R =Volume gasto na titulação da amostra;

N = Normalidade da solução (neste caso 0,1 N);

F_c = Fator de correção da solução de $Na_2S_2O_3$;

MA = Massa de amostra utilizada.