

**UnB – UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**Instituto de Química – Laboratório de Catálise**

**EDER MÁRCIO SILVA DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL  
PRODUZIDO POR TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES: *TRIS-*  
DODECILSULFATO DE CÉRIO(III), Ce/HUSY E KF/MgO.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias**

**Brasília – DF**

**2012**



**UnB – Universidade de Brasília**

**LabCat – Laboratório de  
Catálise**



**ESTUDO DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE BIODIESEL PRODUZIDO POR  
TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADORES:  
*TRIS-DODECILSULFATO DE CÉRIO(III), Ce/HUSY  
E KF/MgO***

**Eder Márcio Silva de Oliveira**



**UnB – Universidade de Brasília**  
**LabCat – Laboratório de Catálise**



**Estudo de Produção e Caracterização de Biodiesel  
Produzido por Transesterificação com Catalisadores:  
*Tris-Dodecilsulfato de Cério(III), Ce/HUSY E KF/MgO.***

**Eder Márcio Silva de Oliveira**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília

2012

## **Agradecimentos:**

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas.

Toda lista de agradecimentos eventualmente peca pela ausência de uma ou outra pessoa que teve papel, ainda que pequeno, na conclusão de um trabalho como este. Ainda assim, arrisco-me a relacionar os nomes de alguns que participaram dessa jornada comigo.

Às mulheres da minha vida: minha esposa Samara, pela paciência e por todo o cuidado a mim dispensado, e minha mãe Maria Helena, pelo exemplo de caráter e pela formação que me permitiu ter, com os sacrifícios que só ela sabe quais foram.

Ao meu pai, Francisco, pelo orgulho demonstrado e a colaboração de sempre e aos meus irmãos e cunhadas, por sempre estarmos juntos em todas as horas.

À minha orientadora, a Prof. Sílvia Dias, pela orientação segura e pela paciência com meus erros e dificuldades.

À Grace e à Nayara pela colaboração no trabalho desenvolvido no Labcat e ao Daniel pelas informações repassadas.

Aos meus familiares em geral por todo incentivo e comemoração das grandes conquistas.

Aos meus amigos do CPT/ANP e de Minas Gerais, minha terra, que sempre apoiam e fazem parte da minha vida hoje e sempre.

## Resumo:

Diante do contexto do esgotamento dos combustíveis fósseis, o biodiesel se insere na matriz energética brasileira como um substituto energético ao óleo diesel. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a autarquia federal responsável pela regulação do mercado. Na atualidade, a produção do biodiesel por transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcool de baixo peso molecular é o método mais utilizado nas usinas brasileiras. A catálise alcalina homogênea é, comumente, usada, pois exige baixas pressão e temperatura e a taxa de conversão é elevada. Porém esses catalisadores não são recuperados, exigem neutralização posterior e grande quantidade de água de lavagem. O objetivo principal deste trabalho foi justamente estudar o biodiesel produzido com catalisadores ambientalmente mais corretos, que pudessem ser reutilizados e sem a necessidade de uma etapa de neutralização. Para isso, foram preparados catalisadores que possuem estudos prévios quanto à aplicação na reação de transesterificação. São eles o *tris*-dodecilsulfato de cério(III) ( $\text{Ce}(\text{DS})_3$ ), a zeólita Y ultraestável na sua forma protônica impregnada com cério (Ce/HUSY) e o óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio (KF/MgO). A partir deles, biocombustíveis foram produzidos por via etílica em até 3 ciclos de reação para cada catalisador e foram analisados conforme os parâmetros definidos pela ANP. Os resultados para o biodiesel produzido com  $\text{Ce}(\text{DS})_3$  apontaram elevado teor de ésteres (92,8%) e maior efetividade na via etílica em relação a metílica. Quanto ao catalisador Ce/HUSY, o processo de produção de biodiesel resultou em baixo rendimento, embora a recuperação do catalisador tenha sido muito eficiente. Entre os três catalisadores estudados, o KF/MgO apresentou os melhores rendimentos. O ciclos 1, 2 e 3 obtiveram 99,8%, 95,5% e 98,6% em teor de ésteres, respectivamente. Estudos complementares de estabilidade à oxidação mostraram a necessidade de adição de 3000 mg/kg e 20.000 mg/kg para o biodiesel produzido com catalisador KF/MgO e  $\text{Ce}(\text{DS})_3$ , respectivamente. Já estudos de secagem, apontaram a sílica gel como a substância mais rápida para adequação dos biodiesel produzidos à especificação máxima de 380 mg/kg de água dissolvida.

**Abstract:**

Given the context of depletion of fossil fuels, biodiesel is part of the Brazilian energy matrix as an energy substitute for diesel. The National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) is the federal agency responsible for regulating the market. Currently, the production of biodiesel by transesterification of triglycerides of fats and oils with low molecular weight alcohol is the most widely used method in Brazilian plants. The alkaline homogeneous catalysis is commonly used because it requires low pressure and temperature and the conversion rate is high. However these catalysts are not recovered, require neutralization and subsequent large amount of washing water. The main objective of this work was to study the biodiesel produced with catalysts more environmentally correct, that could be reused and without the need for a neutralization step. For this purpose, catalysts which have been prepared earlier studies as to the application in the transesterification reaction. They are the tris-dodecyl cerium (III) ( $\text{Ce}(\text{DS})_3$ ), zeolite Y in its protonic ultraestável impregnated with cerium ( $\text{Ce}/\text{HUSY}$ ) and magnesium oxide impregnated with potassium fluoride ( $\text{KF}/\text{MgO}$ ). From them, biofuels have been produced by ethylic up to 3 cycles for each catalyst and reaction were analyzed according to the parameters defined by ANP. The results for the biodiesel produced with  $\text{Ce}(\text{DS})_3$  showed high ester content (92.8%) and towards greater effectiveness compared to ethyl methyl pathway. As to the catalyst  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  the biodiesel production process resulted in low yields, although the recovery of the catalyst was very efficient. Among the three catalysts studied, the  $\text{KF}/\text{MgO}$  showed better yields. The cycles 1, 2 and 3 had 99.8%, 95.5% and 98.6% in ester content, respectively. Additional studies of oxidation stability showed the need for addition of 3,000 mg/kg and 20,000 mg/kg for biodiesel produced with catalyst  $\text{KF}/\text{MgO}$  and  $\text{Ce}(\text{DS})_3$  respectively. Already drying studies, indicate a silica gel like substance for faster adaptation of biodiesel produced to specification maximum of 380 mg / kg of dissolved water.

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

DS – dodecilsulfato.

Ce(DS)<sub>3</sub> – *tris*-dodecilsulfato de cério(III).

HUSY – zeólita faujasita Y ultraestável em sua forma protônica.

Ce/HUSY - zeólita faujasita Y ultraestável em sua forma protônica impregnada com cério.

KF/MgO – óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio.

TBHQ – *terc*-butil-hidroxiquinona.

NIST – National Institute of Standards and Technology.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural.

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética.

OCDE – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

RANP – Resolução ANP.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

ISO – International Organization for Standardization.

CEN – Comité Européen de Normalization.

GCHT – cromatografia gasosa em altas temperaturas.

# Índice

<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	- 1 -
1.1. Definição de Biodiesel .....	- 2 -
1.2. Contexto e Justificativas .....	- 2 -
1.3. Produção do biodiesel .....	- 4 -
1.4. A catálise no processo de transesterificação .....	- 5 -
1.4.1. Catalisador tris-dodecilsulfato de cério(III).....	- 7 -
1.4.2. Catalisador zeólita Ce/HUSY .....	- 9 -
1.4.3. Catalisador KF/MgO .....	- 10 -
1.5. Especificações do biodiesel e metodologias de análise. ....	- 12 -
1.5.1. Métodos Analíticos .....	- 12 -
1.5.2. Métodos para determinação de contaminantes provenientes da matéria prima.....	- 13 -
1.5.3. Métodos para avaliação do processo produtivo .....	- 15 -
1.5.4. Métodos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares... .....	- 20 -
1.5.5. Métodos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.....	- 23 -
1.6. Objetivos .....	- 26 -
<b>Capítulo 2: Produção e Caracterização de Biodiesel com catalisador <i>Tris-</i> <i>Dodecilsulfato de Cério(III)</i> .....</b>	<b>- 27 -</b>
2.1. Experimental.....	- 28 -
2.1.1. Materiais .....	- 28 -
2.1.2. Preparação do catalisador .....	- 28 -
2.1.4. Ensaio Catalítico .....	- 29 -
2.1.4. Purificação do produto.....	- 29 -
2.2. Análises do Biodiesel .....	- 29 -
2.3. Resultados e Discussões .....	- 30 -
2.4. Estudos complementares .....	- 39 -
2.4.1. Reação por via metílica .....	- 39 -
2.4.2. Adição de antioxidante TBHQ .....	- 42 -



<b>Capítulo 3: Produção e Caracterização de Biodiesel catalisada por zeólita Ce/HUSY</b> .....	- 44 -
3.1. Experimental.....	- 45 -
3.1.1. Materiais.....	- 45 -
3.1.2. Preparação do catalisador.....	- 45 -
3.1.3. Ensaio Catalítico.....	- 46 -
3.1.4. Purificação do produto.....	- 46 -
3.2. Análises do Biodiesel.....	- 46 -
3.3. Resultados e Discussões.....	- 47 -
<b>Capítulo 4: Produção e Caracterização de Biodiesel com catalisador KF/MgO</b> .....	- 53 -
4.1. Experimental.....	- 54 -
4.1.1. Materiais.....	- 54 -
4.1.2. Preparação do catalisador.....	- 54 -
4.1.3. Ensaio Catalítico.....	- 55 -
4.1.4. Purificação do produto.....	- 55 -
4.1.5. Recuperação do Catalisador.....	- 55 -
4.2. Análises do Biodiesel.....	- 55 -
4.3. Resultados e Discussões.....	- 56 -
4.4. Estudos complementares.....	- 65 -
4.4.1. Curva termogravimétrica do óxido de magnésio e do fluoreto de potássio ..	- 65 -
4.4.2. Adição de antioxidante TBHQ.....	- 67 -
4.4.3. Secagem do biodiesel.....	- 69 -
<b>Capítulo 5: Relação entre a massa específica e o teor de ésteres</b> .....	- 72 -
<b>Capítulo 6: Conclusões</b> .....	- 75 -
<b>Referências</b> .....	- 78 -
<b>Anexo 1: Os limites de aceitação para cada análise efetuada</b> .....	- 87 -
<b>Anexo 2: Trabalhos publicados</b> .....	- 90 -

## Lista de Figuras

- Figura 1:** Reação de transesterificação. .... - 4 -
- Figura 2:** Representação de uma micela esférica envolvendo um substrato apolar e uma micela esférica formada apenas pelas afinidades dos seus grupos constituintes. .... - 8 -
- Figura 3:** Estrutura porosa da faujasita Y. .... - 10 -
- Figura 4:** Estrutura cristalina do óxido de magnésio, onde os átomos de magnésio e oxigênio são identificadas por esferas sólidas pequenas e grandes, repectivamente..... - 11 -
- Figura 5:** Esquema de funcionamento de equipamento para determinação do ponto de fulgor. .... - 17 -
- Figura 6:** Fórmulas estruturais do Nodcanoato de Metila (a) e do Estearato de Metila(b) ..... - 18 -
- Figura 7:** Fórmulas estruturais da Tricaprina (a) e do 1,2,4-Butanotriol (b)..... - 19 -
- Figura 8:** Representações gráficas das técnicas para medição da massa específica pelo método do densímetro manual (a) e pelo método do tubo em U (b) ..... - 21 -
- Figura 9:** Esquema da análise de estabilidade à oxidação a 110 °C. .... - 24 -
- Figura 10:** Cromatogramas obtidos para (1) amostra de biodiesel padrão do NIST e (2) biodiesel produzido com 2 horas de reação com catalisador  $Ce(DS)_3$ . .... - 31 -
- Figura 11:** Síntese das reações envolvidas no processo de transesterificação ..... - 33 -
- Figura 12:** Cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol livre e total para amostra padrão NIST (1) e produtos obtidos com 4 horas(2), 6 horas (3) e 8 horas de reação (4) com catalisador  $Ce(DS)_3$ ..... - 34 -
- Figura 13:** Cromatograma do ensaio de teor total de ésteres onde toda a área dos picos mostrados é somada para cálculo na equação da curva analítica..... - 39 -

<b>Figura 14:</b> Cromatogramas obtidos na análise de glicerol livre e total (mono, di e tri) para o biodiesel etílico (1) e o biodiesel metílico (2) produzidos, empregando <i>tris</i> -dodecilsulfato de cério(III) como catalisador e tempo de reação de 6 h.....	- 40 -
<b>Figura 15:</b> Curvas obtidas nos ensaios de estabilidade à oxidação para o biodiesel etílico obtido em 6h de reação, cujo período total de indução é determinado no ponto de inflexão das mesmas.....	- 42 -
<b>Figura 16:</b> Cromatogramas obtidos para as amostras de biodiesel produzidas com Ce/HUSY em (1) 7 horas e (2) 12 horas.....	- 47 -
<b>Figura 17:</b> Cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol livre e total para amostra padrão NIST (1) e produtos do Ciclo 1 (2), Ciclo 2 (3) e Ciclo 3 (4) do processo de transesterificação do óleo de soja em rota etílica com catalisador Ce/HUSY e tempo de reação de 24 h.....	- 51 -
<b>Figura 18:</b> Cromatogramas dos produtos obtidos na transesterificação do óleo de soja com rota etílica e catalisador com as seguintes proporções (1) 50% MgO : 50% KF e (2) 75% MgO : 25% KF. ....	- 57 -
<b>Figura 19:</b> Cromatogramas obtidos para amostra padrão NIST (1) e para os produtos dos Ciclo 1 (2), Ciclo 2 (3) e Ciclo 3 (4) do processo de transesterificação do óleo de soja em rota etílica com catalisador KF/MgO para ensaio de glicerol livre e total. .	- 63 -
<b>Figura 20:</b> Cromatogramas dos ésteres obtidos para os biodiesels do (1) Ciclo 1, (2) Ciclo 2 e (3) Ciclo 3 com catalisador KF/MgO onde toda a área dos picos representados é somada para o cálculo do teor total de ésteres. ....	- 64 -
<b>Figura 21:</b> Curva TG obtida para o óxido de magnésio.....	- 66 -
<b>Figura 22:</b> Curva TG obtida para o fluoreto de potássio. ....	- 66 -
<b>Figura 23:</b> Curvas obtidas nos ensaios de estabilidade à oxidação para o biodiesel produzido no ciclo 1 com catalisador KF/MgO enriquecido com diferentes adituações de antioxidantes.....	- 68 -
<b>Figura 24:</b> Curvas obtidas na titulação de amostras de biodiesel secadas com peneira molecular 3 Å por 0, 12, 24 e 36 horas.....	- 69 -
<b>Figura 25:</b> Curvas obtidas na titulação de amostras de biodiesel secadas com sílica gel por 0, 1, 3 e 12 horas. ....	- 70 -

**Figura 26:** Curva do teor total de ésteres em função da massa específica analisada nas transesterificações etílicas do óleo de soja com os catalisadores  $\text{Ce}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Ce}/\text{HUSY}$  e  $\text{KF}/\text{MgO}$ . ..... - 73 -

## Lista de Tabelas

- Tabela 1:** Especificações para o biodiesel relacionadas a metodos que determinam contaminantes provenientes da matéria- prima..... - 13 -
- Tabela 2:** Metodologias para a determinação de contaminantes provenientes da matéria-prima..... - 15 -
- Tabela 3:** Especificações para o biodiesel relacionadas a metodos que avaliam seu o processo produtivo. .... - 16 -
- Tabela 4:** Metodologias para avaliação do processo produtivo do biodiesel. .... - 20 -
- Tabela 5:** Especificações para o biodiesel relacionadas a metodos que avaliam propriedades inerentes às suas estruturas moleculares..... - 21 -
- Tabela 6:** Metodologias para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares. .... - 23 -
- Tabela 7:** Especificações para o biodiesel relacionadas ao monitoramento da sua qualidade durante o processo de estocagem. .... - 23 -
- Tabela 8:** Metodologias para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem. .... - 25 -
- Tabela 9:** Resultados obtidos nos produtos das reações com catalisador  $Ce(DS)_3$ - 35 -
- Tabela 10:** Resultados obtidos para o biodiesel metílico em comparação ao biodiesel etílico nas análises de cromatografia gasosa empregando o *tris*-dodecilsulfato de cério(III) como catalisador e tempo de reação de 6 h. .... - 41 -
- Tabela 11:** Resultados obtidos para as análises de otimização do processo de transesterificação do óleo de soja via etílico com catalisador Ce/HUSY ..... - 48 -
- Tabela 12:** Resultados obtidos para os produtos dos ciclos do catalisador Ce/HUSY com tempo de reação de 24 h..... - 49 -
- Tabela 13:** Resultados dos produtos obtidos na transesterificação do óleo de soja com rota etílica e diferentes misturas de MgO e KF como catalisador..... - 58 -
- Tabela 14:** Resultados obtidos para os produtos dos ciclos do catalisador KF/MgO com sua mistura em partes iguais..... - 59 -

**Tabela 15:** Valores em mg de água/kg de biodiesel encontrados nas titulações. .. - 70 -

**Tabela 16:** Limites de aceitação para as análises efetuadas. .... - 89 -

*Capítulo*

**1**

# ***Introdução***

## **1.1. Definição de Biodiesel**

O programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB), que teve início com a Lei nº 11.097 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.<sup>1</sup>

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), autarquia federal responsável pela regulamentação do biodiesel, em sua Resolução nº 14 de 2012, o definiu, com maior rigor técnico, como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido por transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da mesma resolução.<sup>2,3</sup>

## **1.2. Contexto e Justificativas**

Desde os primórdios de sua existência, o ser humano busca na natureza não apenas o necessário a sua subsistência, mas também recursos que permitam melhorar progressivamente suas condições de vida. Além das matérias-primas, a disponibilidade de energia, que possibilite a transformação dos recursos naturais em bens necessários (e até supérfluos), tornou-se fundamental. Com a evolução da humanidade, o consumo de energia cresceu sistematicamente, acelerando-se de forma tão expressiva nas últimas décadas que a quantidade de energia utilizada pelo homem, apenas no século XX, superou a soma de todos os séculos anteriores.<sup>4</sup>

A partir das descobertas e do uso da energia elétrica na segunda metade do século XIX, o consumo de energia passou a ser dividido em duas categorias: combustíveis e eletricidade. A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Em 1850, a



biomassa representava 85% do consumo de energia mundial, hoje, a fração de biomassa usada em diferentes partes do mundo varia muito, desde 2% nos países da OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), como os Estados Unidos e o Canadá, por exemplo, e até 60% em certas regiões da África.<sup>5</sup> Na matriz energética mundial da atualidade, o uso do petróleo e seus derivados é predominante (cerca de 34% do total), sendo utilizados, principalmente, nos setores de transporte e industrial, com menor contribuição para a geração de eletricidade. Nas condições ambientais, a maior parte dos derivados combustíveis são líquidos e suas aplicações em veículos automotivos são bastante usuais.<sup>6</sup>

Nesse contexto, cresce cada vez mais a importância das fontes renováveis de energia. Além de terem impacto ambiental consideravelmente menor que a geração com combustíveis fósseis, essas fontes contribuem com a questão da segurança energética dos países que necessitam importar petróleo.<sup>7</sup>

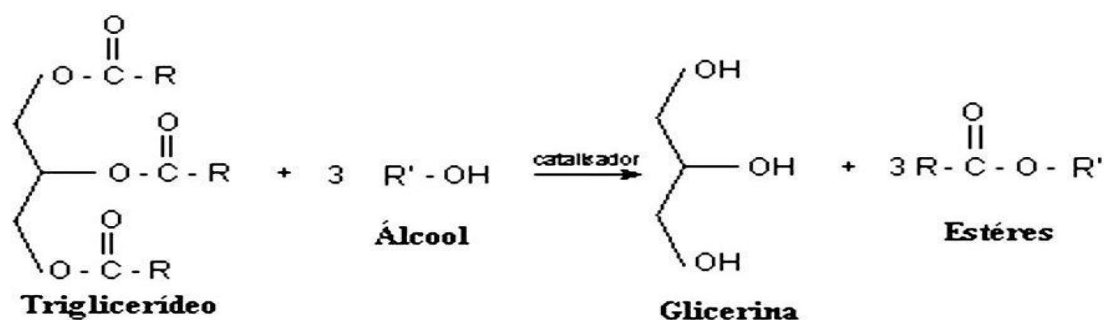
O biodiesel se insere neste cenário como um substituto energético ao óleo diesel. A inclusão do biodiesel tem atraído considerável atenção pelo fato de que se trata de um combustível biodegradável, renovável, não tóxico e que contribui para suprir a crescente demanda energética brasileira, diminuindo assim a dependência da importação do óleo diesel. Esse combustível renovável atrai grandes expectativas e dúvidas, mas sua inserção na matriz energética brasileira vem mostrando resultados positivos e promissores, embora o lançamento do programa governamental que o tornou realidade seja recente.<sup>8,9</sup>

O programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB) teve início com a Lei nº 11.097 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Previa-se na mesma, a adição do biodiesel no óleo diesel comercializado em todo país, em um percentual mínimo de 2% três anos após a publicação da mesma e de 5% oito anos depois da lei.<sup>10</sup> Porém a Resolução Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 06 de setembro de 2009, antecipou a adição obrigatória de 5% em volume de biodiesel ao óleo diesel a partir de 1º de janeiro de 2010.

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira possui vantagens, além das ecológicas, que devem ser consideradas. O país possui uma ampla diversidade de fontes potenciais de oleaginosas, dada a ampla diversidade de nosso ecossistema, em comparação com a outros países. Além disso, a redução da dependência da importação do óleo diesel e a geração de emprego e renda em áreas que não podem explorar o petróleo devem ser consideradas.<sup>11</sup>

### 1.3. Produção do Biodiesel

O principal método de produção do biodiesel consta da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcool de baixo peso molecular, resultando em alquilésteres. O glicerol (ou glicerina) também é obtido como subproduto conforme Figura 1.



**Figura 1:** Reação de transesterificação.<sup>2</sup>

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam a matéria-prima oleosa de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Dentre as principais matérias-primas, incluem-se os óleos de soja, palma, algodão, milho, amendoim e canola e a gordura animal (sebo bovino).<sup>12</sup> Além destes, óleos extraídos de algas vêm, também, sendo estudados como alternativa para a produção de biodiesel.

O álcool com maior utilização em escala comercial no Brasil na reação de transesterificação é o metanol devido a sua facilidade de dissolução dos catalisadores básicos homogêneos e maior reatividade com triacilglicerídeos, resultando em menor necessidade de aquecimento e/ou menor tempo de reação. O etanol possui algumas vantagens, a se destacar a sua considerável menor toxicidade, a produção consolidada do mesmo no país, o fato de se tratar de um combustível renovável e, ainda, produzir um biodiesel com maior número de cetano e lubricidade.<sup>13,14</sup>

A transesterificação de óleos e gorduras resulta na formação de glicerol como um subproduto. O glicerol livre formado deve ser removido da mistura de ésteres, uma vez que o mesmo pode causar danos ao motor.<sup>15</sup>

#### **1.4. A catálise no processo de transesterificação**

Em princípios gerais, os catalisadores são classificados como “homogêneos” se estiverem presentes na mesma fase que os reagentes; normalmente isso significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura de reação líquida. Os catalisadores são “heterogêneos” se estiverem presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes.<sup>16</sup>

A catálise alcalina homogênea, normalmente feita com NaOH e KOH, é mais comumente empregada pela indústria nas reações de transesterificação. Isto se deve, principalmente, ao fato de ser rápida, possuir baixo custo e rendimento satisfatório. A reação é realizada sob baixa pressão e temperatura e a taxa de conversão é elevada. Porém, em reações com esse tipo de catálise são necessários baixos teores de ácidos graxos livres para que não haja a formação de subprodutos indesejados como sabão, que aumenta a viscosidade final do produto e dificulta a separação da glicerina.<sup>17</sup>

Muitos dos esforços no planejamento de processos livres de resíduos envolvem o uso de catalisadores no estado sólido, que, em muitos casos, podem ser selecionados de maneira que o rendimento do produto comercial seja maximizado e que aquele do subproduto indesejado seja minimizado. Muitos desses catalisadores são ácidos, propriedade que elimina a

necessidade, em muitos processos, de grandes volumes de ácidos minerais fortes.<sup>18</sup>

A catálise ácida é uma estratégia interessante para matérias-primas lipídicas com elevados teores de ácidos graxos como, por exemplo, o óleo de cozinha e tais produções podem reduzir custos. A desvantagem atual está na cinética da reação que é lenta e necessita de elevadas temperaturas e/ou maior excesso de álcool.<sup>19</sup>

O desenvolvimento de novos materiais ativos tanto na transesterificação como na esterificação são, por isso, de grande importância e diversos catalisadores tem sido reportados na literatura para a produção de biodiesel: zeólitas, resinas aniônicas, sólidos básicos, materiais mesoporosos, catalisadores suportados, catalisadores surfactantes ácidos de Lewis, entre outros.<sup>20</sup>

Durante as últimas décadas, existe uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em heterogêneos em função da facilidade operacional – maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos, maior seletividade. Os catalisadores sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido a maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto para as reações catalisadas em meio líquido os catalisadores se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento. Existem ainda, estudos de fabricação contínua de biodiesel com catalisadores heterogêneos que estão sendo desenvolvidos visando uma produção livre de água, de fluxo de resíduos e de posterior neutralização do catalisador.<sup>17,18,21,22</sup>

O *tris*-dodecilsulfato de cério(III), zeólita Y ultraestável na sua forma protônica impregnada com cério e o óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio são alguns dos catalisadores que vêm sendo objetos de estudos nas reações de transesterificação e foram, neste trabalho, utilizados para a produção de biodiesel.

#### 1.4.1. Catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério(III)

Compostos de cério são vastamente utilizados em diversas reações e têm sido reportados como materiais ativos para reações de esterificação.

O cério é o elemento químico de número atômico 58 e um dos 15 elementos classificados como lantanídeos, que juntamente com Sc e Y formam a família das Terras Raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, a maior entre os lantanídeos. Possui configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^15d^1s^2$ , é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas devido ao baixo potencial de ionização ( $3,49 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para a remoção dos 3 primeiros elétrons. Seu estado de oxidação mais estável é o  $\text{Ce}^{3+}$ , sendo facilmente oxidado a  $\text{Ce}^{4+}$ . Seus sais são pouco hidrolisáveis, são precursores para outros compostos do metal e suas soluções aquosas são fortemente ácidas, principalmente no estado tetravalente.<sup>23,24</sup>

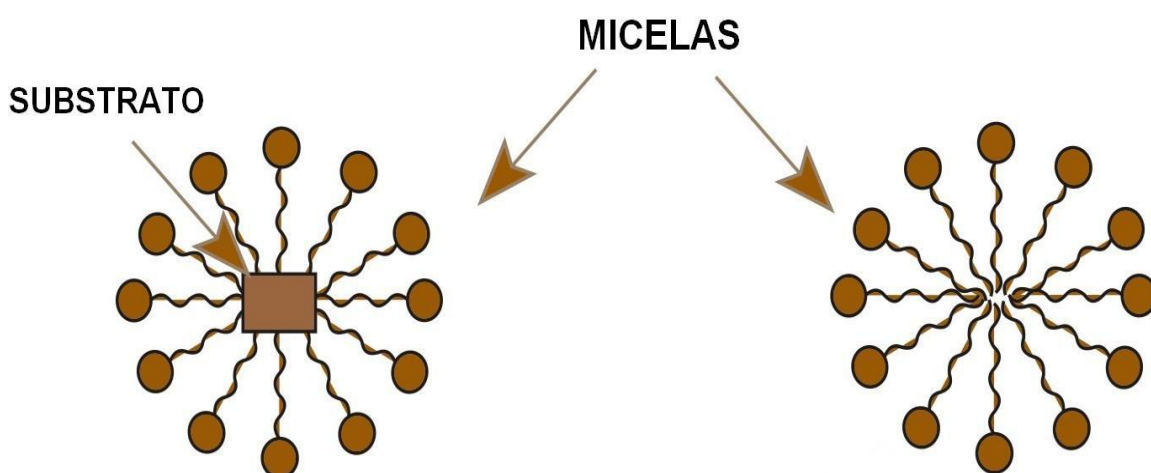
Os compostos de cério têm enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas devido, principalmente, a algumas de suas propriedades, tais como a faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre.<sup>24</sup>

O catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério(III) é obtido a partir da reação do dodecilsulfato de sódio (ou lauril sulfato de sódio) com um sal de cério (no caso, o cloreto de cério).<sup>17</sup>

O laurilsulfato de sódio é uma molécula anfipática, onde uma parte é solúvel em água e a outra não. O grupo sulfato confere à molécula, a classificação de surfactante aniônico. Surfactantes são compostos que favorecem a formação de interfaces em misturas heterogêneas. O lauril sulfato de sódio é, portanto, um excelente detergente e espumante de baixo custo.<sup>25</sup>

A ação surfactante do lauril sulfato de sódio se deve às propriedades elétricas e à forma da molécula. O grupo aniônico sulfato possui carga negativa e tem grande afinidade pela água, um solvente polar. O grupo alquila linear de doze carbonos é praticamente apolar, portanto, tem pouca afinidade

pela água e grande afinidade por compostos hidrofóbicos. Por conseguinte, as moléculas de lauril sulfato de sódio recobrem partículas apolares organizando-se de tal forma que os grupos alquila, apolares, permanecem em contato com as superfícies hidrofóbicas das partículas, e os grupos sulfatos, iônicos, permanecem em contato com a fase aquosa, formando as chamadas micelas (Figura 2). A superfície das partículas torna-se, então, eletricamente carregada. Isso facilita a limpeza de três formas: impede a aderência na superfície a ser limpa, dificulta a recompactação das partículas de sujeira e facilita a interação das partículas de sujeira com a água.<sup>25</sup>



**Figura 2:** Representação de uma micela esférica envolvendo um substrato apolar e uma micela esférica formada apenas pelas afinidades dos seus grupos constituintes.<sup>26</sup>

Diversos surfactantes vêm sendo estudados como potenciais catalisadores em reações diversas como esterificação e eterificação desidratada<sup>27</sup>, síntese de medicamentos<sup>28,29</sup>, dessulfuração de combustíveis<sup>30</sup>, entre outras. A maior parte destes trabalhos argumentam que nestas reações os surfactantes formam micelas cujo interior é hidrofóbico o suficiente para expulsar moléculas de água indesejadas, que existam ou possam ser geradas na reação, evitando a queda do rendimento das mesmas. Assim, conseguem maior seletividade e especificidade nas reações desejadas.<sup>27,31,32</sup>

#### 1.4.2. Catalisador zeólita Ce/HUSY:

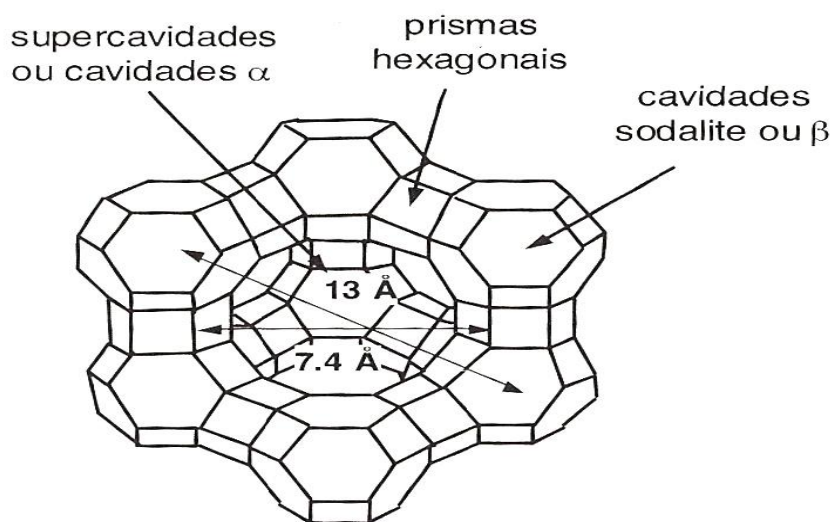
Uma grande classe de catalisadores, os aluminossilicatos, está dentre os poucos materiais catalíticos que combinam excelente atividade em reações ácidas catalisadas com uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica. Na família dos aluminossilicatos, as estruturas cristalinas microporosas tridimensionais (zeólitas) são significativamente mais ativas que as estruturas bidimensionais (argilas) ou amorfas (sílica-alumina) em função de suas cavidades e maior área superficial.<sup>33</sup>

Zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P...$ ) unidos entre si através de átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos  $T/1000 \text{ \AA}^3$ . A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço cristalino e o meio que o rodeia. As zeólitas apresentam a seguinte fórmula geral:  $M_xD_yT_z(Al_{x+2y+3z}Si_{n-x-2y-3z}O_{2n})m \cdot H_2O$ , onde: M, D e T: cátions mono-, di-, ou tri-valentes e m corresponde ao número de moléculas de água. Os sistemas de canais dessas peneiras moleculares produzem sólidos com área superficial e volume muito grandes, que são capazes de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos. Este fato combinado com a possibilidade de gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades das zeólitas produz um catalisador singular.<sup>33,34</sup>

A zeólita faujasita conhecida comercialmente como Y, possui estrutura porosa com supercavidades de 13 Å de diâmetro, ligadas a quatro outras supercavidades por janelas circulares de 7,4 Å de diâmetro (Figura 3). Essas supercavidades são acessíveis a numerosas moléculas orgânicas. A superfície externa das cristalites de zeólitas é desprezível em relação à superfície dos poros (< 2%), o que faz com que a grande maioria das reações se efetue sobre

os centros ácidos das grandes aberturas, que podem ser consideradas como verdadeiros nanoreatores.<sup>35,36</sup>

A faujasita Y ultraestável na sua forma protônica impregnada com cério vem sendo alvo de estudos na catálise da reação de transesterificação. Este catalisador é obtido por impregnação em fase líquida de nitrato de cério à zeólita Y ultraestabilizada na forma protônica (HUSY).<sup>37</sup>

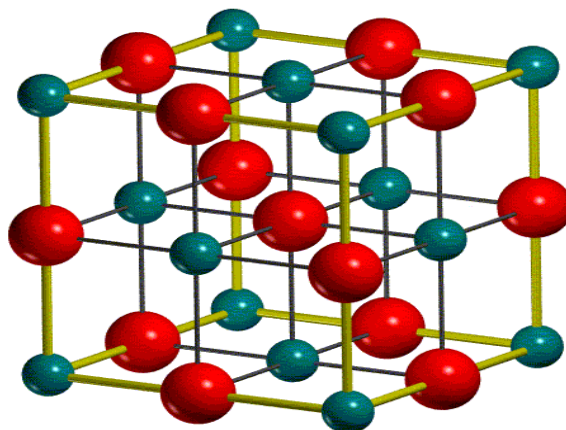


**Figura 3:** Estrutura porosa da faujasita Y.<sup>37</sup>

#### 1.4.3. Catalisador KF/MgO<sup>38</sup>:

Os compostos de magnésio são acentuadamente iônicos, com algum caráter covalente. O óxido de magnésio, MgO, é obtido principalmente no aquecimento do hidróxido ou carbonato. Possui baixa solubilidade em água e uma de suas propriedades marcantes é que ele é “refratário” (capaz de resistir a altas temperaturas). É, também, bom condutor de calor e mau condutor de eletricidade. Sua estrutura cristalina é mostrada na Figura 4.<sup>39</sup>





**Figura 4:** Estrutura cristalina do óxido de magnésio, onde os átomos de magnésio e oxigênio são identificadas por esferas sólidas pequenas e grandes, respectivamente.<sup>40</sup>

O óxido de magnésio vem sendo alvo de estudos como catalisador na reação de transesterificação, os quais afirmam que reações realizadas a 200 °C, promovem bons rendimentos.<sup>41</sup> Outros estudos porém, apontam que o uso do fluoreto de potássio como promotor junto ao mesmo, fornece resultados ainda superiores, mesmo a baixas temperaturas. Existem ainda outros trabalhos que confirmam e generalizam o fato de que a presença de metais alcalinos aumentam a força dos sítios básicos do óxido e, com isso, aumentam a velocidade da reação.<sup>42, 43, 44, 45</sup>

Ainda complementando as informações sobre a catálise heterogênea com óxidos de metais alcalinos terrosos, Hattori e colaboradores afirmam, em seu trabalho, que para a maioria dos materiais básicos sólidos, as atividades catalíticas aparecem na remoção de água e dióxido de carbono das suas superfícies. A natureza dos sítios básicos da superfície varia com a gravidade das condições de pré-tratamento. Além da remoção de água e dióxido de carbono, o rearranjo de átomos de superfície ocorre durante esse pré-tratamento, o que muda a natureza e o número de sítios com o aumento da temperatura. Portanto, um ótimo pré-tratamento é um fator de grande importância e varia conforme o tipo de reação.<sup>46</sup>

## **1.5. Especificações do biodiesel e metodologias de análise.**

As especificações do biodiesel estão voltadas para as características físico-químicas e aplicação final do mesmo, independente da sua origem. Assim, qualquer uma das rotas de transesterificação ou qualquer óleo utilizado como matéria-prima deverá levar a um biocombustível que atenda aos mesmos parâmetros. No Brasil, as principais matérias primas empregadas em escala comercial são os óleos de soja, algodão, palma e girassol e a gordura animal (sebo).<sup>9</sup>

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a autarquia federal responsável por estabelecer as especificações do biodiesel, sendo estas constantes da Resolução nº 14 de 2012 (RANP 07/08) que estabeleceu o Regulamento Técnico ANP nº 04 de 2012 contendo os parâmetros de qualidade que o biodiesel comercializado no país deverá atender e as normas nacionais e internacionais das técnicas aceitas para a verificação de cada parâmetro.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a American Society for Testing and Materials (ASTM), a Internacional Organization for Standardization (ISO) e o Comité Européen de Normalization (CEN) são as instituições responsáveis pelas normas aceitas para a avaliação da qualidade do biodiesel no Brasil.

### **1.5.1. Métodos Analíticos**

A composição de um biodiesel afeta suas propriedades, ou seja, suas diferentes matérias primas podem resultar em diferentes composições de ésteres, conforme o óleo base utilizado. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar em relação à massa molecular, na quantidade e posição das insaturações e até mesmo na presença de grupamentos na cadeia. Assim, diante de todas as possibilidades de matérias primas brasileiras, o biodiesel brasileiro pode apresentar características diferentes, mas necessariamente deverá atender as especificações da ANP.<sup>1</sup>

Uma vez que os parâmetros para a avaliação da qualidade do biodiesel foram definidos, os mesmos foram classificados em quatro grupos de acordo com Lôbo e colaboradores<sup>47</sup> conforme as informações que podem prover e para facilitar o entendimento de cada um. Todos terão uma breve descrição quanto à especificação da RANP 14/12, aos objetivos da análise e aos seus procedimentos operacionais nos próximos itens desta introdução. Os quatro grupos de parâmetros foram assim definidos:

- Métodos analíticos para a determinação de contaminantes provenientes da matéria prima;
- Métodos analíticos para avaliação do processo produtivo;
- Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares;
- Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.<sup>47</sup>

### 1.5.2. Métodos para determinação de contaminantes provenientes da matéria prima

A Tabela 1 apresenta os ensaios que são utilizados, principalmente, para a determinação de contaminantes provenientes da matéria prima utilizada na produção do biodiesel e as especificações constantes na RANP 14/2012.

**Tabela 1:** Especificações para o biodiesel relacionadas a metodos que determinam contaminantes provenientes da matéria- prima.

<b>Característica</b>	<b>Limite</b>
Corrosividade ao Cobre, 3 horas a 50° C	máx. 1 unidade
Enxofre total	máx. 10 mg/kg
Fósforo	máx. 10 mg/kg
Cálcio + Magnésio	máx. 5 mg/kg

O primeiro ensaio descrito na Tabela 1 consta em polir uma lâmina de cobre e mergulhar esta no biodiesel que está em um banho-maria a 50° C. Em seguida a placa é lavada e comparada com padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais possuem valores de 1 a 5. O objetivo desse ensaio é avaliar o potencial do combustível de promover o desgaste por corrosão de peças metálicas que estão presentes em motores e tanques de armazenamento.

Para o ensaio de enxofre total, a RANP 14/2012 reconhece duas técnicas distintas para a determinação (ver Tabela 2): fluorescência no ultravioleta e espectrometria de fluorescência de raios x em comprimento de onda dispersivo. Nos dias atuais, o enxofre é um dos componentes do óleo diesel que é mais combatido, estando muito associado à poluição atmosférica e, em especial, à emissão de material particulado. Vale citar que, segundo Baird<sup>18</sup>, este tipo de poluição vem sendo relacionada ao aumento de diversos problemas de saúde da população mundial e é definido como partículas entre 0,002 µm e 100 µm de sólidos ou líquidos suspensos no ar e, em geral, invisíveis individualmente a olho nu, porém, coletivamente formam neblinas que restringem a visibilidade. No biodiesel, portanto, seu baixo teor de enxofre é mais um dos seus pontos positivos.

O teor de fósforo no biodiesel deve ser determinado através da espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. A presença de fósforo está, também, relacionada a matéria prima, pois nos óleos vegetais e na gordura animal são encontrados fosfolipídios (ou fosfatídios) que devem ser removidos na degomagem. A retirada da “goma” é realizada no óleo para remover impurezas, inclusive os fosfatídios, proteínas e colóides. Tal processo consta em lavar o óleo aquecido com água e caso não seja bem sucedido, o biodiesel produzido resultará com alta quantidade de fósforo, o que promove queimas com grande produção de material particulado.<sup>47</sup>

A determinação de cálcio e magnésio também deve ser realizada por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado ou por espectrometria de absorção atômica. Normalmente, cálcio e magnésio são oriundos da água de lavagem utilizada na degomagem do óleo bruto. A

presença dos mesmos pode indicar que houve saponificação e sais de ácidos graxos destes metais são insolúveis, podendo promover incrustações.

**Tabela 2:** Metodologias para a determinação de contaminantes provenientes da matéria-prima.

<b>Característica</b>	<b>Método(s) ABNT</b>	<b>Método(s) ASTM</b>	<b>Método(s) EN/ISO</b>
Corrosividade ao Cobre, 3 horas a 50° C	NBR 14359	D 130	EN ISO 2160
Enxofre total	NBR 15867	D 5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Fósforo	NBR 15553	D 4951	EN 14107
Cálcio + Magnésio	NBR 15553 NBR 15556	-	EN 14538

### 1.5.3. Métodos para avaliação do processo produtivo:

A Tabela 3 apresenta os ensaios que são utilizados principalmente para avaliar a eficiência do processo produtivo do biodiesel, como a conversão em ésteres e a purificação do produto.

**Tabela 3:** Especificações para o biodiesel relacionadas a métodos que avaliam seu processo produtivo.

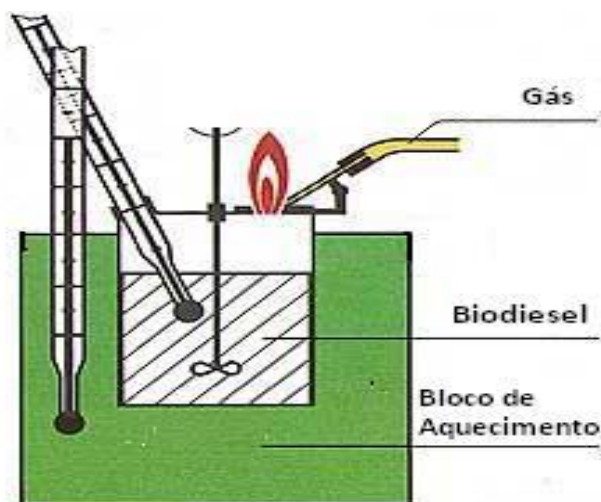
<b>Característica</b>	<b>Limite</b>
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Contaminação Total	máx. 24 mg/kg
Ponto de Fulgor	mín. 100,0° C
Teor de Éster	mín. 96,5%
Resíduo de Carbono	máx. 0,050%
Cinzas Sulfatadas	máx. 0,020%
Sódio + Potássio	máx. 5 mg/kg
Glicerol Livre	máx. 0,02%
Glicerol Total	máx. 0,25%
Monoacilglicerol	máx. 0,80%
Diacilglicerol	máx. 0,20%
Triacilglicerol	máx. 0,20%
Metanol ou Etanol	máx. 0,20%

O ensaio de aspecto é uma análise que consta de uma visualização a olho nu da amostra com a finalidade de detectar impurezas grosseiras como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação. O aspecto pode indicar grande quantidade de água no biodiesel ou até um processo de degradação da amostra durante a estocagem.

Uma análise que pode complementar o ensaio de aspecto é o ensaio de contaminação total, que se refere aos sólidos insolúveis retidos em filtração do biodiesel. A massa desses resíduos na amostra filtrada é usada no cálculo do valor do parâmetro. Trata-se também de uma contaminação grosseira não desejável e os sólidos encontrados não possuem um padrão podendo estar relacionados a desgaste de equipamentos de processo e até mesmo a sólidos resultantes de degradação do produto.

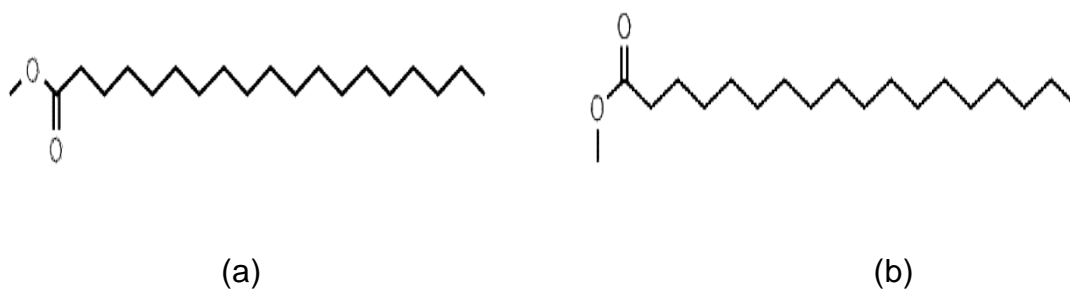
O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde os vapores de um líquido atingem uma determinada concentração que consegue formar uma atmosfera inflamável com o ar. O biodiesel possui elevado ponto de fulgor se comparado ao óleo diesel e tal propriedade confere maior segurança no transporte e uso do mesmo. Porém, a presença de álcool (que pode estar no

biodiesel como impureza resultante do processo de transesterificação) reduz sensivelmente a sua temperatura de ignição.<sup>48</sup> Por isso, a RANP 14/12 dispensa a análise de metanol ou etanol, quando a análise de ponto de fulgor apresentar valor superior a 130 °C. Vale citar ainda que a análise do biodiesel em tal parâmetro vem se mostrando problemática e sofreu revisão recentemente pela ASTM<sup>49</sup> buscando metodologia ideal para o biodiesel, pois igualar aos mesmos parâmetros do óleo diesel se mostrava deficiente (Figura 5).



**Figura 5:** Esquema de funcionamento de equipamento para determinação do ponto de fulgor.

O teor de ésteres no biodiesel deve ser realizado, segundo a resolução ANP, por cromatografia gasosa e basicamente, dois procedimentos distintos podem ser utilizados. Em comum, as duas metodologias utilizam a soma das áreas totais dos picos dos ésteres para o cálculo da massa total dos mesmos. Porém, a norma europeia utiliza como padrão interno o nonadecanoato de metila<sup>50</sup> e a norma brasileira utiliza uma curva analítica construída com estearato de metila (ou etila)<sup>51</sup> para a maioria dos tipos de biodiesel do mercado, uma das exceções é o biodiesel de mamona (Figura 6). Vale citar que, para o biodiesel de mamona, outras análises de cromatografia gasosa também apresentam diferenciações, o que ocorre devido as suas características moleculares distintas e, na atualidade, este biodiesel é muito pouco representativo no mercado brasileiro<sup>4</sup> e não é foco neste trabalho.



**Figura 6:** Fórmulas estruturais do Nodcanoato de Metila (a) e do Estearato de Metila(b).<sup>52</sup>

O resíduo de carbono compreende a avaliação da formação de depósitos nas câmaras de combustão. Impurezas resultantes de falhas no processo de formação e purificação do biodiesel contribuem para o resíduo, como ácidos graxos livres, sais de ácidos graxos (sabões) e resíduos de catalisadores. O procedimento consta na determinação do resíduo de carbono formado após evaporação e pirólise do biodiesel sob condições especificadas na norma técnica.<sup>53</sup>

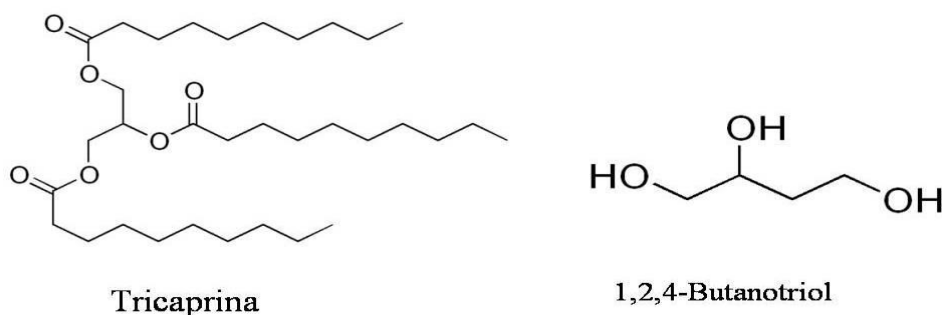
Já a análise de cinzas sulfatadas compreende a concentração de contaminantes inorgânicos, que podem ser abrasivos ao motor, principalmente sódio e potássio. No ensaio, a amostra é queimada na presença de ácido sulfúrico e as impurezas metálicas são convertidas em seus sulfatos correspondentes.

A análise da presença de sódio e potássio no biodiesel está prevista por espectrometria de absorção atômica ou por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. A presença destes metais, como já foi citado, normalmente está relacionado a resíduos de catalisadores básicos (NaOH e KOH, principalmente) que são muito utilizados nas usinas brasileiras.

O ensaio para glicerina livre e total é um importante parâmetro pois revela a eficiência do processo de conversão e de purificação do biodiesel. A glicerina é um produto da transesterificação que deve ser retirado e o ensaio de glicerol livre se refere à incompleta eliminação da mesma. Já no ensaio de glicerol total é considerada a soma da glicerina livre com os monoglicerídeos,



diglicerídeos e triglicerídeos resultantes da reação incompleta de conversão em ésteres do óleo base. As metodologias previstas na resolução contemplam a técnica de cromatografia gasosa em altas temperaturas (GCHT) e utilizam o 1,2,4-butanotriol e o triglicerídeo do ácido cáprico ou tricaprina como padrões internos. As fórmulas desses dois padrões são mostradas na Figura 7.



**Figura 7:** Fórmulas estruturais da Tricaprina (a) e do 1,2,4-Butanetriol (b).<sup>52</sup>

Por fim, o ensaio para determinação do teor de metanol e/ou etanol visa também avaliar o processo de purificação do biodiesel a respeito do álcool utilizado em seu processo de produção. Métodos por cromatografia gasosa constam nas normas técnicas que atendem a RANP 14/12 (a Tabela 4 apresenta as normas aceitas). A metodologia brasileira utiliza o terc-butanol (2-metil-2-propanol) e a metodologia européia o 2- propanol.

**Tabela 4:** Metodologias para avaliação do processo produtivo do biodiesel.

<b>Característica</b>	<b>Método(s) ABNT</b>	<b>Método(s) ASTM</b>	<b>Método(s) EN/ISO</b>
Aspecto	-	-	-
Contaminação Total	-	-	EN ISO 12662
Ponto de Fulgor	NBR 14598	D 93	EN ISO 3679
Teor de Éster	NBR 15764	-	EN 14103
Resíduo de Carbono	NBR 15586	D 4530	-
Cinzas Sulfatadas	NBR 6294	D 874	EN ISO 3987
Sódio + Potássio	NBR 15554 NBR 15555 NBR 15553 NBR 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Glicerol Livre	NBR 15341 NBR 15771	D 6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol Total	NBR 15344	D 6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	NBR 15342 NBR 15344	D 6584	EN 14105
Metanol ou Etanol	NBR 15343	-	EN 14110

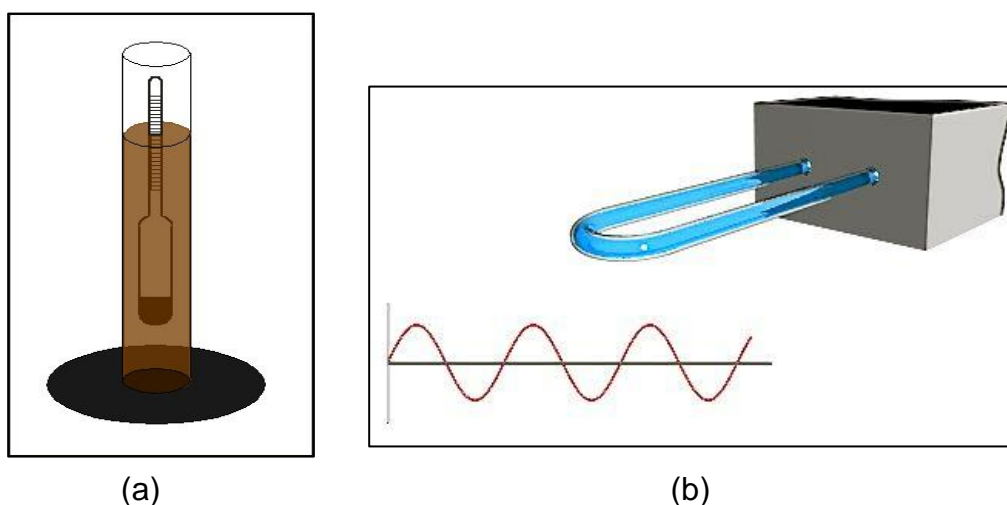
#### **1.5.4. Métodos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares.**

A Tabela 5 apresenta os ensaios que são associados às propriedades inerentes às estruturas moleculares dos ésteres obtidos na produção de biodiesel, sendo que estes estão diretamente ligados aos tipos de óleo ou gordura utilizados.

**Tabela 5:** Especificações para o biodiesel relacionadas a métodos que avaliam propriedades inerentes às suas estruturas moleculares.

Característica	Limite
Massa Específica a 20° C	850 - 900 Kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade Cinemática a 40° C	3,0 - 6,0 mm <sup>2</sup> /s
Número de Cetano	Anotar
Índice de Iodo	Anotar (g/100g)
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	Limites máximos são definidos para os estados das regiões sul, sudeste e centro-oeste e variam de 5,0 a 14,0 °C ao longo do ano.

A massa específica ou densidade absoluta de qualquer substância sempre está relacionada a estrutura da mesma e, normalmente, o aumento da massa molecular conduz ao aumento da densidade. A presença de impurezas também pode levar a alteração da densidade. As normas exigidas na resolução contemplam a análise manual com o auxílio de densímetros e termômetros e, também, análises com densímetro digital, que, por sua vez, se baseiam na lei da oscilação harmônica (as normas aceitas são mostradas na Tabela 6). Baseado nessa lei, um tubo em forma de U é preenchido com a amostra a ser analisada e é submetido a uma força eletromagnética. A medição da frequência e da vibração do tubo é, então, utilizada para o cálculo da massa específica (Figura 8).<sup>54</sup>



**Figura 8:** Representações gráficas das técnicas para medição da massa específica pelo método do densímetro manual (a) e pelo método do tubo em U (b).<sup>55</sup>

Outra propriedade também relacionada ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres é a viscosidade. O aumento do número de carbonos e do grau de saturação leva ao aumento da viscosidade. Alguns contaminantes também podem contribuir para o aumento, que não é desejável. No processo de queima do biodiesel, altas viscosidades levam a diminuição da eficiência da combustão, aumentando o depósito de resíduos no motor. O ensaio de viscosidade cinemática é determinado pela medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força da gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado.<sup>56</sup>

O número de cetano é um parâmetro que se relaciona com o retardo de ignição do combustível de modo que, quanto menor o número de cetano, maior o retardo. Um número de cetanos baixo, portanto, não é desejável; pois a queima de combustível no tempo certo será baixa, dificultando o funcionamento do motor. Para o óleo diesel, na especificação brasileira, o limite mínimo do número de cetano é 45; mas como visto na tabela acima, a RANP 14/12 não define valores para o biodiesel.

O ensaio de índice de iodo revela o grau de insaturação do biodiesel. No procedimento, a amostra é tratada com reagente de Wijs (cujo agente de reação é o cloreto de iodo – ICl) em excesso para que os halogênios se adicionem às ligações duplas existentes na cadeia carbônica. Após tempo determinado, o iodo livre (a partir da adição de iodeto de potássio) é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio e o índice de iodo é calculado em massa para cada 100g de biodiesel.

O ponto de entupimento de filtro a frio, como o próprio nome do ensaio diz, consta em resfriar o biodiesel continuamente e succionar o mesmo, em intervalos de 1 °C, através de um filtro de malha metálica até que a cristalização do combustível interrompa ou reduza fortemente a circulação da amostra no sistema de sucção. O maior grau de saturação dos ésteres que compõe um biodiesel pode levar o combustível a se congelar em temperaturas relativamente altas, sendo este, portanto, um parâmetro que pode ter forte impacto em regiões mais frias do país.

**Tabela 6:** Metodologias para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares.

<b>Característica</b>	<b>Método(s) ABNT</b>	<b>Método(s) ASTM</b>	<b>Método(s) EN/ISO</b>
Massa Específica a 20 °C	NBR 7148 NBR 14065	D1298 D 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40° C	NBR 10441	D 445	EN ISO 3104
Número de Cetano	-	D 613 D 6890	EN ISO 5165
Índice de Iodo	-	-	EN 14111
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	NBR 14747	D 6371	EN 116

#### **1.5.5. Métodos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.**

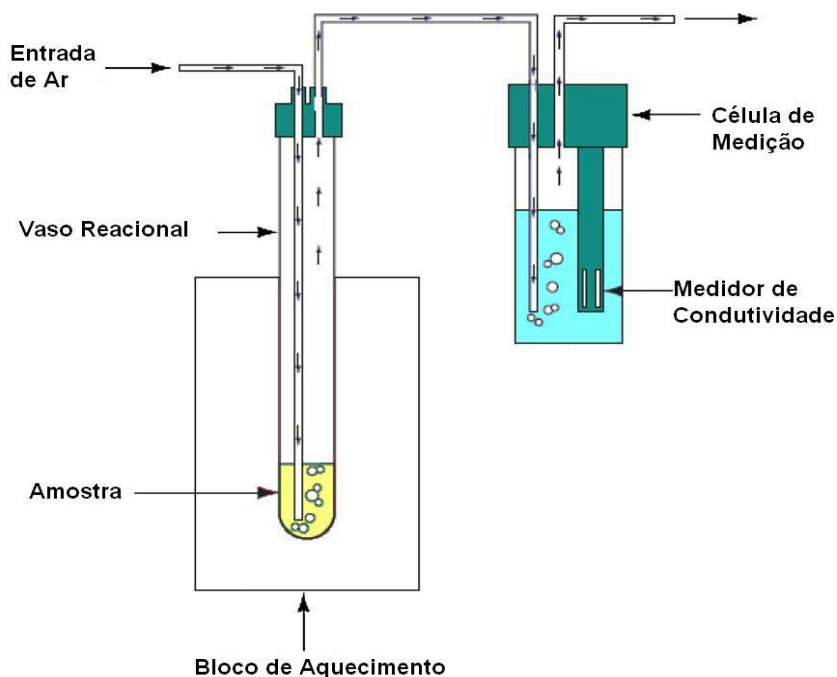
A Tabela 7 apresenta os ensaios que estão ligados diretamente às condições de qualidade da estocagem do biodiesel e, até mesmo, do transporte do produto. São parâmetros críticos, que sofrem alterações significativas com maior facilidade.

**Tabela 7:** Especificações para o biodiesel relacionadas ao monitoramento da sua qualidade durante o processo de estocagem.

<b>Característica</b>	<b>Limite</b>
Estabilidade à oxidação a 110 °C	mín. 6 horas
Teor de Água	máx. 380 mg/kg
Índice de Acidez	máx. 0,50 mgKOH/g

O ensaio de estabilidade oxidativa a 110 °C é uma análise que expõe o biodiesel a dois fatores que aceleram sua oxidação, o aumento da temperatura

e a intensa exposição ao ar e, a partir disso, mede-se o tempo que o combustível permanece estável nessas condições. No método, a oxidação é induzida pela passagem de uma corrente de ar a uma taxa de 10L/h pela amostra de biodiesel a uma temperatura constante de 110 °C. Os vapores produzidos durante o processo de oxidação, juntamente com o ar, passam para a célula de medição de condutividade contendo água deionizada (Figura 9). A análise chega ao fim quando a condutividade cresce rapidamente, apresentando um gráfico com um ponto de inflexão bastante pronunciado.<sup>57</sup> Este parâmetro está inversamente ligado ao grau de insaturação dos ésteres presentes, que por sua vez dependem da matéria prima utilizada na sua produção.<sup>58</sup> Por exemplo, o biodiesel de gordura bovina (rico em cadeias saturadas) é muito mais resistente a oxidação que um biodiesel de soja (rico em cadeias insaturadas).



**Figura 9:** Esquema da análise de estabilidade à oxidação a 110 °C.

A RANP 14/12 prevê para análise de teor de água em biodiesel, o método de Titulação Coulométrica de Karl Fischer. A amostra é adicionada a uma solução alcoólica básica contendo dióxido de enxofre e um iodeto solúvel e, através de uma eletrólise, o iodo é liberado no anodo e detectado no

eletrodo até o ponto final. Ressalta-se que a água presente no biodiesel é um dos parâmetros de maior importância, haja vista que se trata de uma substância higroscópica. Assim, na estocagem, a absorção de água presente no ar ou por qualquer outra fonte é uma grande preocupação.

O índice de acidez é obtido por titulação potenciométrica ou volumétrica com solução de KOH em 2-propanol. A acidez do biodiesel não é desejável considerando-se os problemas de corrosão que podem acarretar a alteração na acidez da amostra durante a estocagem o que pode ser um indício da presença de água na mesma. Em 2009, a ASTM publicou, inclusive, um método específico para biodiesel na revisão da sua norma aceita no Brasil, promovendo maior adequação ao novo combustível (a norma aceita é mostrada na Tabela 8).

**Tabela 8:** Metodologias para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.

<b>Característica</b>	<b>Método(s) ABNT</b>	<b>Método(s) ASTM</b>	<b>Método(s) EN/ISO</b>
Estabilidade à oxidação a 110 °C	-	-	EN 14112 EN 15751
Teor de Água	-	D 6304	EN ISO 12937
Índice de Acidez	NBR 14448	D 664	EN 14104

A Resolução ANP nº 14 de 2012 visou estabelecer critérios e metodologias para tornar o biodiesel um combustível confiável e eficiente e, com isso, garantir o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.

As classificações e descrições utilizadas para os ensaios foram estabelecidas visando um maior entendimento dos objetivos e do procedimento básico das metodologias. Todas as normas técnicas estabelecidas na resolução já possuem procedimentos intensamente trabalhados em diversos

laboratórios pelo país, apresentando sucesso em sua maioria, mas também sofrendo adaptações ao biodiesel em algumas delas. Vale ressaltar que diversas normas técnicas apresentadas na resolução foram formuladas para produtos de petróleo e são adaptadas ao biodiesel, daí o surgimento de algumas dificuldades que vão sendo corrigidas em suas revisões. Tais atualizações sempre ocorrerão, principalmente por se tratar de um combustível ainda novo e sujeito a intensas pesquisas por todo mundo buscando maior facilidade e rentabilidade na produção e parametrização de um combustível com menor impacto ambiental.

## **1.6. Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo primário a síntese de catalisadores previamente estudados e através de técnicas bem definidas: *tris*-dodecilsulfato de cério(III), faujasita Y ultraestável impregnada com cério e óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio. A partir deles, objetivou-se produzir biodiesels etílicos de óleo de soja em três ciclos com o mesmo catalisador. A partir daí, cada biocombustível produzido seria então analisado em diversos parâmetros estabelecidos na legislação nacional.

Um objetivo secundário proposto neste trabalho foi a otimização das reações na produção em maior escala (100mL), visando principalmente a identificação do tempo de reação necessário, já que outros parâmetros estavam bem definidos nos primeiros estudos dos catalisadores trabalhados.

Finalmente, a busca pelo melhoramento do produto obtido em alguns parâmetros onde o mesmo não apresentasse resultados satisfatórios (se possível fosse). Assim, diferentes processos de recuperação do catalisador, modos de lavagens dos ésteres, produção por via metílica e adição de antioxidantes ao produto final poderiam ser procedimentos adotados e estudados no presente trabalho para cada uma das produções.



***Produção e Caracterização  
de Biodiesel com catalisador  
Tris-Dodecilsulfato de  
Cério(III).***

## 2.1. Experimental

Em trabalho anterior, o *tris*-dodecilsulfato de cério(III) apresentou uma taxa de conversão, via rota etílica, de 92% após 1 h de reação, numa razão molar 1:6 (óleo:etanol), a 100 °C e 10% m/m de catalisador em relação a massa do óleo. A taxa de reação por sítio ativo TOF (*turnover frequency*) foi de 57,4 mol h<sup>-1</sup> molcat<sup>-1</sup>, mesmo na presença de interferentes na reação e na reação de esterificação este apresentou 80 % de conversão e TOF = 26,4 mol h<sup>-1</sup> molcat<sup>-1</sup>. Tais resultados o tornaram um catalisador bastante promissor para a produção de biodiesel a partir de matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres por meio da rota etílica.<sup>59</sup>

Porém, no presente trabalho, visou-se realizar a transesterificação em maior escala, buscando realmente a produção de um biocombustível que atendesse as especificações nacionais.

Numa primeira etapa, o tempo de reação e o uso do metanol, para efeitos de comparação, foram os parâmetros variáveis durante os processos de transesterificação, visando uma otimização dos mesmos. Na segunda etapa, o planejamento constava em reutilizar o catalisador da reação com melhor resposta, em mais dois ciclos.

### 2.1.1. Materiais

Como matéria-prima foram utilizados óleo de soja refinado comercial (Soya<sup>TM</sup>) e etanol (Vetec, 99,8%) pré-tratado com peneira molecular 3A (Aldrich). Para a preparação do catalisador, CeCl<sub>3</sub>•7H<sub>2</sub>O (Vetec, 99%) e C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S (Sigma, 98,5%) foram utilizados sem purificação prévia. No estudo de estabilidade oxidativa foi usado o antioxidante *terc*-butil-hidroquinona fornecido por BR Mac.

### 2.1.2. Preparação do catalisador

O catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério(III), Ce(OSO<sub>3</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O ou Ce(DS)<sub>3</sub>, foi sintetizado a partir da dissolução do dodecilsulfato de sódio e do

cloreto de cério heptahidratado em água em razão molar 1:3, separadamente em dois béqueres. Após a solubilização completa, as duas soluções foram misturadas em recipiente imerso em banho de gelo, para promoção da reação de formação do catalisador. O sólido formado foi então filtrado e levado para um dessecador onde foi seco a temperatura ambiente.

### **2.1.3. Ensaio Catalítico**

A reação de transesterificação foi realizada em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi 1:6 para o sistema óleo/álcool e a quantidade de catalisador adicionada foi de 10% m/m em relação à massa de óleo perfazendo cerca de 100 mL de volume reacional. O sistema foi mantido sob agitação de 1000 rpm, a 100 °C e pressão autógena.

### **2.1.4. Purificação do produto**

Ao final da reação, os produtos foram transferidos para um funil de decantação onde o produto foi lavado com água salina (10% m/v de cloreto de sódio). A fração oleosa foi levada a uma centrífuga a 2000 rotações por minuto. Por último, o biodiesel foi rotovaporizado sob vácuo a 80 °C para garantir a evaporação de qualquer resíduo do álcool e da água de lavagem utilizados.

## **2.2. Análises do Biodiesel**

Para a verificação da qualidade do biodiesel produzido, realizou-se os seguintes ensaios:

- Aspecto
- Ponto de fulgor com a utilização de equipamento Pensky Martens Stanhope Seta 34100-2, conforme procedimento normalizado ASTM D 93.<sup>49</sup>
- Massa específica a 20° C com a utilização de um densímetro digital Anton Paar DMA 4500, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 14065.<sup>61</sup>

- Viscosidade cinemática com a utilização de equipamento Herzog HVU 490, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 10441.<sup>56</sup>
- Ponto de entupimento de filtro a frio com a utilização de equipamento ISL FPP 5G, conforme norma ASTM D 6371.<sup>62</sup>
- Enxofre total por fluorescência no ultravioleta em equipamento Antek 9000HS, conforme procedimento normalizado ASTM D 5453.<sup>63</sup>
- Estabilidade à oxidação a 110° C com a utilização de equipamento Metrohm Rancimat 743, conforme procedimento normalizado EN 14112.<sup>64</sup>
- Índice de acidez com a utilização de equipamento Mettler Toledo G20, conforme procedimento normalizado ASTM D 664.<sup>65</sup>
- Teor de água em titulador Metrohm Karl Fischer Coulométrico 831, conforme procedimento normalizado EN ISO 12937.<sup>66</sup>
- Determinação de monoglicerídeos totais, diglicerídeos totais, triglicerídeos totais, glicerina total e glicerina livre em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ASTM D6584.<sup>67</sup>
- Teor total de ésteres em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 15764.<sup>51</sup>

Os ensaios de cromatografia gasosa foram realizados com coluna Agilent DB5-HT (5% fenil-metilpolissiloxano e 95% dimetilpolissiloxano), 30 metros de comprimento, 0,250 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura do filme.

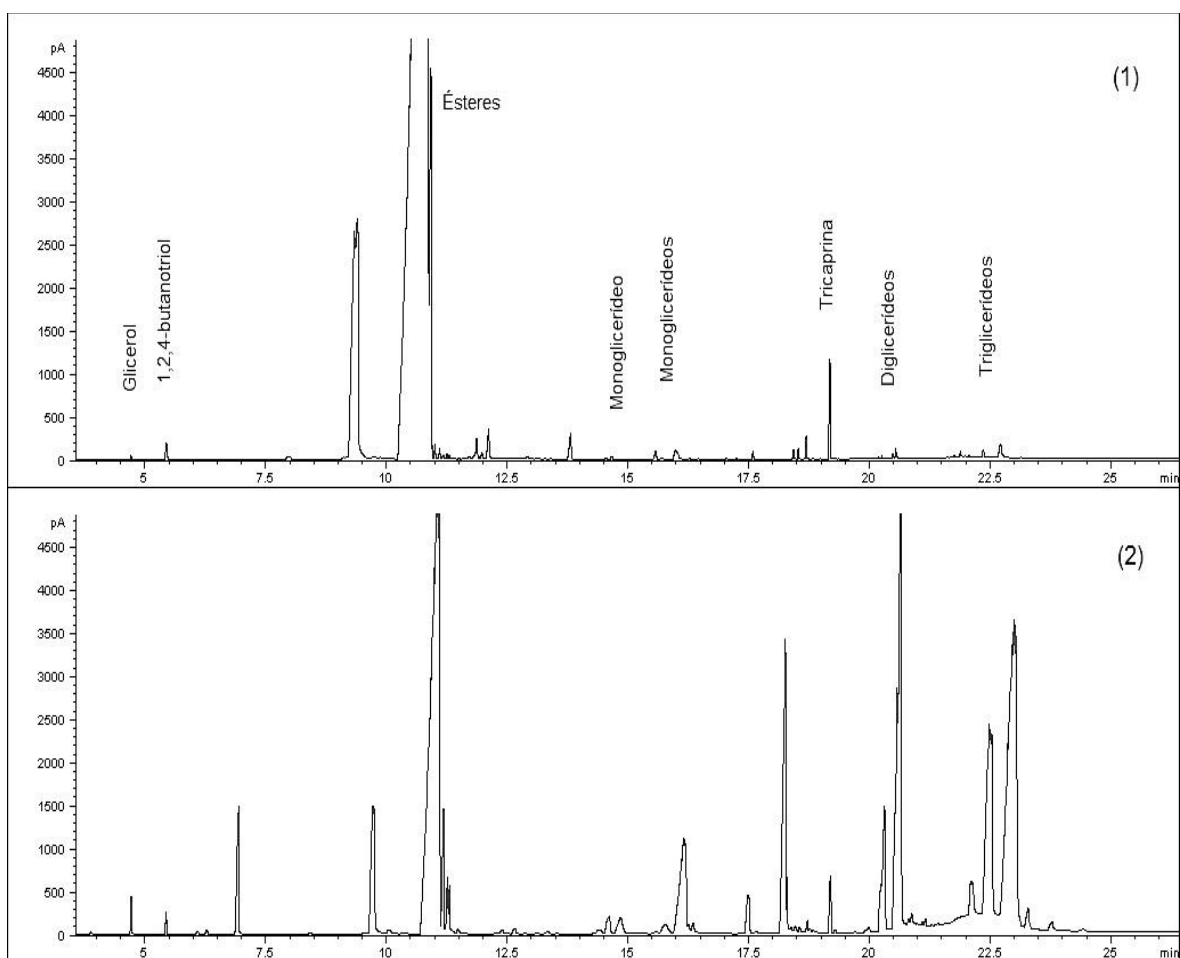
Vale citar que todos os ensaios realizados constam na Resolução ANP 14/2012 que estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional e possuem confiabilidade internacional para atestar a qualidade do combustível.

### **2.3. Resultados e Discussões**

Como já citado anteriormente, o trabalho teve início na busca da otimização da reação de transesterificação com o catalisador em estudo. Para isso o tempo de reação foi a variável do processo, sendo mantidas as

proporções dos reagentes e catalisador e, também, a pressão autógena do sistema.

A reação inicial foi realizada em duas horas e os resultados cromatográficos realizados primeiramente mostraram-se insatisfatórios. A Figura 10 apresenta o cromatograma obtido na análise de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerol livre e glicerol total em comparação com o cromatograma de uma amostra padrão de biodiesel metílico de soja do “National Institute of Standards and Technology (NIST)”. As substâncias 1,2,4-butanotriol e tricaprina são os dois padrões internos utilizados nas duas amostras e foram identificadas no primeiro cromatograma, para maior facilidade de compreensão. Os picos referentes à glicerina, aos monoglicerídeos, aos diglicerídeos e aos triglicerídeos também foram identificados no primeiro cromatograma.

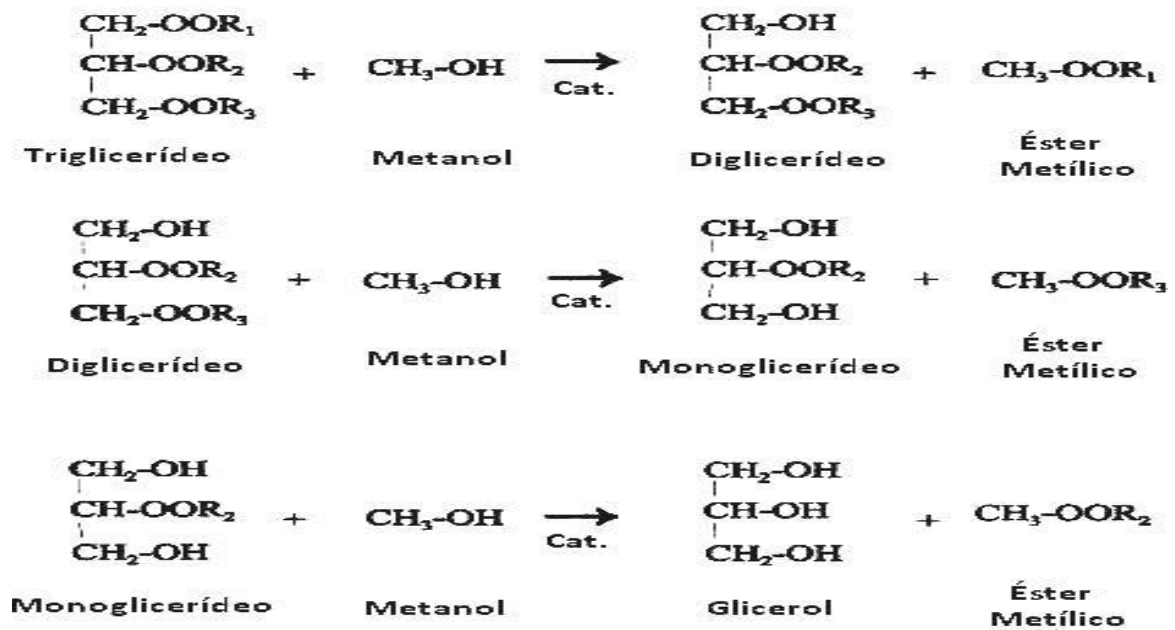


**Figura 10:** Cromatogramas obtidos para (1) amostra de biodiesel padrão do NIST e (2) biodiesel produzido com 2 horas de reação com catalisador  $Ce(DS)_3$ .

Tal análise é de grande relevância para a análise do processo produtivo. Através dela, pode-se constatar a presença dos componentes intermediários e subprodutos que são gerados na reação, além dos triglicerídeos iniciais que podem não ter reagido.

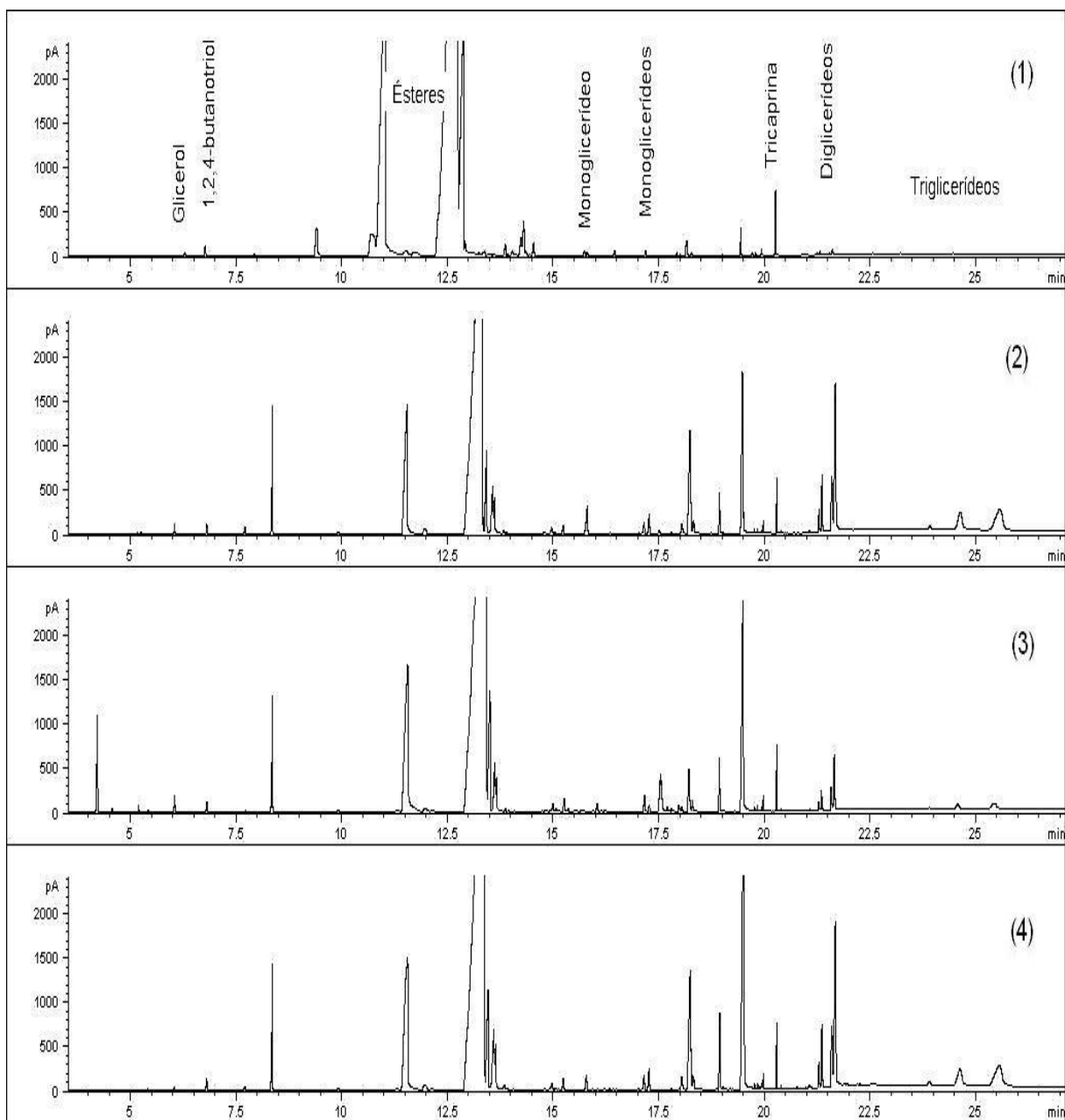
Na Figura 10, observa-se com facilidade grande disparidade entre os picos do cromatograma da amostra em relação aos picos do biodiesel padrão. Claramente, as áreas dos picos do glicerol e dos mono, di e triacilgliceróis se apresentaram com muito maior área na amostra produzida do que os mesmos referenciados na amostra padrão.

As reações expostas na Figura 11 sintetizam as etapas do processo de transesterificação. Uma das cadeias carbônicas do triglicerídeo é substituída por um próton ( $H^+$ ), gerando um éster e um diglicerídeo. Este também perde uma cadeia carbônica recebendo outro próton e gerando outra molécula de éster e um monoglicerídeo e, por fim, este último reage com uma terceira molécula do álcool e forma o terceiro éster possível. A presença, portanto, de mono, di e triacilgliceróis (ilustrado no cromatograma da figura 10) indica que a conversão a ésteres não foi total e a presença de glicerol livre mostra que a purificação do biodiesel não foi satisfatória. Vale mencionar ainda que o glicerol total se refere ao glicerol livre somado aos radicais glicóis contidos nos mono, di e triacilgliceróis.



**Figura 11:** Síntese das reações envolvidas no processo de transesterificação.<sup>60</sup>

A partir dos resultados iniciais com tempo de reação de 2 horas, foram realizadas reações com 4 horas, 6 horas e 8 horas de duração. Os cromatogramas obtidos para os três últimos processos reacionais são mostrados na Figura 12 e os resultados médios obtidos da realização em duplicata de cada ensaio, estão descritos na Tabela 9 e serão discutidos nos parágrafos seguintes.



**Figura 12:** Cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol livre e total para amostra padrão NIST (1) e produtos obtidos com 4 horas(2), 6 horas (3) e 8 horas de reação (4) com catalisador  $Ce(DS)_3$ .



**Tabela 9:** Resultados obtidos nos produtos das reações com catalisador Ce(DS)<sub>3</sub>.

<b>Ensaio</b>	<b>Tempos de Reação</b>			
	<b>2 horas</b>	<b>4 horas</b>	<b>6 horas</b>	<b>8 horas</b>
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Ponto de Fulgor	169,0 °C	164,0 °C	147,5 °C	168,5 °C
Massa Específica a 20 °C	900,9 kg/m <sup>3</sup>	887,2 kg/m <sup>3</sup>	880,9 kg/m <sup>3</sup>	886,2 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade Cinemática a 40 °C	-	6,45 mm <sup>2</sup> /s	5,32 mm <sup>2</sup> /s	6,21 mm <sup>2</sup> /s
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	-	0,0 °C	-4,0 °C	-1,0°C
Enxofre Total	7,6 mg/kg	8,3 mg/kg	8,7 mg/kg	9,5 mg/kg
Estabilidade à Oxidação a 110 °C	0,95 h	0,93 h	0,88 h	0,35 h
Índice de Acidez	-	0,0	0,0	0,0
Teor de Água	532,1 mg/kg	413,5 mg/kg	422,1 mg/kg	477,4 mg/kg
Glicerol Livre	0,14%	0,08%	0,12%	0,02%
Glicerol Total	7,0%	3,1%	0,75%	2,7%

<b>Ensaíos</b>	<b>2 horas</b>	<b>4 horas</b>	<b>6 horas</b>	<b>8 horas</b>
Monoglicerídeos	4,1%	3,7%	1,0%	3,4%
Diglicerídeos	15,2%	7,1%	1,3%	6,5%
Triglicerídeos	32,7%	9,8%	1,4%	7,4%
Teor de Éster	24,4%	73,3%	92,8%	73,9%

Todos os produtos obtidos apresentaram-se límpidos e isentos de impurezas, evidentemente, após o processo de lavagem.

Os resultados para o ensaio de ponto de fulgor apresentaram valores elevados, demonstrando a boa segurança do produto em seu transporte ou armazenamento em tanques. Os resultados ainda dispensaram a análise de teor de metanol ou etanol. A Resolução ANP nº 14 determina que valores acima de 130 °C para a temperatura de ignição, descartam a possibilidade de existir qualquer quantidade significativa do álcool utilizado na produção do biodiesel. Estudos conduzidos com biodiesel de soja e sebo revelaram que um teor de etanol ou metanol no limite da especificação (0,20%) já levaria o ponto de fulgor a valores em torno de 80 °C.<sup>68</sup> Vale mencionar que o menor valor apresentado para o biodiesel produzido em 6 horas em relação aos demais, provavelmente está relacionado a menor presença de acilgliceróis no mesmo.

A massa específica dos produtos obtidos apresentou quatro resultados bastante dispersos entre si. O primeiro produto (obtido em 2 horas de reação) apresentou resultado insatisfatório quanto à especificação brasileira do biodiesel. Os demais se apresentaram dentro da faixa de 850,0 a 900,0 kg/m<sup>3</sup>.

A viscosidade cinemática também apresentou valores dispersos e o único valor dentro dos limites especificados para o biodiesel (3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s)

foi o produto obtido em 6 horas de reação. A análise da amostra produzida em 2 horas não foi realizada devido à quantidade mínima de amostra, aquém ao necessário.

O ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio é uma análise que possui especificação apenas para as regiões sudeste, centro-oeste e sul do país. Os limites máximos permitidos nesses estados variam de 5,0 a 14,0 °C, conforme o mês do ano, para o início da solidificação do biodiesel. Assim, todos os resultados obtidos foram muito satisfatórios, mesmo considerando-se a especificação mais rigorosa (5 °C).

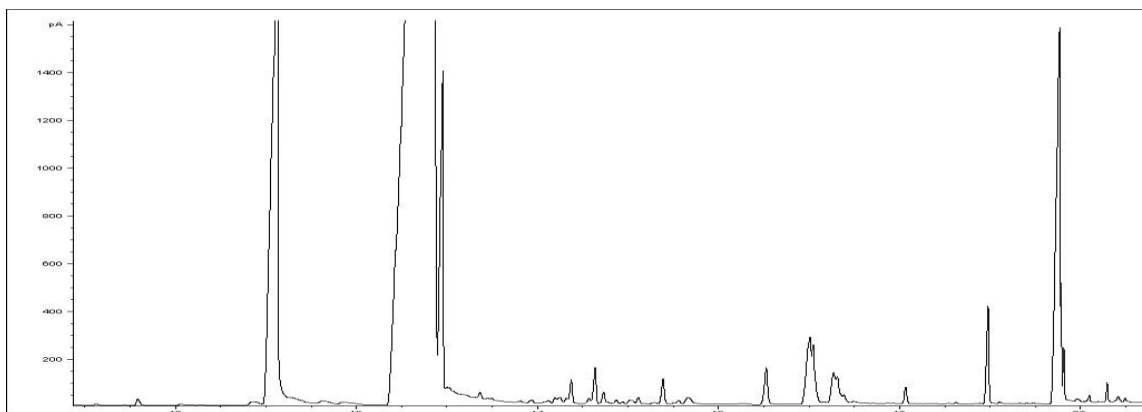
O ensaio de enxofre total também apresentou números satisfatórios e em conformidade com a Resolução ANP 14/2012. Além da qualidade do biodiesel, estes resultados mostraram um dado importante sobre a lixiviação do catalisador, que já era suspeitada em outros trabalhos. Pelo fato da molécula do catalisador conter átomos de enxofre, tal análise poderia fornecer resultados consistentes quanto à lixiviação do mesmo. Assim, foi observado nos valores encontrados, um pequeno aumento gradual no teor de enxofre, conforme o crescente tempo de reação. Buscando ainda reforçar tais convicções, analisou-se uma amostra do óleo de soja utilizado na produção do biodiesel e o teor de enxofre encontrado foi de 1,9 mg/kg. Esse último dado mostrou ter ocorrido um aumento considerável na concentração de enxofre no biodiesel produzido, provavelmente devido a decomposição do catalisador.

A análise de medição da estabilidade à oxidação apresentou resultados insatisfatórios, mas já previstos. A especificação da ANP exige que o biodiesel suporte as condições severas do equipamento (bombeamento de ar direto sobre a amostra em conjunto com aquecimento a 110° C) por no mínimo 6 horas. Os valores obtidos, porém, podem ser facilmente explicados devido à alta quantidade de cadeias insaturadas presentes em um biodiesel obtido a partir de óleo de soja. A alta insaturação das cadeias é um facilitador no processo de oxidação. O uso de antioxidante é, portanto, necessário e já foi comprovado em outros estudos.<sup>69</sup>

O índice de acidez apresentou-se nulo para as amostras analisadas com nenhum ponto de equivalência detectado. As amostras em solução com álcool isopropílico (solvente utilizado na titulação) apresentavam-se neutras a levemente alcalinas.

O teor de água por titulação Karl Fischer coulométrica foi, em ordem cronológica, a primeira análise a ser realizada. Os resultados foram considerados insatisfatórios, segundo a nova especificação do biodiesel, pois a quantidade máxima de água dissolvida no biodiesel passou de  $500,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  para  $380,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Isto se deve, provavelmente, a higroscopicidade característica do biodiesel já comprovada em literatura. Os estudos conduzidos por Vieira e colaboradores mostraram que o biodiesel etílico de soja é capaz de absorver água em até 0,09% de sua massa, quando exposto à umidade presente no ar.<sup>70</sup> Para sanar o problema, peneiras moleculares 3 Å foram adicionadas ao biodiesel obtido com 6 horas de reação e nova leitura foi feita após 1 mês. O resultado em teor de água foi de 90,6 mg/kg. Um estudo mais detalhado de secagem foi conduzido com o biodiesel produzido com catalisador MgO/KF e será detalhado mais adiante.

Os números obtidos nos ensaios de cromatografia gasosa apresentaram definições quanto ao rendimento das reações. Os valores descritos na Tabela 9 revelam que os melhores resultados foram obtidos na reação com 6 horas que obteve 92,8% de ésteres (o cromatograma deste ensaio para a amostra é apresentado na Figura 13). Embora o teor de ésteres, de diglicerois e de triglicerois não tenham sido ideais, mesmo considerando os limites de aceitação de cada técnica utilizada (Tabela 16 no Anexo 1), os resultados foram considerados muito bons. O rendimento menor para o processo em 8 horas, provavelmente, deve estar relacionado ao equilíbrio da reação que deve atingir seu máximo em torno de 6 horas e, após isso, tende a privilegiar reações inversas. Porém, não se descarta algum problema operacional que possa ter ocorrido.



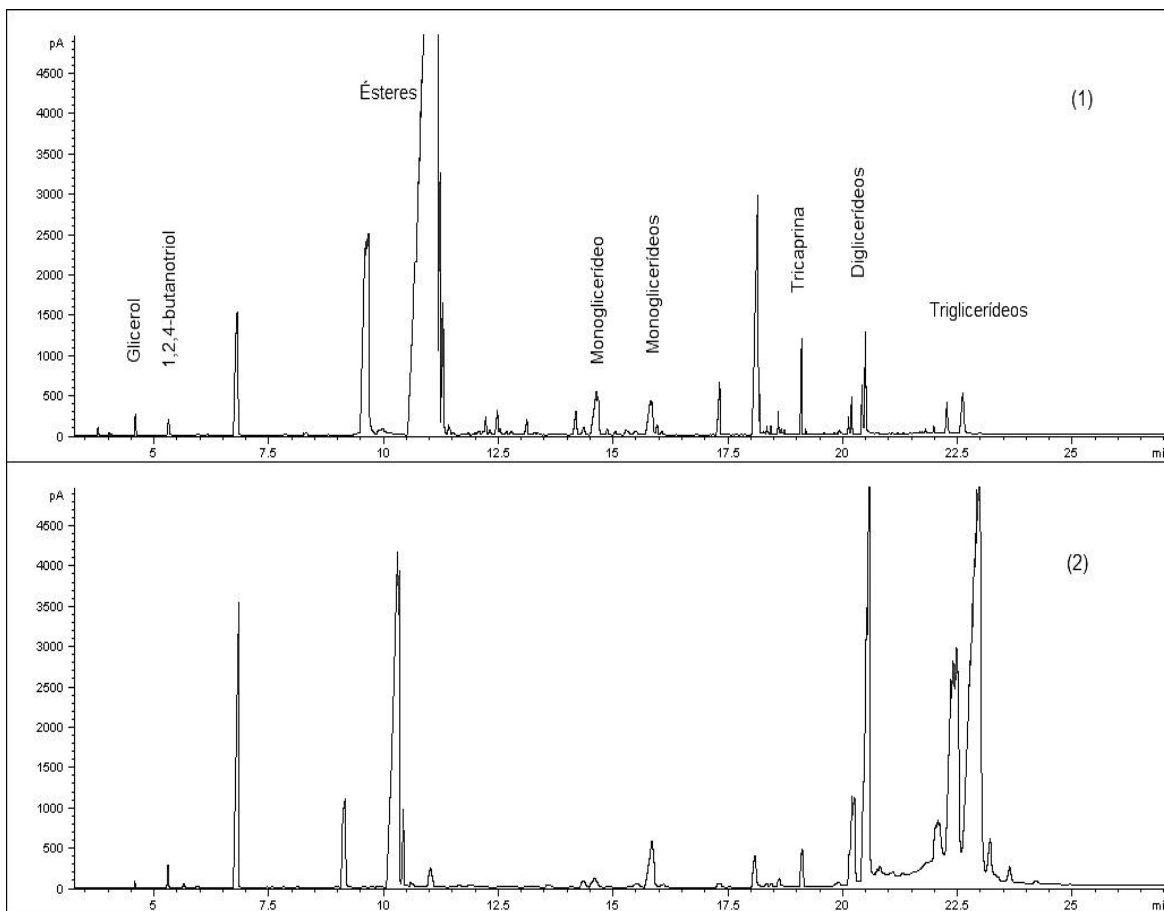
**Figura 13:** Cromatograma do ensaio de teor total de ésteres onde toda a área dos picos mostrados é somada para cálculo na equação da curva analítica.

O bom rendimento para a reação em 6 horas levou, então, a concentrar os estudos nesta rota de produção. O passo seguinte seria realizar um segundo ciclo com o catalisador utilizado. Porém, a baixa recuperação do catalisador inviabilizou a realização dos ciclos 2 e 3, propostos no objetivo desse trabalho. Após o processo experimental, somente cerca de 28% da massa inicial do catalisador foi recuperada por centrifugação, filtração e secagem. Desse modo, o 2º e 3º ciclos exigiriam muito catalisador recém-produzido, tornando pouco relevante a atuação da massa de  $Ce(DS)_3$  que estaria sendo reaproveitada.

## 2.4. Estudos complementares

### 2.4.1. Reação por via metílica

Um primeiro estudo complementar consistiu em produzir e avaliar o biodiesel metílico catalisado com *tris*-dodecilsulfato de cério(III). Neste experimento, substituiu-se o etanol por metanol e procedeu-se a reação com tempo reacional de 6 horas, o qual havia apresentado os melhores resultados para a via etílica. Após o procedimento experimental, procedeu-se a análise por cromatografia gasosa do produto para determinar as concentrações dos contaminantes e o rendimento da reação. Abaixo, Figura 14, estão os cromatogramas obtidos.



**Figura 14:** Cromatogramas obtidos na análise de glicerol livre e total (mono, di e tri) para o biodiesel etílico (1) e o biodiesel metílico (2) produzidos, empregando *tris*-dodecilsulfato de cério(III) como catalisador e tempo de reação de 6 h.

É claramente observado nos cromatogramas que os picos referentes aos contaminantes possuem áreas expressivamente maiores no biodiesel metílico em comparação ao biodiesel etílico (a exceção do pico do glicerol). Os picos referentes aos ésteres também apresentam grande discrepância. Os números obtidos estão descritos na Tabela 10.

**Tabela 10:** Resultados obtidos para o biodiesel metílico em comparação ao biodiesel etílico nas análises de cromatografia gasosa empregando o *tris*-dodecilsulfato de cério(III) como catalisador e tempo de reação de 6 h.

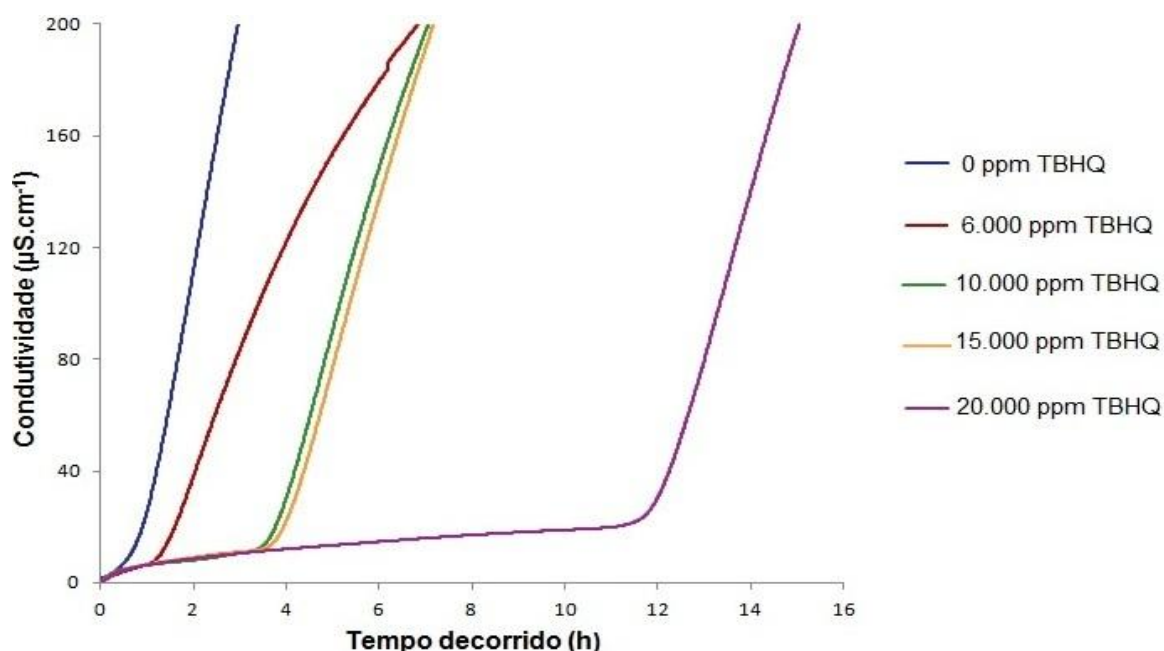
<b>Ensaio</b>	<b>Biodiesel Etílico</b>	<b>Biodiesel Metílico</b>
Glicerol Livre	0,095%	0,021%
Glicerol Total	0,61%	5,6%
Monoglicerídeos	0,76%	1,9%
Diglicerídeos	1,3%	10,7%
Triglicerídeos	1,2%	33,4%
Teor de Éster	92,8%	22,9%

Todos estes valores confirmam um baixo rendimento para a reação com o metanol em comparação ao bom rendimento da reação com o etanol. Pode-se afirmar que a rota etílica realizada apresentou maior facilidade para a reação completa, ou, em outras palavras, o catalisador apresentou menor eficiência na via metílica. Tal fator deve estar relacionado à solubilidade do  $Ce(DS)_3$  que é maior em etanol em comparação ao metanol.

A glicerina livre está relacionada principalmente ao processo de lavagem do produto e observou-se que com o uso de solução salina com agitação vigorosa, em quantidade igual a da fase oleosa, o biodiesel metílico apresentou resultado satisfatório. A lavagem do biodiesel etílico com pequena quantidade de água salinizada e sem agitação se mostrou deficiente e, por esse motivo, testou-se procedimento desigual na produção do biodiesel metílico.

## 2.4.2. Adição de antioxidante TBHQ

Este segundo estudo visou sanar o problema do biodiesel etílico quanto à estabilidade à oxidação, onde o mesmo apresentou valores muito baixos. O biodiesel obtido na reação de melhor rendimento (6 horas) foi submetido à adição de antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Estudos sobre a aditivção de ésteres etílicos de óleo de soja com este antioxidante<sup>71</sup> basearam a condução desta pesquisa. Foram adicionadas alíquotas de 6.000, 10.000, 15.000 e 20.000 ppm ao biodiesel produzido e procedeu-se a análise em equipamento Rancimat 743. Os resultados são mostrados na Figura 15.



**Figura 15:** Curvas obtidas nos ensaios de estabilidade à oxidação para o biodiesel etílico obtido em 6h de reação, cujo período total de indução é determinado no ponto de inflexão das mesmas.

Em números foram obtidos os seguintes resultados: 0,88 h; 1,16h; 3,52 h; 3,79 h e 11,92 h para as adições de 0, 6.000, 10.000, 15.000 e 20.000 ppm de TBHQ, respectivamente. Tais resultados apontaram que é necessário uma adição de 20.000 ppm de TBHQ para que o biodiesel se enquadre na especificação nacional, a qual exige um período de indução mínimo de 6



horas. Era previsto que o biodiesel produzido seria exigido de maior aditivação de antioxidantes em comparação a via de produção convencional brasileira (7.000 ppm)<sup>71</sup>. O biodiesel produzido com o *tris*-dodecilsulfato de cério(III) permaneceu a 100 °C por 6 horas durante seu processo de produção e esse fato previa uma maior exigência de aditivação com antioxidantes, haja vista que a reação não ocorre em vácuo e os produtos dentro do reator estão submetidos a presença de oxigênio em alta temperatura (100 °C) e agitação constante. Outro fator a ser considerado é a possível presença de cério(III) o qual catalisaria o processo de oxidação do biodiesel obtido. Conforme já foi destacado, a baixa recuperação do catalisador pode indicar a permanência do cério(III) dissolvido no produto final, contribuindo para sua oxidação.

***Produção e Caracterização  
de Biodiesel catalisada por  
zeólita Ce/HUSY.***

Em estudos anteriores, a faujasita Y ultraestável em sua forma protônica impregnada com cério ou Ce/HUSY apresentou alta conversão em reações de transesterificação (>95%), boa preservação da estrutura zeolítica após processos de ativação e as análises mostraram boa estabilização dos sítios ativos após cada ciclo catalítico e em tratamentos intermediários.<sup>72</sup>

Neste trabalho, visou-se realizar a transesterificação em maior escala, empregando Ce/HUSY como catalisador, buscando a produção de biodiesel em atendimento as especificações nacionais.

Numa primeira etapa, o tempo de reação foi o parâmetro variável durante os processos de transesterificação, visando uma otimização dos mesmos. Já em uma etapa posterior, prevê-se a realização de dois ciclos do catalisador com os fatores de melhor resposta.

## **3.1. Experimental**

### **3.1.1. Materiais**

Como matérias-primas foram empregados: óleo de soja refinado comercial (Soya<sup>TM</sup>) e Etanol (Vetec, 99,8%) pré-tratado com peneira molecular 3A (Aldrich). Para a preparação do catalisador,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 99%) e  $\text{NH}_4\text{USY}$  (Zeolist) foram utilizados.

### **3.1.2. Preparação do catalisador**

A zeólita Ce/HUSY foi preparada por impregnação em fase líquida. Adicionou-se a zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  a uma solução de nitrato de cério contendo a quantidade necessária para preparar o catalisador com 5 % de  $\text{CeO}_2$  em peso. A suspensão foi então aquecida a 80 °C, mantida sob agitação até a secura e depois o sólido restante foi calcinado em mufla a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) por 8 h e mantida em dessecador para uso.

### **3.1.3. Ensaio Catalítico**

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi 1:30 para o sistema óleo/álcool e quantidade de catalisador adicionada foi de 10% m/m a massa de óleo perfazendo cerca de 100mL de volume reacional. O sistema foi mantido sob agitação de 1000 rpm, a 200 °C e pressão autógena.

### **3.1.4. Purificação do produto**

Ao final da reação, os produtos foram transferidos para um funil de decantação onde foram lavados com água salina (10%*m/v*). A fração oleosa foi levada a uma centrífuga a 2000 rotações por minuto. Por último, o biodiesel foi rotovaporizado sob vácuo a 80 °C para garantir a evaporação de qualquer resíduo do álcool e da água de lavagem utilizados.

## **3.2. Análises do Biodiesel**

Para a verificação da qualidade do biodiesel produzido, realizou-se os seguintes ensaios:

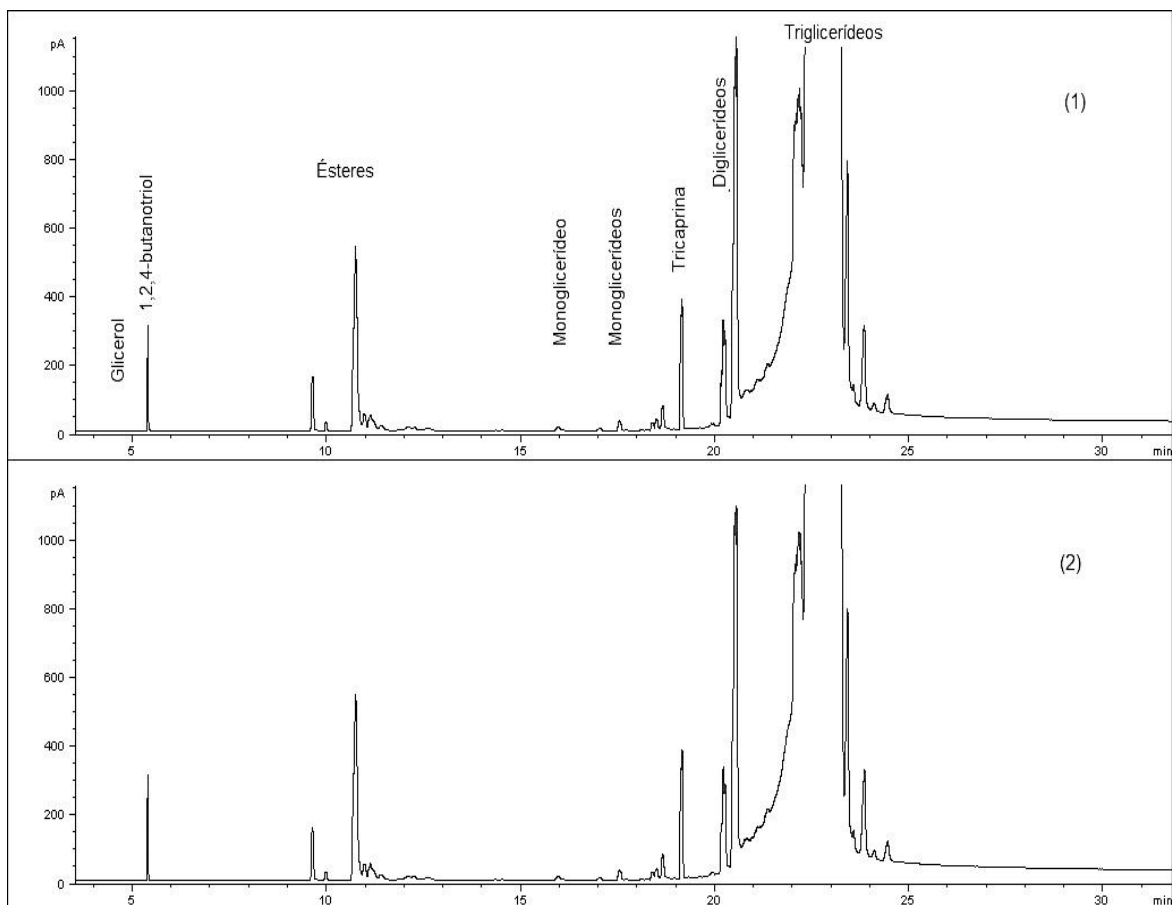
- Aspecto
- Massa específica a 20° C com a utilização de um densímetro digital Anton Paar DMA 4500, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 14065.<sup>61</sup>
- Viscosidade cinemática com a utilização de equipamento Herzog HVU 490, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 10441.<sup>56</sup>
- Enxofre total por fluorescência no ultravioleta em equipamento Antek 9000HS, conforme procedimento normalizado ASTM D 5453.<sup>62</sup>
- Estabilidade à oxidação a 110° C com a utilização de equipamento Metrohm Rancimat 743, conforme procedimento normalizado EN 14112.<sup>64</sup>
- Índice de acidez com a utilização de equipamento Mettler Toledo G20, conforme procedimento normalizado ASTM D 664.<sup>65</sup>
- Teor de água em titulador Metrohm Karl Fischer Coulométrico 831, conforme procedimento normalizado EN ISO 12937.<sup>66</sup>

- Determinação de monoglicérides totais, diglicérides totais, triglicérides totais, glicerina total e glicerina livre em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ASTM D6584.<sup>67</sup>

- Teor total de ésteres em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 15764.<sup>51</sup>

### 3.3. Resultados e Discussões

Conforme foi planejado anteriormente, a princípio foram testados diferentes tempos de reação, buscando-se o melhor rendimento em ésteres possível, nas condições traçadas. A Figura 16 apresenta os cromatogramas obtidos no processo de otimização reacional.



**Figura 16:** Cromatogramas obtidos para as amostras de biodiesel produzidas com Ce/HUSY em (1) 7 horas e (2) 12 horas.

Com facilidade observa-se que o processo de conversão a ésteres foi muito falho com tempos reacionais de 7 e 12 horas. Os picos referentes aos triglicerídeos e diglicerídeos foram extremamente elevados, enquanto a região onde aparecem os picos dos ésteres apresentou picos com muito menor área. Os números referentes às análises cromatográficas estão contidos na Tabela 11.

**Tabela 11:** Resultados obtidos para as análises de otimização do processo de transesterificação do óleo de soja via etílico com catalisador Ce/HUSY.

Ensaio	Tempo de Reação	
	7 horas	12 horas
Glicerol Livre	0,01%	0,01%
Glicerol Total	9,6%	8,8%
Monoglicerídeos	1,3%	1,5%
Diglicerídeos	14,1%	14,3%
Triglicerídeos	64,2%	62,7%
Teor de Éster	7,5%	8,9%

Diante do baixo rendimento obtido nas reações, foi proposta uma última tentativa com tempo reacional de 24 horas. Os três ciclos, portanto, foram realizados com a fixação deste parâmetro neste patamar.

Embora não tendo obtido os dados de otimização do processo de transesterificação, realizou-se as reações com o tempo reacional proposto, já levando-se em conta que o gasto energético seria demasiadamente elevado. Seriam estes, satisfatórios ou não, os resultados finais da pesquisa com este catalisador. Os ensaios realizados para os produtos obtidos apresentaram os resultados que são mostrados na Tabela 12 e serão discutidos posteriormente.

**Tabela 12:** Resultados obtidos para os produtos dos reciclos do catalisador Ce/HUSY com tempo de reação de 24 h.

Ensaio	Ciclos de Reação		
	Primeiro	Segundo	Terceiro
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa Específica a 20 °C	909,1 kg/m <sup>3</sup>	907,3 kg/m <sup>3</sup>	917,2 kg/m <sup>3</sup>
Estabilidade à oxidação a 110 °C	3,19 h	3,56 h	3,69 h
Índice de Acidez	1,64 mg KOH/g	1,50 mg KOH/g	1,41 mg KOH/g
Enxofre Total	1,43 mg/kg	3,29 mg/kg	6,06 mg/kg
Teor de Água	483 mg/kg	471 mg/kg	495 mg/kg
Glicerol Livre	0,003	0,040	0,007
Glicerol Total	7,76	8,09	8,97
Monoglicerídeos	1,42	1,78	1,75
Diglicerídeos	15,5	15,2	15,5
Triglicerídeos	48,7	51,0	59,5
Teor de Éster	16,3	15,0	6,1

Todos os produtos obtidos apresentaram-se límpidos e isentos de impurezas. Vale mencionar que o ensaio de viscosidade não foi realizado, porém observou-se alta viscosidade no produto obtido, bem próxima a do óleo de soja.

Todos os resultados do ensaio de massa específica foram insatisfatórios com referência a Resolução ANP 14/2012. Os produtos apresentaram densidade elevada e fora dos limites estabelecidos (0,850 a 0,900 kg/m<sup>3</sup>). Tal resultado se deve a baixa conversão a ésteres, que será tratada mais adiante.

A estabilidade oxidativa a 110 °C apresentou resultados inferiores aos desejados, porém característicos da matriz vegetal. O elevado número de insaturações presentes no óleo de soja levam a maior facilidade de oxidação do produto obtido, conforme já foi tratado anteriormente.

Embora o rendimento da reação tenha sido baixo, a acidez do produto formado foi elevada. Os valores obtidos no ensaio de índice de acidez foram bastante elevados e provavelmente estão relacionados à lixiviação do cério presente no catalisador. O cério livre gera soluções fortemente ácidas como já foi abordado na introdução deste trabalho e pode explicar os números obtidos.

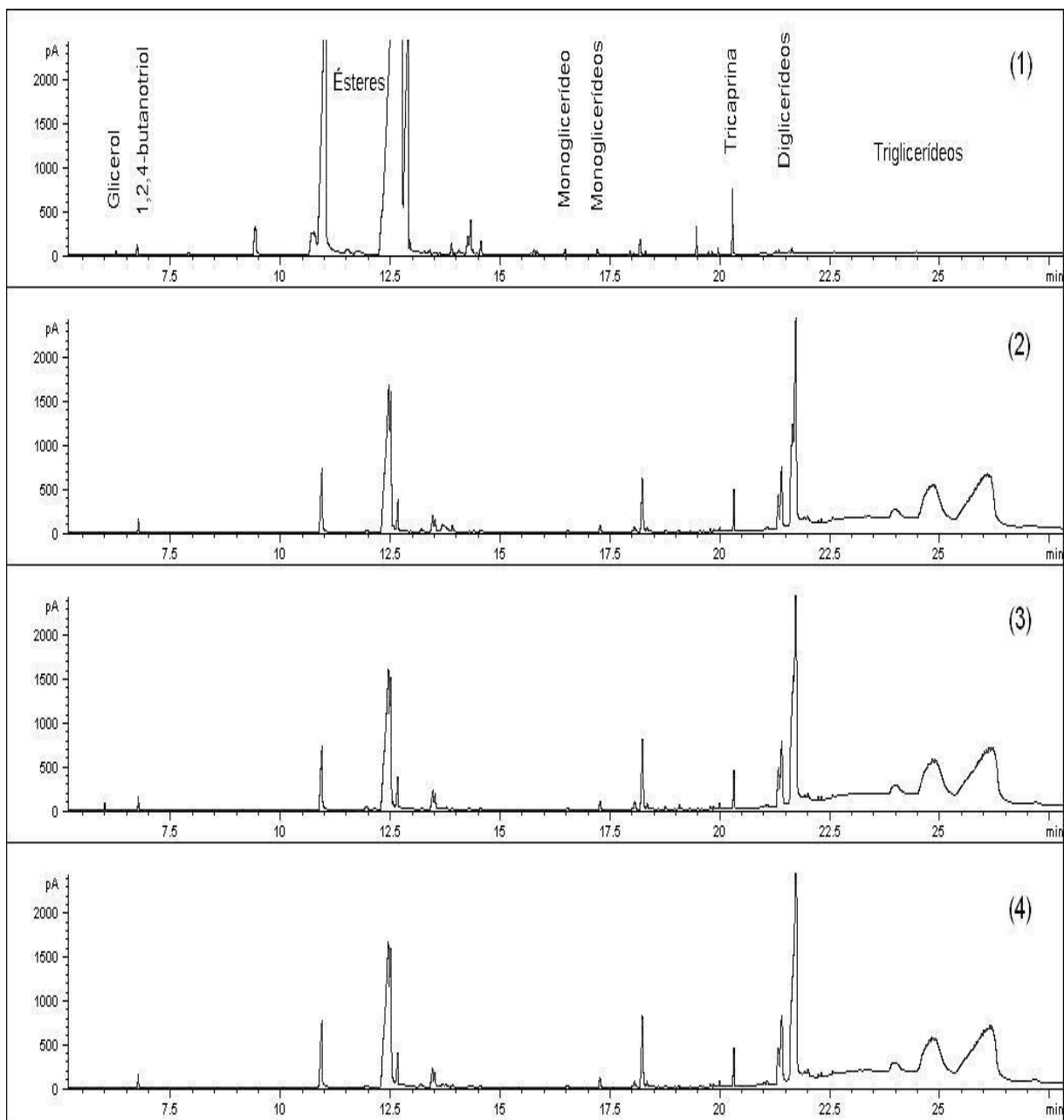
O ensaio de enxofre total apontou baixos teores e em conformidade com o limite estabelecido na legislação nacional. Houve um aumento gradual de um ciclo para outro, porém com baixos valores.

O teor de água encontrado apresentou valores elevados, porém nenhum tipo de secante foi utilizado. Um estudo sobre a retirada de água dos biodiesels produzidos foi realizado com amostra produzida com o catalisador KF/MgO e será detalhado no próximo capítulo deste trabalho.

As análises por cromatografia gasosa forneceram resultados indesejados quanto à porcentagem de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerol total e ésteres totais. Pode-se afirmar que houve baixa conversão e baixo rendimento em ésteres, embora o catalisador tenha sido de fácil recuperação e pouca perda de massa (cerca de 5%) entre os ciclos. Na



Figura 17 estão os cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol total e livre, onde pode ser observada toda a composição do produto obtido no processo.



**Figura 17:** Cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol livre e total para amostra padrão NIST (1) e produtos do Ciclo 1 (2), Ciclo 2 (3) e Ciclo 3 (4) do processo de transesterificação do óleo de soja em rota etílica com catalisador Ce/HUSY e tempo de reação de 24 h.

É facilmente perceptível nos 3 cromatogramas o elevado teor de triglicerídeos e diglicerídeos presentes nos produtos obtidos, mostrando a baixa conversão destes a ésteres ocorrida no processo, mesmo com temperatura em 200°C e tempo reacional de 24 horas. A separação dos ésteres dos seus derivados acilgliceróis não é um processo viável e o interesse maior deste trabalho é encontrar altos rendimentos no processo de transesterificação, sendo assim, o trabalho com os produtos obtidos foi descontinuado devido a essas dificuldades encontradas.

Por último, muito embora os resultados encontrados não tenham correspondido ao esperado, as características heterogêneas do catalisador são de grande relevância e em uma perspectiva futura, esse material pode ser novamente testado, aperfeiçoado e novas rotas tecnológicas poderão ser propostas.

***Produção e Caracterização  
de Biodiesel com catalisador  
KF/MgO.***

Em trabalho anterior, a mistura de óxido de magnésio com fluoreto de potássio proporcionou resultados interessantes quanto à reação de transesterificação em microescala. Tais resultados o tornara um catalisador bastante promissor para a produção de biodiesel.<sup>38</sup>

Neste trabalho, será realizada a transesterificação em maior escala, buscando a produção de biodiesel em atendimento as especificações nacionais.

Numa primeira etapa, a proporção entre os dois catalisadores foi o parâmetro variável (e não detalhado em trabalhos anteriores) visando uma otimização da reação de transesterificação. Na segunda parte, o catalisador seria reutilizado em mais dois ciclos de produção de biodiesel.

## **4.1. Experimental**

### **4.1.1. Materiais**

Como matéria-prima, foram empregados óleo de soja refinado comercial (Soya™) e Etanol (Vetec, 99,8%) pré-tratado com peneira molecular 3 Å (Aldrich). Para a preparação do catalisador, Óxido de Magnésio (mín. 99% Sigma Aldrich) e Fluoreto de Potássio (Baker) foram utilizados.

### **4.1.2. Preparação do catalisador**

O catalisador KF/MgO é sintetizado a partir da mistura mecânica entre os dois sólidos, com o auxílio de gral e pistilo de porcelana. Qualquer tipo de tratamento prévio (secagem ou calcinação) é dispensado aos dois reagentes, sendo pesados e macerados após serem retirados dos frascos. Somente após a homogeneização, os sólidos são levados para mufla a 300 °C por 3 horas, para ativação dos sítios catalíticos.

#### **4.1.3. Ensaio Catalítico**

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi 1:6 para o sistema óleo/etanol e quantidade de catalisador adicionada foi de 5% m/m em relação à massa de óleo perfazendo cerca de 100mL de volume reacional. O sistema foi mantido sob agitação de 1000 rpm, a 80 °C por 2 h e pressão autógena.

#### **4.1.4. Purificação do produto**

Ao final da reação, os produtos foram, primeiramente, rotovaporizados sob vácuo a 80 °C, para eliminar o excesso de etanol. A eliminação do etanol facilita a separação da fase glicerínada. Então, o líquido foi transferido para um funil de decantação onde foi lavado com água salina (10% m/v de cloreto de sódio). A fração oleosa foi levada a uma centrífuga a 2000 rotações por minuto e novamente rotovaporizada para garantir a evaporação de qualquer resíduo do álcool e da água de lavagem utilizados.

#### **4.1.5. Recuperação do catalisador**

A recuperação se deu pela calcinação do material retido no filtro de placa sinterizada a 650 °C por 4 horas. Posteriormente, os sólidos foram macerados com leve umedecimento com água destilada e nova ativação dos sítios catalíticos a 300 °C por 3 horas. Se necessário a massa perdida no ciclo anterior era repostada em partes iguais de MgO e KF.

### **4.2. Análises do Biodiesel**

Para a verificação da qualidade do biodiesel produzido, realizou-se os seguintes ensaios:

- Aspecto
- Ponto de fulgor com a utilização de equipamento Pensky Martens Stanhope Seta 34100-2, conforme procedimento normalizado ASTM D 93.<sup>48</sup>

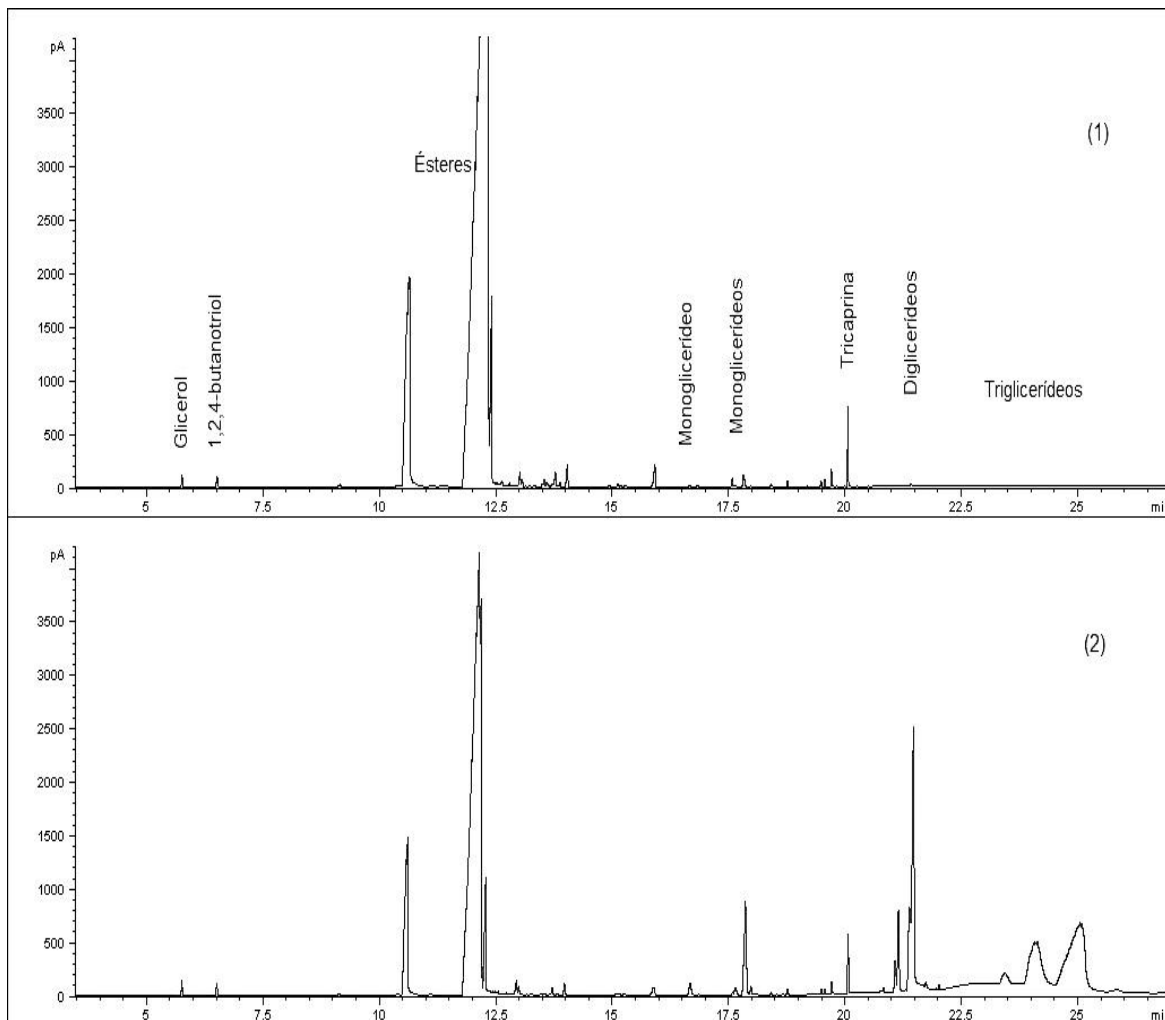
- Massa específica a 20° C com a utilização de um densímetro digital Anton Paar DMA 4500, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 14065.<sup>61</sup>
- Viscosidade cinemática com a utilização de equipamento Herzog HVU 490, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 10441.<sup>56</sup>
- Ponto de entupimento de filtro a frio com a utilização de equipamento ISL FPP 5G, conforme norma ASTM D 6371.<sup>61</sup>
- Enxofre total por fluorescência no ultravioleta em equipamento Antek 9000HS, conforme procedimento normalizado ASTM D 5453.<sup>62</sup>
- Estabilidade à oxidação a 110° C com a utilização de equipamento Metrohm Rancimat 743, conforme procedimento normalizado EN 14112.<sup>63</sup>
- Índice de acidez com a utilização de equipamento Mettler Toledo G20, conforme procedimento normalizado ASTM D 664.<sup>64</sup>
- Teor de água em titulador Metrohm Karl Fischer Coulométrico 831, conforme procedimento normalizado EN ISO 12937.<sup>65</sup>
- Determinação de monoglicerídeos totais, diglicerídeos totais, triglicerídeos totais, glicerina total e glicerina livre em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ASTM D6584.<sup>66</sup>
- Teor total de ésteres em cromatógrafo gasoso Agilent 6890N com amostrador automático, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 15764.<sup>67</sup>

### **4.3. Resultados e Discussões**

Como já citado anteriormente, o trabalho teve início na busca da otimização da reação de transesterificação com o catalisador em estudo. Para isso, a proporção entre o óxido de magnésio e o fluoreto de potássio foi a variável do processo, sendo mantidas as proporções reagentes/catalisador, a temperatura reacional, a pressão autógena, a agitação e o tempo reacional.

Nas primeiras reações realizadas utilizou-se as proporções 50% MgO : 50% KF e 75% MgO : 25% KF, respectivamente. Os resultados cromatográficos mostraram-se satisfatórios para a amostra com partes iguais de MgO/KF e insatisfatórios para a outra mistura testada. A Figura 18

apresenta os cromatogramas obtidos na análise de monoglicerois, diglicerois, triglicerois, glicerol livre e glicerol total.



**Figura 18:** Cromatogramas dos produtos obtidos na transesterificação do óleo de soja com rota etílica e catalisador com as seguintes proporções (1) 50% MgO : 50% KF e (2) 75% MgO : 25% KF.

É facilmente observado nos cromatogramas a mais pronunciada presença de mono, di e triglicerídeos na amostra produzida com 75% MgO : 25% KF em relação a outra produção. Os números obtidos para os contaminantes e o teor de éster são mostrados na Tabela 13. Com valores muito interessantes no que diz respeito ao rendimento da reação, a mistura em partes iguais foi considerada a ideal. O prosseguimento do trabalho se deu com essa proporção de catalisador/promotor.

**Tabela 13:** Resultados dos produtos obtidos na transesterificação do óleo de soja com rota etílica e diferentes misturas de MgO e KF como catalisador.

<b>Ensaio</b>	<b>50% MgO : 50% KF</b>	<b>75% MgO : 25% KF</b>
Glicerol Livre	0,09%	0,10%
Glicerol Total	0,17%	2,04%
Monoglicerídeos	0,23%	1,9%
Diglicerídeos	0,05%	11,2%
Triglicerídeos	0,11%	42,9%
Teor de Éster	99,8%	51,7%

Para a realização dos demais ciclos, o catalisador foi recuperado por filtração do biodiesel, lavagem com etanol e calcinação a 650 °C para eliminação completa de compostos orgânicos. Após essas etapas, o catalisador foi pesado, revelando perda de massa em torno de 7% em comparação a inicial adicionada para a realização do primeiro ciclo. Levando-se em conta que existe certa dificuldade de retirada completa dos sólidos das vidrarias e materiais utilizados para sua purificação, a recuperação do catalisador foi considerada muito satisfatória.

A cada novo ciclo, o catalisador era levemente umedecido com água destilada, macerado em gral com o auxílio de um pistilo e a pequena perda era recomposta em partes iguais de óxido de magnésio e fluoreto de potássio comerciais para realizar um novo reciclo. A massa total formada era levada novamente para a mufla a 300 °C para a ativação do catalisador. Os resultados para os biocombustíveis produzidos em cada ciclo aparecem na Tabela 14 e são discutidos na sequência.



**Tabela 14:** Resultados obtidos para os produtos dos ciclos do catalisador KF/MgO com sua mistura em partes iguais.

Ensaio	Ciclos de Reação		
	Primeiro	Segundo	Terceiro
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Ponto de Fulgor	176,5 °C	182,0 °C	174,0 °C
Massa Específica a 20 °C	876,2 kg/m <sup>3</sup>	877,3 kg/m <sup>3</sup>	876,3 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade Cinemática a 40 °C	4,36 mm <sup>2</sup> /s	4,58 mm <sup>2</sup> /s	4,45 mm <sup>2</sup> /s
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	-5,0 °C	-5,0 °C	-5,0 °C
Enxofre Total	0,45 mg/kg	0,76 mg/kg	0,97 mg/kg
Estabilidade à Oxidação a 110 °C	3,82 h	4,04 h	3,70 h
Índice de Acidez	0,046 mg KOH/g	0,042 mg KOH/g	0,051 mg KOH/g
Teor de Água	493,2	458,9	485,3
Glicerol Livre	0,09	0,21	0,02
Glicerol Total	0,17	0,92	0,59

<b>Ensaíos</b>	<b>Primeiro</b>	<b>Segundo</b>	<b>Terceiro</b>
Monoglicerídeos	0,23	1,67	1,78
Diglicerídeos	0,05	1,80	0,68
Triglicerídeos	0,11	0,06	0,01
Teor de Éster	99,8%	95,5%	98,6%

Todos os produtos obtidos apresentaram-se límpidos e isentos de impurezas.

Os resultados para o ensaio de ponto de fulgor apresentaram valores elevados, demonstrando a boa segurança do produto em seu transporte ou armazenamento em tanques. Os resultados também dispensaram a análise de teor de metanol ou etanol. Como já tratado anteriormente, a Resolução ANP nº 14/2012 determina que valores acima de 130 °C para a temperatura de ignição descartam a possibilidade de existir qualquer quantidade significativa do álcool utilizado na produção do biodiesel.

Os valores de massa específica dos produtos obtidos mostraram-se bastante próximos, sendo que todos se apresentaram no centro da faixa da especificação nacional (850,0 – 900,0 kg/m<sup>3</sup>).

A viscosidade cinemática também apresentou valores muito próximos e dentro dos limites especificados para o biodiesel. Vale mencionar que a baixa viscosidade apresentada pelo biodiesel produzido com KF/MgO foi um grande facilitador na filtragem do catalisador em seu processo de reciclo, com relação às produções anteriores.

O ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio apresentou valores iguais e muito baixos, sendo considerados muito satisfatórios.

O ensaio de enxofre total também apresentou números satisfatórios e em conformidade com a Resolução ANP 14/2012. Números muito baixos foram encontrados, inclusive inferiores à análise do próprio óleo de soja utilizado na produção do biodiesel, que apresentou um teor de 1,9 mg/kg. Provavelmente, o catalisador deve apresentar afinidade a compostos do óleo que contém átomos de enxofre e estes acabaram por serem retirados junto com o mesmo. De qualquer forma foram resultados excelentes, principalmente diante do contexto ambiental.

A medição da estabilidade à oxidação apresentou resultados insatisfatórios, mas, como já foi dito anteriormente, previsíveis. Os valores obtidos podem ser facilmente explicados devido à alta quantidade de cadeias insaturadas presentes em um biodiesel obtido a partir de óleo de soja. A alta insaturação das cadeias é um facilitador no processo de oxidação. O uso de antioxidante é, portanto, necessário e estudo complementar foi conduzido e será detalhado no item 4.4.2.

A análise de índice de acidez resultou em valores muito baixos. A especificação brasileira exige um valor máximo de 0,50 mg KOH/g de biodiesel. Todos os resultados foram cerca de 10 vezes menores que o limite, não necessitando de nenhuma neutralização do biodiesel produzido.

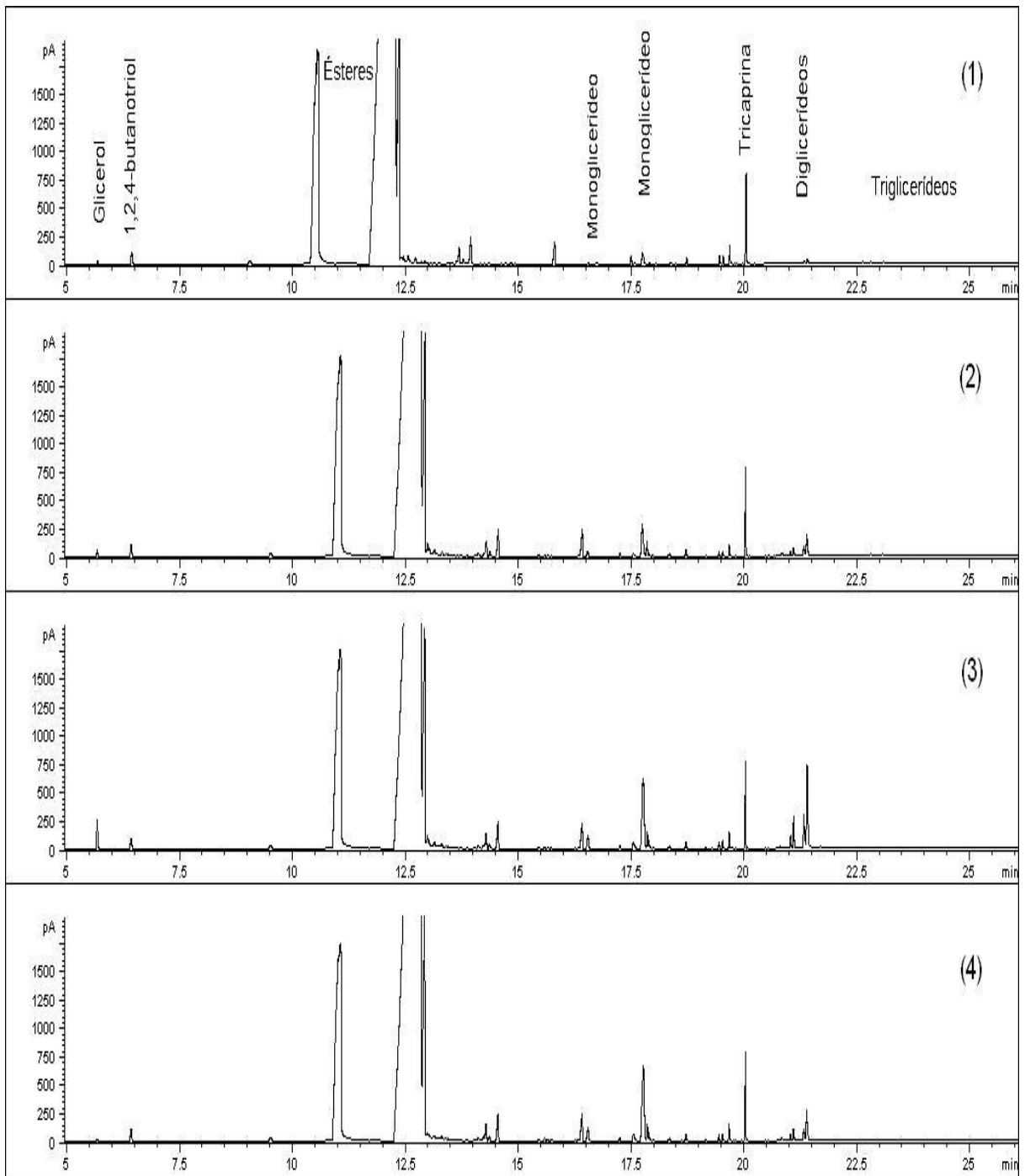
O primeiro ensaio cronologicamente realizado nas amostras, após suas produções, foi a titulação Karl Fischer coulométrica que mostrou existir quantidades elevadas e indesejadas de água dissolvida nos produtos obtidos. Como já foi descrito anteriormente, o biodiesel de soja é capaz de absorver e reter moléculas de água até 0,09% de sua massa.<sup>70</sup> Visando resolver o problema, um estudo mais detalhado de secagem foi conduzido e será detalhado nos estudos complementares deste capítulo.

Os números obtidos no ensaio de cromatografia gasosa apresentaram resultados definitivos quanto ao rendimento das reações. Os valores descritos na Tabela 14 revelaram resultados muito bons, se considerarmos uma

produção simples em laboratório. Os resultados para mono e digliceróis não foram satisfatórios nos produtos do segundo e terceiro ciclos, mesmo levando-se em conta os limites de aceitação de cada análise (ver Anexo 1). Ainda assim, esses resultados foram considerados muito próximos do ideal.

O processo de lavagem do 3º ciclo se mostrou mais eficiente, dado o resultado obtido para a glicerina livre, e foi realizado com maior rigor. Usou-se a mesma quantidade de água salinizada em relação à quantidade de biodiesel, porém com agitação mais vigorosa que as duas primeiras lavagens. O teor de glicerol livre produto do 3º ciclo se apresentou dentro da especificação nacional (0,02%).

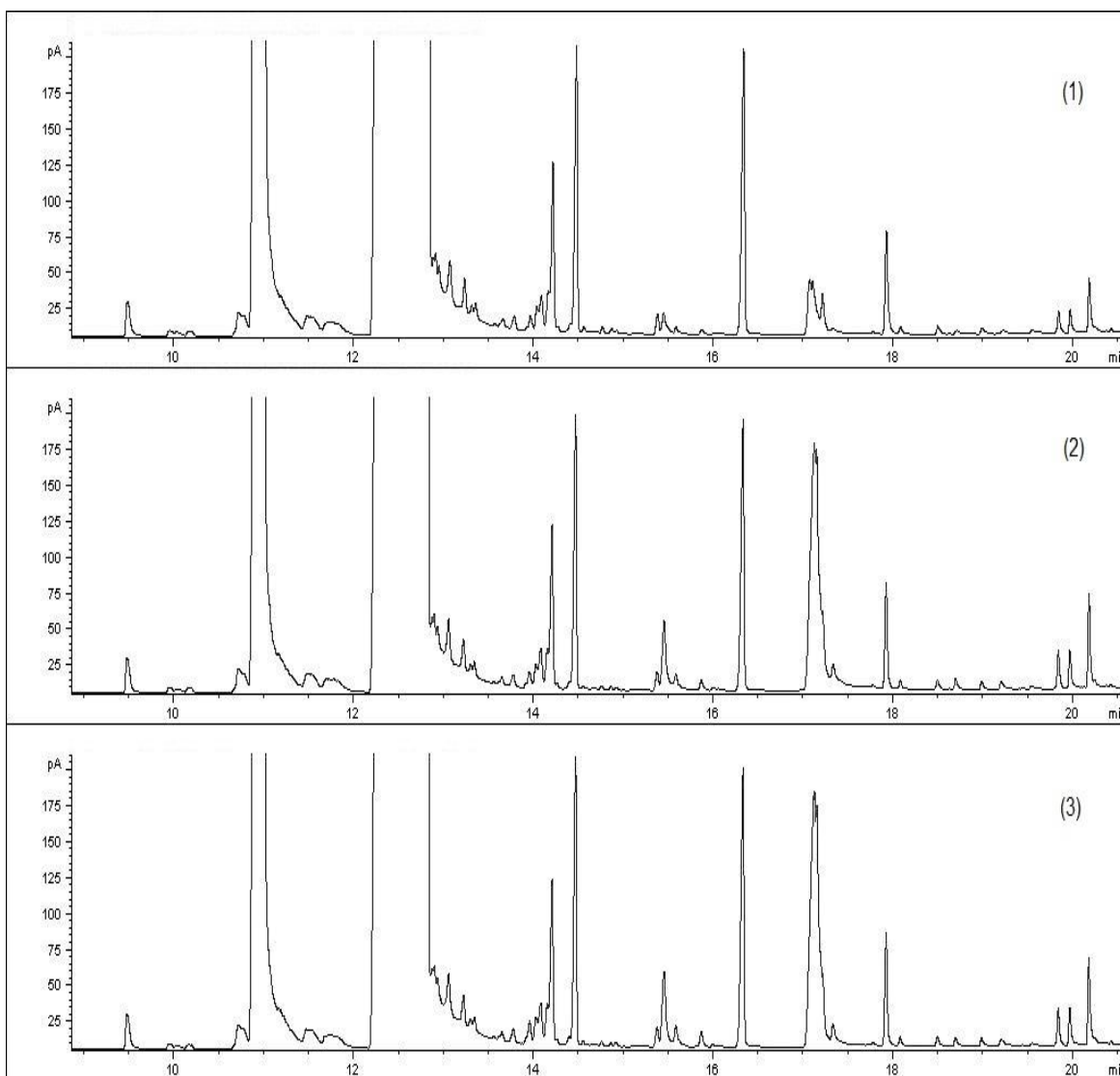
Em termos gerais, a lavagem do biodiesel é um processo que ainda precisa ser otimizado. Nas usinas brasileiras são utilizados em média, para a purificação do biodiesel um volume três vezes maior de água para cada litro de biodiesel produzido. O objetivo é retirar o excesso de catalisador, álcool, sabão e glicerol residual. Porém, essa água de lavagem após cumprir seu objetivo retorna, evidentemente, com um alto teor de óleos e graxas e não pode ser descartada sem tratamento.<sup>73</sup> Na Figura 19, são mostrados os cromatogramas obtidos no ensaio de glicerol livre e total.



**Figura 19:** Cromatogramas obtidos para amostra padrão NIST (1) e para os produtos dos Ciclo 1 (2), Ciclo 2 (3) e Ciclo 3 (4) do processo de transesterificação do óleo de soja em rota etílica com catalisador KF/MgO para ensaio de glicerol livre e total.

Com relação aos mono, di e triacilgliceróis a reação se mostrou mais completa no ciclo 1, ciclo 3 e ciclo 2, respectivamente. Os resultados para o teor de ésteres fornecem a mesma indicação. Tais dados ajudam a corroborar a possibilidade de erros experimentais, pois o catalisador no ciclo 3 apresentou

maior eficiência que no ciclo 2. Conclui-se assim que a reação de transesterificação do óleo de soja por rota etílica utilizando o catalisador KF/MgO possui alta eficiência se o processo for seguido cautelosamente sempre da mesma forma. Na Figura 20 são apresentados os cromatogramas obtidos no ensaio de teor total de ésteres onde todos os picos apresentados nas três figuras correspondem aos ésteres que compõe o biodiesel obtido.



**Figura 20:** Cromatogramas dos ésteres obtidos para os biodiesels do (1) Ciclo 1, (2) Ciclo 2 e (3) Ciclo 3 com catalisador KF/MgO onde toda a área dos picos representados é somada para o cálculo do teor total de ésteres.

## 4.4. Estudos complementares

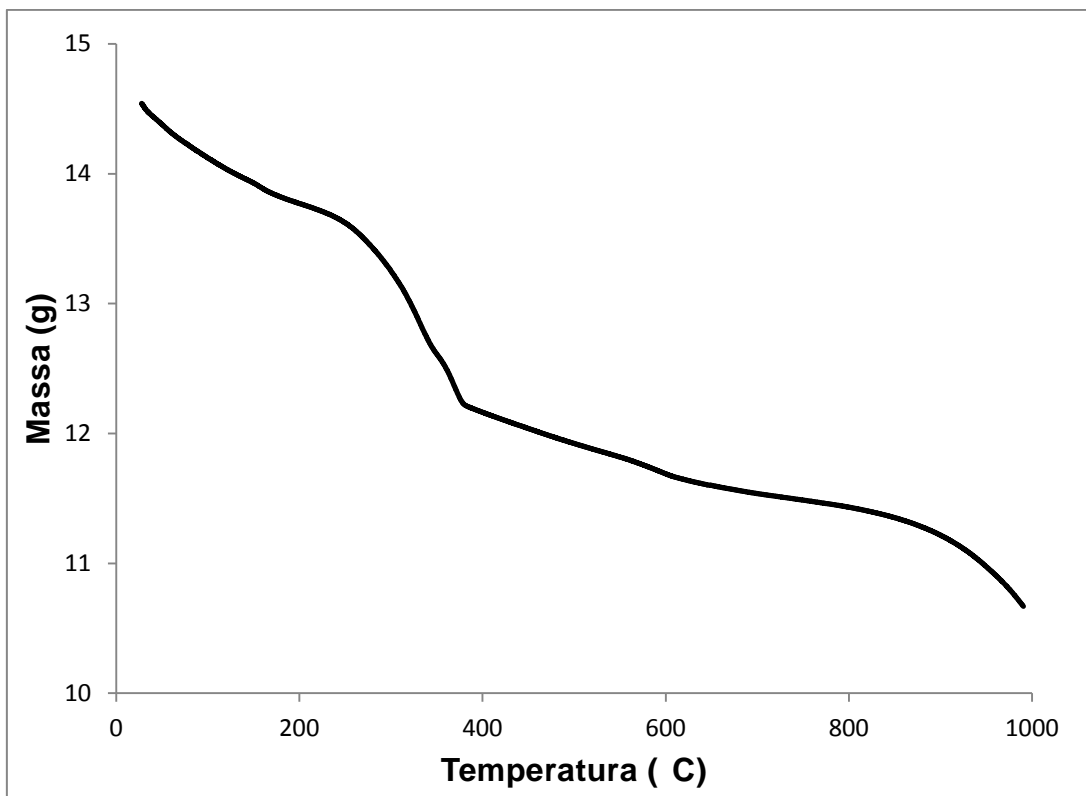
### 4.4.1. Curva termogravimétrica do óxido de magnésio e do fluoreto de potássio

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica que mede a variação de massa de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura. Enquanto a amostra é aquecida, a perda de massa é acompanhada e pode ser relacionada a muitos fenômenos, como desidratação, sublimação, decomposição, entre outros.<sup>74</sup>

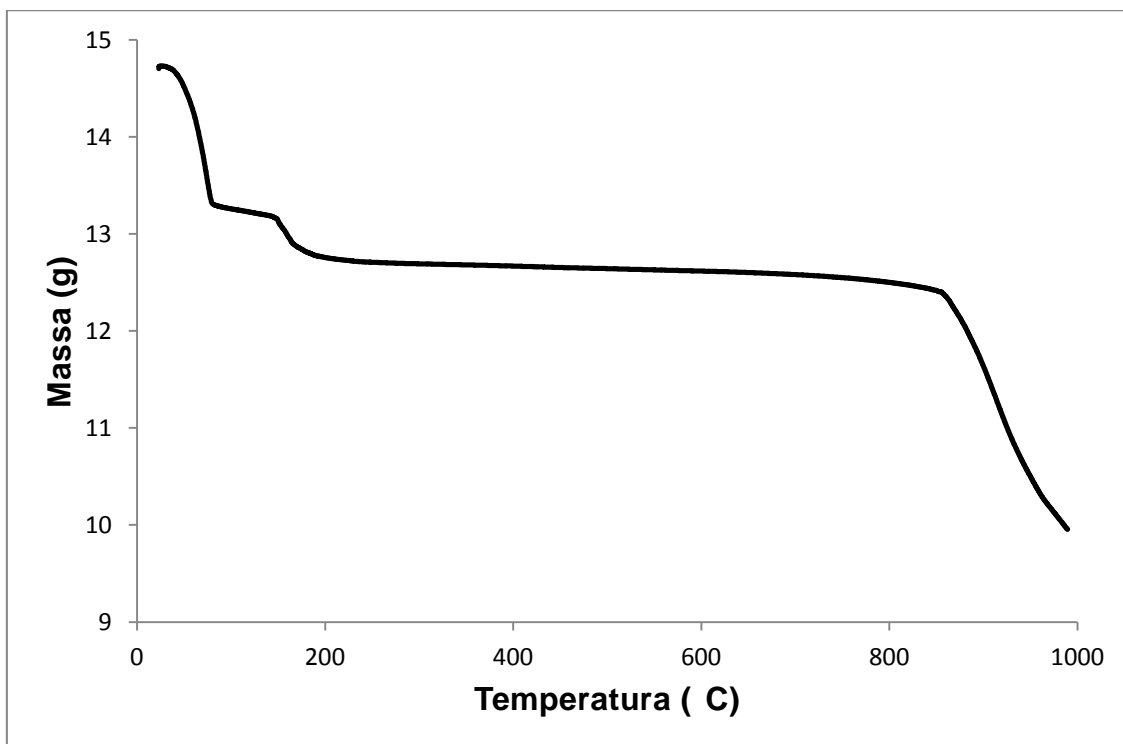
Na execução dos processos de transesterificação deste trabalho, o catalisador e o promotor foram preparados e adicionados ao sistema reacional sem nenhuma preparação prévia. Ambos foram retirados dos frascos em sua forma hidratada e levados para a maceração e quaisquer modificações nesse processo não levou a produções com mesma eficiência.

Assim, visando complementar as informações sobre o óxido de magnésio e o fluoreto de potássio utilizados, realizou-se um ensaio termogravimétrico para investigar a concentração real de óxido de magnésio e de fluoreto de potássio existente na mistura catalítica, quando essa é retirada da mufla em seu processo de ativação (300 °C) e após sua calcinação ao concluir um ciclo reacional (650 °C). As curvas obtidas aparecem nas Figuras 21 e 22.

As curvas de termogravimetria (TG) foram obtidas em um analisador térmico da TA Instruments (modelo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA) utilizando ar sintético (99,999%) como gás de purga a 100 mL.min<sup>-1</sup>. As análises foram obtidas a partir da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figura 21:** Curva TG obtida para o óxido de magnésio.



**Figura 22:** Curva TG obtida para o fluoreto de potássio.



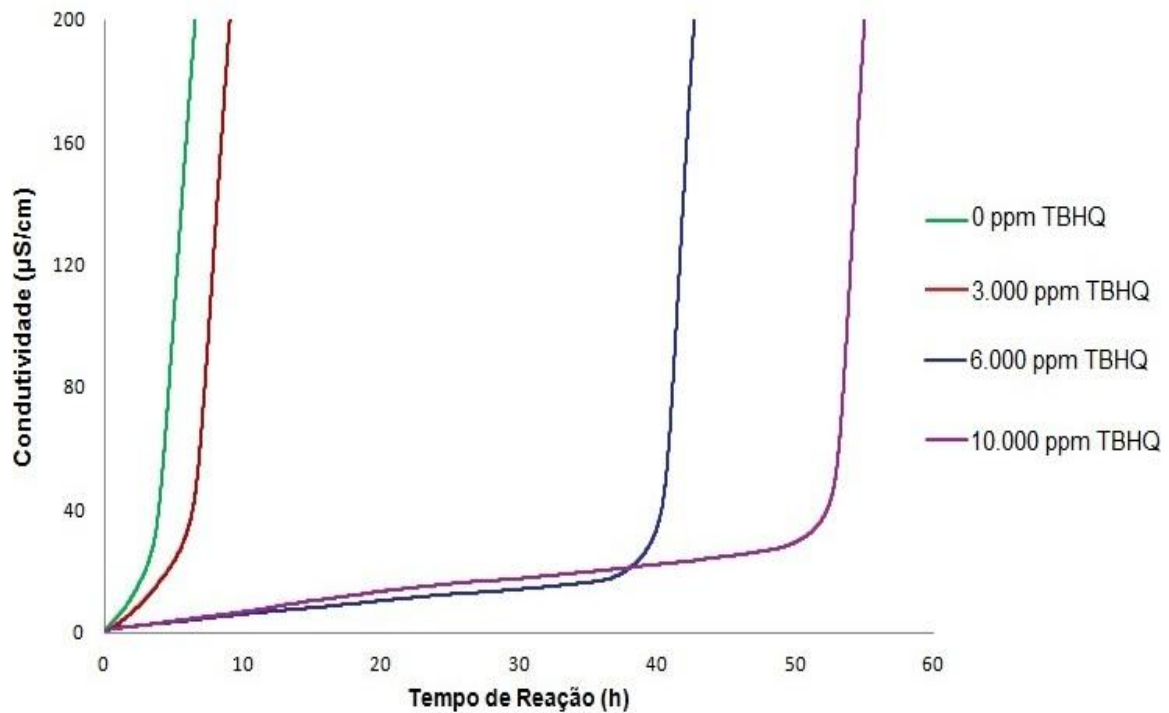
Os resultados das curvas termogravimétricas na figura 22 apontam uma perda de massa do fluoreto de potássio de 13,7% até 300 °C (temperatura de ativação do catalisador) e praticamente nenhuma perda extra até 650 °C (temperatura de calcinação/reciclo). Já o resultado da curva do óxido de magnésio (figura 21) apontou uma diminuição da massa inicial em 8,9% até 300 °C e um aumento dessa perda para 20,2% até 650 °C, provavelmente devido ao processo reversível de desidroxilação. Esse último dado sobre o óxido de magnésio em sua temperatura de recuperação para reciclo, explica boa parte da perda da mistura catalítica entre os três ciclos consecutivos que foram realizados. Além disso, é provável que o óxido de magnésio estivesse em concentrações um pouco abaixo do ideal (alcançado no 1º Ciclo) quando foram preparados os segundo e terceiro ciclos, o que resultou em menores rendimentos reacionais e teores de mono e diglicéris mais elevados.

Finalizando o objetivo principal desse estudo complementar, pode-se afirmar que as concentrações reais da mistura catalisadora ideal foram: MgO = 53,1% m/m e KF = 46,9% m/m.

#### **4.4.2. Adição de antioxidante TBHQ**

Este estudo visou sanar o problema do biodiesel quanto a estabilidade à oxidação, onde o mesmo apresentou valores inadequados à Resolução 14/2012. O biodiesel obtido no primeiro ciclo de reação foi submetido à adição de antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Estudos sobre a aditivção de ésteres etílicos de óleo de soja com este antioxidante<sup>71</sup> nortearam a condução desta pesquisa.

Foram adicionadas alíquotas de 3.000, 6.000 e 10.000 ppm ao biodiesel produzido e procedeu-se a análise em equipamento Rancimat 743. Os resultados são mostrados na Figura 23.



**Figura 23:** Curvas obtidas nos ensaios de estabilidade à oxidação para o biodiesel produzido no ciclo 1 com catalisador KF/MgO enriquecido com diferentes adituações de antioxidantes.

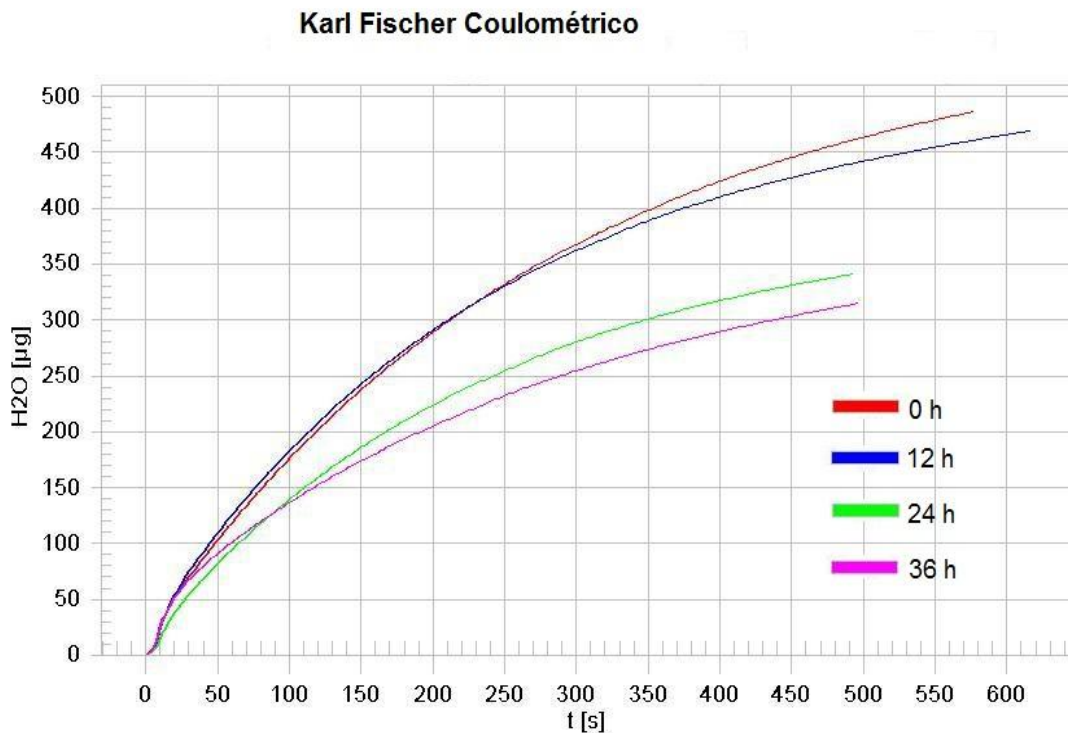
Os períodos de indução encontrados foram os seguintes: 3,82 h; 6,63h; 39,8 h e 52,7 h para as adições de 0, 3.000, 6.000 e 10.000 ppm de TBHQ, respectivamente. Tais resultados apontaram que uma adição de 3.000 ppm de TBHQ já é suficiente para que o biodiesel se enquadre na especificação nacional, a qual exige um período de indução mínimo de 6 horas.

Com relação ao mesmo estudo que foi conduzido com o produto da catálise com o *tris*-dodecilsulfato de cério(III), o biodiesel produzido com o KF/MgO exigiu muito menor adituação. Isso deve estar relacionado ao fato da reação com KF/MgO ser conduzida a apenas 80 °C por 2 horas enquanto a outra produção exige temperatura de 100 °C por 6 horas. A própria coloração do biodiesel ao ser retirado do reator dá um indício de leve oxidação do biodiesel da produção anterior.

#### 4.4.3. Secagem do biodiesel

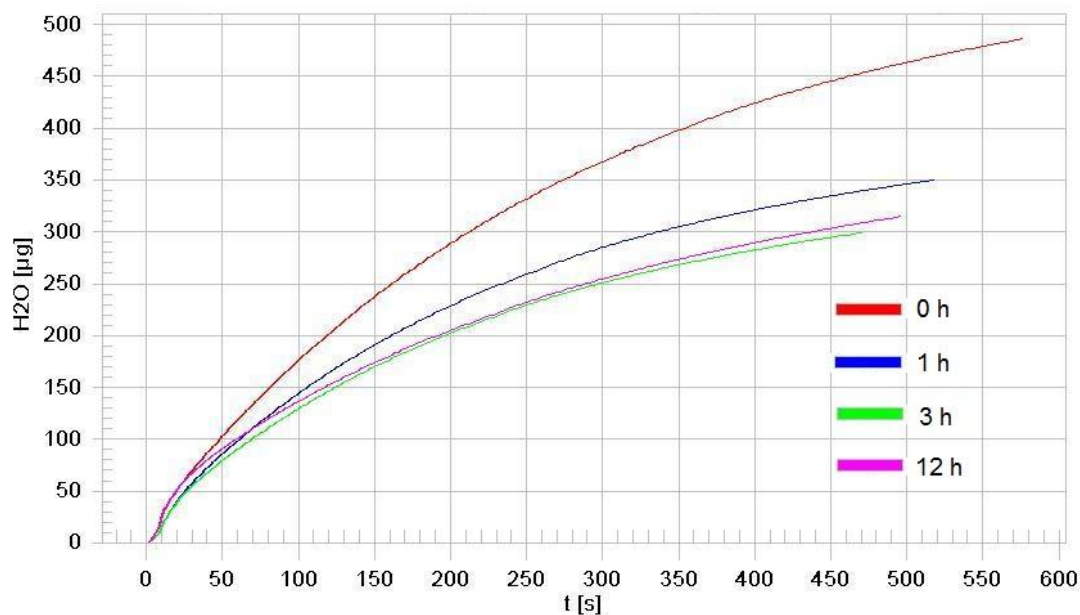
Este estudo visou sanar o problema do teor de água obtido no biodiesel produzido com o KF/MgO, verificando a eficácia de dois tipos de secantes: Peneira Molecular 3 Å e Sílica Gel.

O biodiesel do 1º Ciclo foi dividido em duas partes e adicionou-se a cada um 10% m/m de peneira molecular e 10% m/m de sílica gel azul. Após certo tempo, foram analisadas alíquotas para a determinação do teor de água no titulador Karl Fischer coulométrico. As Figuras 24 e 25 mostram as curvas obtidas das análises para os dois tipos de secantes.



**Figura 24:** Curvas obtidas na titulação de amostras de biodiesel secadas com peneira molecular 3 Å por 0, 12, 24 e 36 horas.

### Karl Fischer Coulométrico



**Figura 25:** Curvas obtidas na titulação de amostras de biodiesel secadas com sílica gel por 0, 1, 3 e 12 horas.

As curvas apontam a diminuição do teor de água conforme o tempo crescente de secagem. A Tabela 15 apresenta os valores em mg/kg (ppm) encontrados.

**Tabela 15:** Valores em mg de água/kg de biodiesel encontrados nas titulações.

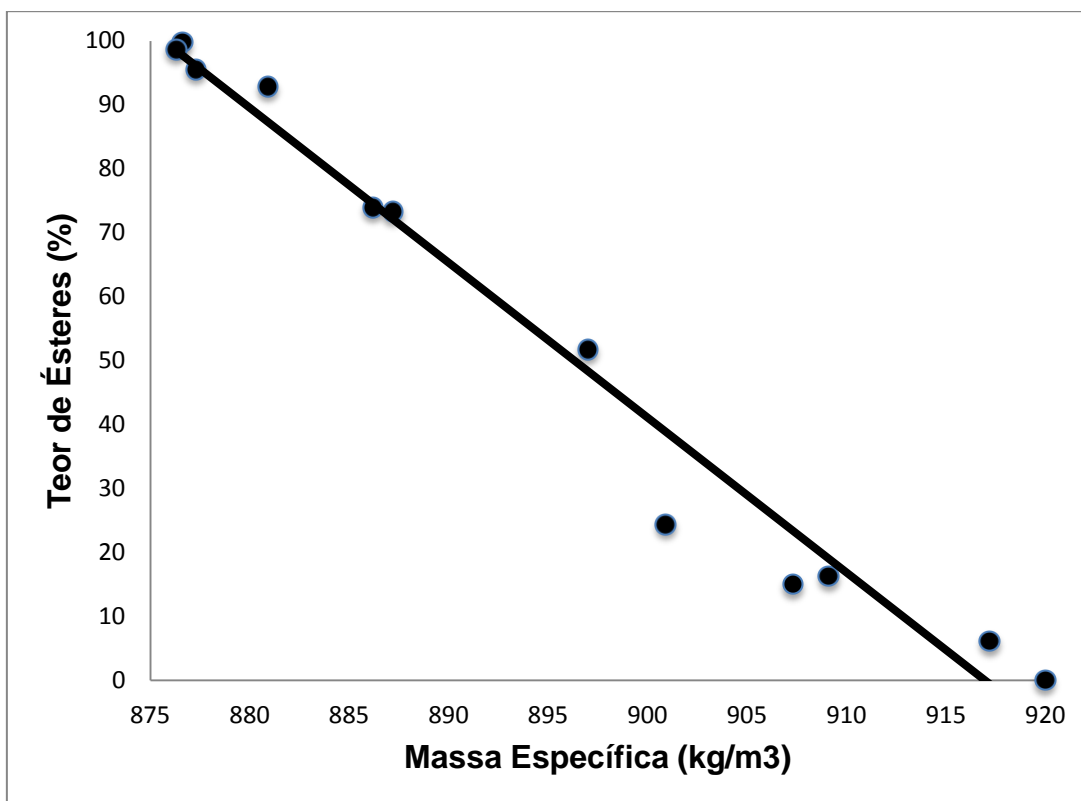
	0h	1h	3h	12h	24 h	36 h
Peneira Molecular 3 Å	493,2	-	-	442	270,1	219,7
Sílica Gel	493,2	318,8	301,8	273,2	-	-

Ressalta-se que os resultados obtidos com 1 e 3 horas de secagem com peneira molecular não apresentaram nenhuma diminuição significativa de redução da umidade presente no biodiesel e por isso não foram registrados na Tabela 15.

Em geral, os dois sólidos se mostraram eficientes para adequar o biodiesel produzido a especificação nacional (máx. 380 mg/kg). Porém a secagem com sílica gel se revelou muito mais rápida. Em apenas uma hora na presença da sílica, o biodiesel apresentou uma redução do teor de água de 35%, apresentando neste tempo um resultado já satisfatório para as necessidades brasileiras. A secagem com peneira molecular necessitou de tempo maior, 24 horas.

***Relação entre a massa  
específica e o teor de ésteres***

Analisando-se os dados obtidos em todos os processos de transesterificação executados neste trabalho, observou-se uma relação direta entre a massa específica e o teor de ésteres nas amostras analisadas (Figura 26). Tal observação pode demonstrar que a densidade absoluta apresenta-se como um bom parâmetro para análise de processo na produção de biodiesel.



**Figura 26:** Curva do teor total de ésteres em função da massa específica analisada nas transesterificações etílicas do óleo de soja com os catalisadores  $Ce(DS)_3$ ,  $Ce/HUSY$  e  $KF/MgO$ .

Os dados mostrados no gráfico da Figura 26 se referem a todos os produtos dos processos realizados com os 3 catalisadores diferentes trabalhados nesse estudo. Os pontos se ajustam melhor à curva em teores elevados de ésteres, porém esse comportamento é previsível já que a curva de análise cromatográfica cobre somente valores altos. Todos os baixos valores obtidos possuem erros elevados já que são pontos completamente fora da curva analítica, mas que mereciam ser considerados nesse trabalho.

Assim, o objetivo desse estudo complementar foi mostrar que uma análise simples e muito rápida fornece importante indício a respeito do

rendimento da reação. À medida que os ésteres são formados e as concentrações de mono, di e triglicerídeos diminuem, a massa específica do produto de reação cai de, aproximadamente,  $920 \text{ kg/m}^3$  para  $876 \text{ kg/m}^3$ . Evidentemente, esse comportamento foi estudado para a produção de biodiesel etílico de soja e as massas específicas se referem ao produto lavado e secado. Estudo semelhante foi conduzido por Ghanei e colaboradores investigando propriedades físicas durante processo de transesterificação do óleo de girassol obtendo resultados próximos aos encontrados neste trabalho.<sup>75</sup>



# ***Conclusões***

A partir das experiências conduzidas nesse trabalho, os catalisadores *tris*-dodecilsulfato de cério(III), Ce/HUSY e KF/MgO foram sintetizados e importantes dados a respeito do uso dos mesmos em reações de transesterificação foram obtidos.

Observou-se boa eficiência do catalisador ácido de Lewis *tris*-dodecilsulfato de cério(III) na produção de biodiesel a 110 °C, pressão autógena e tempo reacional de 6 horas. Os resultados para o biodiesel produzido apontaram elevado teor de ésteres (92,8%), pouco abaixo da especificação, necessitando de melhoramentos no catalisador quanto a sua heterogeneidade reacional. O biodiesel produzido se apresentou dentro das especificações nacionais na maioria dos parâmetros analisados, necessitando de aditivação com antioxidantes e maior rigor no processo de secagem. Merece destaque ainda que o Ce(DS)<sub>3</sub> é mais efetivo na transesterificação por via etílica do que na via metílica, o que se deve provavelmente à desigual solubilidade do catalisador em cada um dos álcoois.

Quanto ao catalisador Ce/HUSY, o processo de produção de biodiesel resultou em muito baixo rendimento, embora a recuperação do catalisador tenha sido muito eficiente. A realização dos três ciclos apresentou produtos com baixo teor de ésteres e alta concentração de diglicerídeos e triglicerídeos. Os biodiesels produzidos forneceram, em sua maioria, números fora dos parâmetros da Resolução ANP 14/2012, o que resultou em interrupção do processo de busca por melhores resultados. O elevado tempo reacional e o alto gasto energético tornariam o processo completamente inviável para produção em grande escala. Vale mencionar, que, com relação a outros trabalhos realizados com o mesmo catalisador, o copo reacional em material “teflon” foi o único diferencial utilizado, pois os reatores utilizados anteriormente continham cubas em aço inox e esta pode ser uma explicação para as baixas conversões a ésteres no copo de teflon.

O catalisador KF/MgO apresentou resultados muito satisfatórios para a reação de transesterificação. Os biodiesels produzidos nos três ciclos de reação apresentaram elevados teores de ésteres e baixa concentração de triglicerídeos e produtos intermediários, demonstrando o bom rendimento do

processo. Os valores obtidos em quase todos os parâmetros estiveram em conformidade com os limites estabelecidos pela ANP e a recuperação do catalisador apresentou-se muito eficiente (cerca de 7% de perda de massa). O problema da umidade residual também foi detectado e sanado com facilidade, sendo que a sílica gel se mostrou muito eficiente para tal fim. A baixa necessidade de adição de antioxidantes foi surpreendente e extremamente favorável. O biodiesel produzido que recebeu a adição de apenas 3.000 ppm de TBHQ foi aprovado no teste de estabilidade.

## Referências

- [1] Padula, A. D.; Plá, J. A.; Benedetti, O.; Rathman, R.; Silva, L. P.; Estudo analítico interdisciplinar de viabilidade da cadeia produtiva de biodiesel no Brasil. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, 2005.
- [2] Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, 23(4), 2000.
- [3] Resolução ANP nº14 de 11 de maio de 2012, DOU 18/05/2012.
- [4] Santos, A. P. B.; Pinto, A. C.; Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. Química Nova, v. 31, p. 58-62, 2009.
- [5] Goldemberg, J; Biomassa e energia. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.
- [6] Silva, E. P.; Camargo, J.C.; Chrestan, P. D.; Recursos energéticos e meio ambiente: uma visão geral. Revista "O Setor Elétrico", Ed. 73, 2012.
- [7] Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil. Disponível em: <[http://www2.camara.gov.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/tema3/2005\\_177.pdf](http://www2.camara.gov.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/tema3/2005_177.pdf)>. Acesso em: 04 Abr 2012.
- [8] Rathman, R.; Benedetti, O.; Plá, J. A.; Padula, A. D.; Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? Disponível em:<[http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/iiseminario/sistemas/sistemas\\_03.pdf](http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/iiseminario/sistemas/sistemas_03.pdf)>. Acesso em: 04 abr 2012.
- [9] Boletim Mensal de Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=58145&m=boletim&t1=&t2=boletim&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebuster=1319500117156>. Acesso em: 16 out 2011.
- [10] Leite, R. C. C.; Leal, M. R. L. V.; O biocombustível no Brasil. Novos Estudos, CEBRAP, nº 78, p. 15-21, 2007.

- [11] Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: Uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, v. 32, nº 3, p. 793-808, 2009.
- [12] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Sarbio; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, vol. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- [13] Geris, R.; Santos, N. A.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v. 30, nº 5, p. 1369-1373, 2007.
- [14] Udaeta, M. E. M.; Baitelo, R. L.; Burani, G. F.; Grimoni, J. A. B.; Comparação da produção de energia com diesel e biodiesel analisando todos os custos envolvidos. 5º Encontro de Energia no Meio Rural, 2004, Campinas (SP). Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022004000100039&lng=en&nrm=iso](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022004000100039&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 19/03/2012.
- [15] Mittelbach, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *BioresourTechnology*, n. 56, p. 7-11, 1996.
- [16] Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica* 3ª edição. Editora Bookman, Porto Alegre, 2003.
- [17] Guesti, G. F.; Macedo, J. L.; Cavalcanti, Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, vol. 355, p. 139-147, 2009.
- [18] Dimian, A. C.; Srokol, S. W.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Rothenberg, G.; Interrelation of chemistry and process design in biodiesel manufacturing by heterogeneous catalysis. *Topics in Catalysis*, v 53, nº 15-18, p. 1197-1201, 2010.
- [19] Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos. *Química Nova*, v. 34, nº 3, p. 477-486, 2011.
- [20] Matto, F. C. G.; Souza, J. A. S.; Cotrim, A. B. A.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Guesti, G. F.; Lewis acid/surfactante rare earth trisdodecylsulfate catalysts for biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis*, v. 423-424, p. 1-6, 2012.

- [21] Moreno, E. L.; Rajagopal, K.; Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*, v. 32, nº 2, p. 538-548, 2009.
- [22] Baird, C; *Química Ambiental*, 2ª edição. Editora Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [23] Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*. Pergamon Press, Great Britain, 1984.
- [24] Martins, T. S.; Hower, T. L. R.; Freire, R. S.; Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Química Nova*, vol. 30, nº 8, p. 2001-2006, 2007.
- [25] Lauril Sulfato de Sódio. *Química Nova Interativa*. Disponível em: [http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=AktUyeQH8DRPhB4\\_cKw5MwNLQMRpgJA7pq4oqPrMygUJxUdo4dzOuhjUmMtxvTTJr8UPBCDr9YL-4S-BbSPQ==](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=AktUyeQH8DRPhB4_cKw5MwNLQMRpgJA7pq4oqPrMygUJxUdo4dzOuhjUmMtxvTTJr8UPBCDr9YL-4S-BbSPQ==). Acesso em: 29 maio 2012.
- [26] González, H. H. R.; Bustillos, L. G.; Fernandez I. M.; Cortes, J. J.; Moroyoqui, P. G.; Efectos de los surfactantes en la biorremediación de suelos contaminados com hidrocarburos. *Química Viva*, v. 9, nº 3, 2010.
- [27] Manabe, K.; Limura, S.; Sun, X.; Kobayashi, S.; Dehydration reactions in water. Bronsted acid-surfactant-combined catalyst for ester, ether, thioether and dithioacetal formation in water. *J. American Chemical Society*, 124, p. 11971-11978, 2002.
- [28] Hasaninnejad, A.; Abdolkarim Z.; Zolfigol, M. A.; Shekouhy, M; Zirconium tetrakis(dodecyl sulfate) as an efficient lewis acid-surfactant combined catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in aqueous media. *Synthetic communications*, v. 39, p. 569-579, 2009.
- [29] Kumar, A.; Gupta, M. K; Kumar, M.; Non-ionic surfactant catalyzed synthesis of Betti base in water. *Tetrahedron letters*, v. 51, p. 1582-1584, 2010.
- [30] Jiang, X.; Li, H.; Zhu, W.; He, L.; Shu, H.; Lu, J.; Deep desulfurization of fuels catalysed by surfactant-type decatungstates using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant. *Fuel*, v. 88, p. 431-436, 2009.
- [31] Milano-Brusco, J. S.; Nowothnick, H.; Schwarze, M.; Schomacker, R.; Catalytic reactions in surfactant systems: Product isolation and catalyst recycling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 1098-1104, 2010.

- [32] Shiri, M., Zolfigol, M. A.; Surfactant-type catalysts in organic reactions. *Tetrahedron*, v. 65, p. 587-598, 2009.
- [33] Giannetto, G.; Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, 1ª ed. Editorial innovación tecnológica, Caracas, 1990.
- [34] Ciola, R.; Fundamentos da Catálise. Editora da Universidade de São Paulo – Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- [35] Lemos, F.; Ribeiro, F. R.; Kern, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.; Influence of the cerium content of CeHY catalysts on their physicochemical and catalytic properties. *Applied Catalysis*, vol. 29, p. 43-54, 2009.
- [36] Guesti, G. F.; Macedo, J.L.; Braga, P.R.S; Costa, A. A.; Dias, J.A.; Dias, S. C. L.; Investigação da produção de biodiesel via catálise heterogênea: Influência das propriedades ácidas estruturais das zeólitas HUSY e Ce/USY. XXII Congresso Ibero-Americano de Catálise, 2010, Vi na Del Mar, Chile.
- [37] Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; Zeólitos – Um nanomundo ao serviç o da catálise. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [38] Araújo, D. R.; Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- [39] Atkins, P; Jones, L.; Princípios de Química. Terceira edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2006.
- [40] Caus , M.; Dovesi, R.; Pisani, C.; Roetti, C.; Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide. *Physical Review B*, v. 33, p. 1308-1316, 1986.
- [41] Xu, C.; Enache, D. I.; Lloyd, R.; Knight, D. W.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J.; MgO catalysed triglyceride transesterification for biodiesel. *Catalysis letters*, v. 138, p. 1-7, 2010.
- [42] Liang, X.; Gao, S.; Yang, J.; He, M.; Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil. *Renewable energy*, vol. 34, p. 2215-2217, 2009.
- [43] Meher, L. C.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Naik, S. N.; Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basics catalysts. *Eur. J. Lipid Science and Technology*, 108, p. 389-397, 2006.

- [44] Endalew, A. K.; Kiros, Y; Zanzi, R.; Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and bioenergy*, vol 35, p. 3787-3809, 2011.
- [45] Wan, T.; Yu, P.; Gong, S.; Li, Q.; Luo, Y; Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseed oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 998-1003, 2008.
- [46] Hattori, H.; Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 247-259, 2001.
- [47] Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, v. 32, p 1596-1608, 2009.
- [48] Silveira, E. L. C.; Caland, L. B.; Tubino, M.; Lopes, O.; Ponto de Fulgor: Uma alternativa para avaliar o teor de álcool no biodiesel. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia-SP.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 93: Standard test methods for flash point by Pensky-Martens closed cup tester. Pennsylvania, 2010.
- [50] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 14103: Fat and oils derivatives – Fatty Acid Methyl Esters – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Brussels, 2003.
- [51] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15764: Biodiesel – Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa . Rio de Janeiro, 2009.
- [52] Fonte: <http://www.pherobase.com/database/compound>, il.
- [53] American Society for Testing and Materials. D4530: Standard test method for determination of carbon residue (Micro Method). Pennsylvania, 2008.
- [54] Furtado, A.; Batista E.; Spohr I.; Filipe E.; Medição da Massa Volúmica por densimetria de tubo vibrante – Calibração, Rastreabilidade e Incertezas. 3º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Metrologia, ISEP, Porto, 2008.
- [55] Fonte: [http://www.anton-paar.com/DensityMeter/59\\_Corporate\\_en?Productgroup\\_id=2#Expertise](http://www.anton-paar.com/DensityMeter/59_Corporate_en?Productgroup_id=2#Expertise), il. color.



[56] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10441: Produtos de Petróleo – Líquidos Transparentes e Opacos – Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica . Rio de Janeiro, 2007.

[57] Jain, S.; Sharma, M. P.; Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1937-1947, 2010.

[58] Knothe, G.; Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88, p. 669-677, 2007.

[59] Guesti, G. F.; Preparação e caracterização de catalisadores para produção de biocombustíveis. 2009. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

[60] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 9, n. 3, May 1998.

[61] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14065: Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2006.

[62] American Society for Testing and Materials. D6371: Standard test method for cold filter plugging point of diesel and heating fuels. Pennsylvania, 2005.

[63] American Society for Testing and Materials. D5453: Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel and engine oil by ultraviolet fluorescence. Pennsylvania, 2005.

[64] European Committee for Standardization. EN 14112: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Brussels, 2003.

[65] American Society for Testing and Materials. D664: Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. Pennsylvania, 2011.

[66] European Committee for Standardization – International Organization for Standardization. EN ISO 12937: Petroleum products – Determination of water coulometric Karl Fischer titration method. Brussels, 2000.

[67] American Society For Testing And Materials. D6584: Determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography. Pennsylvania, 2011.

[68] Couto, E.M.; Oliveira, J.C.M.; Silva, E.J.; Terezo, A.J.; Stachack, F.F.F.; Fernandes, C.H.M.; Trevisan, N.M.; Hoshino, T.T. ; Influência do Residual de Álcool de cadeia curta no ponto de fulgor de óleo diesel B5 e biodiesel de soja e sebo. 51º Congresso Brasileiro de Química, São Luís, 2011.

[69] Cavalcante, M. S; Bastos, R. R. C .; Lima, E. T. L.; Conceição, L. R. V.; Costa, C. E. F.; Rocha Filho, G. N.; Zamian, J. R.; Avaliação de propriedades em blendas de biodiesel de palma/soja. 51º Congresso Brasileiro de Química, São Luís, 2011.

[70] Vieira, J. A. V.; Dias, B. S.; Lima, M. S. S.; Estudo de higroscopicidade do biodiesel. Revista Alcoobras, nº 107, 2006.

[71] Domingos, A. K; Saad, E. B.; Vechiatto, W. W. D.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P.; The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). J. Braz. Chem. Soc, v. 18, nº 2, p. 416-423, 2007.

[72] Guesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Costa, A. A.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Investigação dos ciclos catalíticos das zeólitas USY e Ce/USY na transesterificação de óleo de soja com etanol para a produção de biodiesel. 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007.

[73] Brito, J. F.; Ferreira, L. O.; Silva, J. P.; Ramalho, T. C.; Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. Química Nova, publicação web 2012. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/Artigos/AR11408.pdf>. Acesso em 01/07/2012.

[74] Pereira, J. G.; Okumura, F.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G.; Termogravimetria: Um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. Química Nova, v. 32, nº 6, p. 1661-1666, 2009.

[75] Ghanei, R.; Morardi, G. R.; TaherpourKalantari, R.; Arjmandzadeh, E.; Varianton of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1593-1598, 2011.

[76] American Society For Testing And Materials. D3244: Standard practice for utilization of test data to determine conformance with specifications. Pennsylvania, 2007.

[77] Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Como fazer experimentos. Editora Bookman, 4<sup>a</sup> ed., Porto Alegre, 2010.

# ***Anexos***

## **Anexo 1: Limites de aceitação para cada análise efetuada.**<sup>75,76</sup>

O limite de aceitação (LA) é igual ao valor especificado mais um termo que reflete a probabilidade de uma diferença entre o valor verdadeiro e um valor observado de uma determinada propriedade.

$$LA = S + (\sigma D / \sqrt{N})$$

Onde:

S = valor especificado;

$\sigma$  = desvio padrão das medidas para o método realizado sob condições de reprodutibilidade;

D = desvio entre o valor especificado e o valor medido para uma probabilidade específica;

N = numero de diferentes laboratórios cujos resultados são usados para estabelecer um valor médio robusto.

A reprodutibilidade é definida como a diferença entre dois resultados de ensaios, individuais e independentes, obtidos por operadores diferentes, trabalhando em laboratórios distintos e em amostras de material idêntico, com a execução correta e normal deste método que seria ultrapassada em longo prazo em apenas 1 caso em 20.

$$R = \sigma \cdot t_{95} \cdot \sqrt{2}$$

Onde a  $\sqrt{2}$  é explicada pelo número de diferentes laboratórios definidos no conceito de reprodutibilidade (N = 2) e  $t_{95}$  possui valor de 1,96 em sua condição mais restrita (quando o grau de liberdade tende a infinito e a distribuição de student se iguala a normal).

Assim,

$$R = \sigma \cdot (1,96) \cdot (\sqrt{2})$$

$$\sigma = R / 2,77$$

$$\sigma = 0,361.R$$

Substituindo na expressão do limite de aceitação:

$$LA = S + (0,361.R.D / \sqrt{N})$$

Considerando  $D = + 1,645$  para a especificação máxima e  $D = - 1,645$  para especificação mínima (valores com 95% de probabilidade segunda distribuição t student) e que os resultados são obtidos por 1 laboratório apenas, tem-se:

$$LA = S + (0,361).R.(\pm 1,645) / \sqrt{1}$$

$$LA = S \pm 0,594.R$$

A partir da última expressão descrita, foram calculados os limites de aceitação baseados nos dados de reprodutibilidade de cada técnica efetuada. Os valores são descritos na Tabela 16 a seguir.

**Tabela 16:** Limites de aceitação para as análises efetuadas.

<b>Ensaio</b>	<b>Limite de Aceitação</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Limite de Aceitação</b>
Ponto de Fulgor	(100,0 - 4,2)°C	Teor de Água	(380 + 91) mg/kg
Massa Específica a 20 °C	(850,0 - 0,3) mm <sup>2</sup> /s (900,0 + 0,3) mm <sup>2</sup> /s	Glicerol Livre	(0,020 + 0,006)%
Viscosidade Cinemática 40 °C	(3,000 - 0,019) mm <sup>2</sup> /s (6,000 + 0,034) mm <sup>2</sup> /s	Glicerol Total	(0,25 + 0,03)%
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	(19 + 1) °C	Monoglicerídeos	(0,80 + 0,32)%
Enxofre Total	(10,0 + 2,0) mg/kg	Diglicerídeos	(0,20 + 0,17)%
Estabilidade à Oxidação a 110 °C	(6,0 + 1,1) h	Triglicerídeos	(0,20 + 0,23)%
Índice de Acidez	( 0,500 + 0,018) mgKOH/g	Teor de Éster	(96,5 - 2,5)%

## Anexo 2: Trabalhos publicados

5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel  
8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

### Avaliação da Qualidade do Biodiesel Produzido por vias Metilica e Etilica com Catalisador Tris-Dodecilsulfato de Cério(III)

Eder Márcio Silva de Oliveira (IQ/UNB-CPT/ANP, [esoliveira@anp.gov.br](mailto:esoliveira@anp.gov.br)), Nayara Neiva Moura (UNB Gama, [naay.neiva@gmail.com](mailto:naay.neiva@gmail.com)), Grace Ferreira Ghesti (IQ/UNB, [grace@umb.br](mailto:grace@umb.br)), Luiz Nogueira de Souza (CPT/ANP, [lsouza@anp.gov.br](mailto:lsouza@anp.gov.br)), Sílvia C. L. Dias (IQ/UNB, [scdias@umb.br](mailto:scdias@umb.br)), Julio L. Macedo (IQ/UNB, [julio@umb.br](mailto:julio@umb.br)), José A. Dias (IQ/UNB, [jdias@umb.br](mailto:jdias@umb.br)).

Palavras Chave: Biodiesel, Catálise, Produção, Análises, Qualidade.

#### 1 - Introdução

A inclusão do biodiesel atraiu considerável atenção no cenário energético brasileiro pelo fato de se tratar de um combustível biodegradável, renovável, não tóxico e podendo ajudar a suprir a crescente demanda energética brasileira, além de diminuir a dependência de combustíveis importados (1,2).

A produção convencional de biodiesel utiliza a rota metilica em função de algumas vantagens tecnológicas e econômicas. Entretanto, a rota etilica torna-se atrativa tendo em vista que no Brasil existe uma grande disponibilidade deste produto, o qual detém baixa toxicidade e é obtido de fontes renováveis de energia. Porém, sua maior desvantagem técnica é a dificuldade de separação da glicerina durante o processo e o maior teor de água adsorvido (1,4).

O tris-dodecilsulfato de cério(III) preparado e caracterizado por nosso grupo em trabalhos prévios mostrou que o catalisador apresentou boa taxa de conversão, após 6 h de reação, numa razão molar 1:6, a 100 °C e 10% m/m de catalisador (TOF = 57,4 mol h<sup>-1</sup> molcat<sup>-1</sup>), mesmo na presença de interferentes e na reação de esterificação, o que o torna um catalisador bastante promissor para a produção de biodiesel a partir de matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL's) (2,3).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar os biodiesels metílico e etílico produzidos pela catálise com tris-dodecilsulfato de cério(III) (Ce(OSO<sub>3</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O). A avaliação se deu através de procedimentos normalizados que atendem a Resolução ANP (RANP 07/2008), visando verificar possíveis vantagens e desvantagens de cada uma das rotas utilizadas.

#### 2 - Material e Métodos

##### Material

Como matéria-prima utilizou-se óleo de soja refinado comercial (Soya<sup>TM</sup>) e Etanol (Vetec, 99,8%) pré-tratado com peneira molecular 3A (Aldrich) e para a preparação do catalisador, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (Vetec, 99%) e C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S (Dodecil sulfato de sódio) (3).

##### Preparação dos catalisadores

O catalisador tris-dodecilsulfato de cério(III), Ce(OSO<sub>3</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ou Ce(DS)<sub>3</sub>, foi sintetizado de acordo com os procedimentos descritos por Ghesti et al. (2,3).

##### Ensaio Catalítico

As reações foram realizadas em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi 1:6:0,1 (óleo:álcool:catalisador), perfazendo um volume reacional de 100 mL. O sistema foi mantido sob agitação de 1000 rpm, a 100 °C por 6 h e pressão autógena. Ao final desta etapa, os mesmos procedimentos de lavagem foram seguidos conforme Ghesti et al. (3)

##### Análises do Biodiesel

Para a verificação da qualidade do biodiesel produzido, foram realizados os seguintes ensaios (5):

- Massa específica a 20° C com a utilização de um densímetro digital Anton Paar 4500, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 14065.
- Teor de Água por titulação Karl Fischer coulométrica conforme procedimento normalizado EN ISO 12937.
- Estabilidade à oxidação a 110° C com a utilização de equipamento Rancimat da Methrom, conforme procedimento normalizado EN 14112.
- Determinação de monoglicerídeos totais, diglicerídeos totais, triglicerídeos totais, glicerina total e glicerina livre por cromatografia gasosa, conforme procedimento normalizado ASTM D6584.
- Teor total de ésteres por cromatografia gasosa, conforme procedimento normalizado ABNT NBR 15764.
- Determinação de Enxofre por fluorescência no ultravioleta, conforme norma ASTM D 5453.

Vale afirmar que os testes realizados constam na Resolução ANP que estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional (5).

#### 3 - Resultados e Discussão

O ensaio de teor de água por titulação Karl Fischer coulométrica foi o primeiro a ser realizado e apresentou os seguintes resultados médios, 302 mg/kg para o biodiesel etílico e 180 mg/kg para o biodiesel metílico. A especificação ANP para o biodiesel nacional é de no máximo 500,0 mg/kg de água. Ambos os resultados foram considerados ótimos, mostrando que o processo de desidratação do biodiesel (rotovaporização a 80° C e utilização de peneira molecular 3A) foi eficiente.

O ensaio de estabilidade à oxidação a 110° C apresentou resultados de 0,45 horas e 0,92 horas para o biodiesel etílico e metílico, respectivamente. A especificação da ANP exige que o biodiesel suporte as condições severas do equipamento (bombeamento direto de ar direto sobre a amostra em conjunto com aquecimento a 110° C) por no mínimo 6 horas. Os valores obtidos, porém

SALVADOR - BAHIA  
16 a 19 DE ABRIL DE 2012



## Avaliação de Biodiesel Produzido com Catalisador *Tris*-dodecilsulfato de Cério (III).

Eder Márcio Silva de Oliveira<sup>1,2\*</sup>, Nayara Neiva Moura<sup>1</sup>, Grace F. Ghesti<sup>1</sup>, Silvia C. L. Dias<sup>1</sup>, Julio L. Macedo<sup>1</sup>, José A. Dias<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade de Brasília, Brasília, 70910-900 (Brasil)

<sup>2</sup>Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasília, 70830-902, (Brasil)

E-mail: \*esoliveira@anp.gov.br

### Introdução

A inclusão do biodiesel atraiu considerável atenção no cenário energético brasileiro pelo fato de se tratar de um combustível renovável, não tóxico e podendo ajudar a suprir a crescente demanda energética.[1]

A produção convencional de biodiesel utiliza a rota metilica em função de vantagens tecnológicas e econômicas. Entretanto, o etanol é obtido de fontes renováveis, possui boa disponibilidade no Brasil e baixa toxicidade. A catálise alcalina homogênea é a mais empregada também por vantagens econômicas. Como uma alternativa, estuda-se a implementação de catalisadores ácidos heterogêneos ativos nas reações de esterificação e transesterificação e que promova técnicas de produção mais limpas.[2]

O *tris*-dodecilsulfato de cério(III) apresentou boa taxa de conversão, numa razão molar 1:6 (substrato:álcool), a 100 °C e 10% m/m de catalisador (TOF = 57,4 mol h<sup>-1</sup> molcat<sup>-1</sup>). [3]

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar os biodiesels etílicos produzidos pela catálise com *tris*-dodecilsulfato de cério(III) (Ce[OSO<sub>3</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O). Os parâmetros foram alterados e fixados de acordo com os resultados obtidos. A avaliação do biodiesel produzido se deu através de procedimentos normalizados que atendem a Resolução ANP 07/08.

### Experimental

Foram utilizados óleo de soja refinado comercial (Soya<sup>TM</sup>) e etanol (Vetec, 99,8%). Para a preparação do catalisador, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (Vetec, 99%) e C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S (Aldrich, 98%). O catalisador *tris*-dodecilsulfato de cério(III) foi sintetizado de acordo com os procedimentos descritos por Ghesti et. al. [3].

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. Os procedimentos de purificação do biodiesel foram seguidos conforme Ghesti et.al. [3]. O tempo reacional foi de 2, 4, 6 e 8 horas.

As análises do biodiesel foram conduzidas em densímetro Anton Paar 4500 (massa específica a 20° C - ABNT NBR 14065), titulador KF 831 Metrohm (teor de água por Karl Fischer coulométrica - EN ISO 12937), cromatógrafos a gás Agilent 6890N (determinação de glicerois totais e glicerol livre e teor total de ésteres por - ASTM D6584 e ABNT NBR 15764) e analisador Antek 9000HS (determinação de enxofre por fluorescência no ultravioleta - ASTM D 5453).

### Resultados e Discussão

O trabalho de otimização da reação de transesterificação obteve alguns resultados satisfatórios e outros bem próximos aos ideais descritos pela Resolução ANP 07/08.

A análise de teor de água apresentou bons resultados. Todos estiveram abaixo do limite da especificação brasileira que é de 500,0 mg/kg de água, demonstrando ser eficiente o processo de desidratação do biodiesel (rotovaporização e uso de peneira molecular).

Os resultados para enxofre também se mostraram em conformidade – todos na faixa entre 7,6 a 9,5 mg/kg. A análise do óleo de soja neste parâmetro (1,9 mg/kg) também confirmou a suspeita de lixiviação do catalisador no produto.

A massa específica dos produtos nos tempos de reação 2, 4, 6 e 8 horas foram, respectivamente, 900,9; 887,2; 880,9 e 886,2 kg/m<sup>3</sup>. O primeiro produto, portanto, apresentou resultado insatisfatório (especificação é 850,0 a 900,0 kg/m<sup>3</sup>), devido a uma provável baixa conversão.

## Avaliação da Qualidade do Biodiesel Produzido Utilizando o Tris-Dodecilsulfato de Cério(III) como Catalisador

Nayara N. Moura<sup>1</sup>, Eder M. S. Oliveira<sup>2</sup>, Grace F. Ghesti<sup>1</sup>, Julio L. Macedo<sup>2</sup>, Silvia C.L. Dias<sup>2</sup>, José A. Dias<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade UnB Gama – Universidade de Brasília (UnB)  
Gama – DF – Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química – Universidade de Brasília (UnB)  
Caixa Postal 4478 – 70.904-970 – Brasília – DF – Brasil

naay.neiva@gmail.com, ederufmg@yahoo.com.br, grace@unb.br, julio@unb.br, scdias@unb.br, jdias@unb.br

**Abstract.** *This paper deals with the application of a Lewis acid catalyst/surfactant combination, tris-cerium(III) dodecyl, for the production of biodiesel through transesterification reaction by ethylic route in order to evaluate it according to the specifications of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). According to the results, it was observed that the process showed poor performance which led to some problems related to the intrinsic quality of the biodiesel and provided some insights about the catalyst morphology.*

**Resumo.** *Este trabalho tem por objetivo aplicar um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado, tris-dodecilsulfato de cério(III), para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação por meio da rota etílica com o intuito de avaliá-lo de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o processo mostrou baixo rendimento o que ocasionou alguns problemas relacionados à qualidade intrínseca do biodiesel e forneceu alguns discernimentos sobre a morfologia do catalisador.*

### 1. Introdução

Diante do cenário energético brasileiro, a inclusão do biodiesel tem atraído considerável atenção pelo fato de que se trata de um combustível biodegradável, renovável, não tóxico e podendo ajudar a suprir a crescente demanda energética brasileira e diminuindo a dependência de combustíveis importados (1,2).

## Avaliação de metodologias para determinação quantitativa de biodiesel em óleo diesel utilizando equipamentos portáteis

Eder Márcio Silva de Oliveira (CPT/ANP, [esoliveira@anp.gov.br](mailto:esoliveira@anp.gov.br)), Marcela Ganem Flores (CPT/ANP, [mflores@anp.gov.br](mailto:mflores@anp.gov.br)), Vinícius Leandro Skrobot (CPT/ANP, [vskrobot@anp.gov.br](mailto:vskrobot@anp.gov.br)).

**Palavras Chave:** Biodiesel, espectrometria, infravermelho, equipamento portátil, quantificação.

### 1 - Introdução

Tendo em vista a Lei nº 11.097 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, a Resolução CNPE nº 06 de setembro de 2009 que estabelece a adição obrigatória de 5% em volume de biodiesel ao óleo diesel a partir de 1º de janeiro de 2010, e a Resolução ANP nº 49 de 2009 que, através do Regulamento Técnico nº 2 de 2006 permite o uso de espectrometria no infravermelho para determinação do teor de biodiesel no óleo diesel, realizou-se uma série de testes em equipamentos portáteis com o objetivo de avaliar a viabilidade de uso dos mesmos para análise quantitativa de biodiesel em óleo diesel.

As metodologias avaliadas de cada um dos equipamentos assemelham-se a norma EN 14078<sup>1</sup>, que, em resumo, utiliza a construção de uma curva analítica com amostras de referência de biodiesel dissolvido em destilado médio de petróleo, possibilitando a análise por essa curva de qualquer amostra posterior. Como nenhuma das metodologias avaliadas cumpria completamente a descrição do método normalizado, conduziu-se a avaliação seguindo um protocolo de validação intralaboratorial dos métodos. A referência para o trabalho de validação intralaboratorial utilizada foi o protocolo harmonizado pela ISO, IUPAC e AOAC. Segundo tal documento, "Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis" (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2002)<sup>2</sup>, a validação é um componente essencial das medidas que um laboratório deve implementar para garantir que o método químico produz dados confiáveis.

O processo de validação intralaboratorial, conforme o protocolo, avaliou não somente a exatidão e a precisão de um método, mas também outros parâmetros de desempenho como linearidade, faixa de trabalho, sensibilidade, efeitos de matriz, seletividade, limites de detecção e de quantificação.

### 2 - Material e Métodos

Os três equipamentos portáteis avaliados no trabalho são espectrômetros de infravermelho médio, com algumas diferenças citadas na descrição abaixo:

Equipamento A: Espectrômetro com célula de transmissão, computador interno e amostrador automático.

Equipamento B: Espectrômetro com célula de refletância total atenuada, computador externo e amostragem manual.

Equipamento C: Espectrômetro com célula de transmissão, computador interno (palm top) ou externo e amostragem manual.

As metodologias de análise dos fabricantes dos aparelhos mostraram-se aproximadas do método normalizado europeu EN 14078. Este procedimento propõe a construção de uma curva analítica a partir do espectro de absorvância da mistura biodiesel/diesel, onde são feitas leituras da altura do pico em 1745 cm<sup>-1</sup> definido a partir de uma linha de base entre 1820 cm<sup>-1</sup> e 1670 cm<sup>-1</sup> (eixo y) e as concentrações de biodiesel das soluções-padrão (eixo x). Todas as metodologias dos fabricantes apresentavam adaptações para a aplicação deste método normalizado no aparelho ao qual se destinava:

Equipamento A: a linha de base para a medição do pico não pode ser traçada, pois o espectro obtido não chega a 1820 cm<sup>-1</sup>, a leitura do pico é feita então considerando a base do espectro (Método A).

Equipamento B: utiliza célula de ATR não prevista na norma e lê a área do pico em 1745 cm<sup>-1</sup> e não a altura do mesmo (Método B).

Equipamento C: utiliza célula de transmissão, mas o material é seleneto de zinco que não está contemplado na norma (Método C).

Com as metodologias dos fabricantes elucidadas, o processo de validação foi iniciado visando atender todos os parâmetros que serão citados abaixo. Para cada um deles, foram investigadas suas premissas e passo a passo a aprovação em um parâmetro levaria ao próximo na seguinte sequência:

1. Faixa de Trabalho, Sensibilidade e Linearidade
2. Efeitos de Matriz
3. Seletividade
4. Exatidão
5. Precisão
6. Limites de Detecção e de Quantificação.

Vale citar que as premissas são confirmadas por tratamentos estatísticos de dados experimentais e não apenas visualização dos dados nos gráficos, conforme procedimento exigido pelo protocolo.

Para cada validação foram preparadas, pelo menos, 54 soluções de biodiesel em diesel e o biodiesel utilizado como padrão foi uma amostra enviada para ensaio de proficiência que, segundo o protocolo, na falta de um MRC pode ser utilizada como referência. Também a matriz diesel usada na preparação das soluções foi a mais diversa possível. Amostras isentas de biodiesel S50, S500 e S1800 e de, pelo menos, 4 diferentes regiões do país estiveram presentes para tornar o estudo o mais robusto possível.

### 3 - Resultados e Discussão

## Estudo comparativo da termogravimetria (TG) e o método padrão (ASTM D4530) para determinação do resíduo de carbono em biodiesel

Pedro Ivo Brandão e Melo Franco (IQ/UFG, [pedroivobmf@hotmail.com](mailto:pedroivobmf@hotmail.com)), Waldemar Pacheco de Oliveira Filho (CPT/ANP, [wfilho@anp.gov.br](mailto:wfilho@anp.gov.br)), Maria do Socorro Maia Quintino (CPT/ANP, [mquintino@anp.gov.br](mailto:mquintino@anp.gov.br)), Éder Márcio Silva de Oliveira (CPT/ANP, [esoliveira@anp.gov.br](mailto:esoliveira@anp.gov.br)), Nelson Roberto Antoniosi Filho (IQ/UFG, [nelson@quimica.ufz.br](mailto:nelson@quimica.ufz.br)), Maria Inês Gonçalves Leles (IQ/UFG, [leles@quimica.ufz.br](mailto:leles@quimica.ufz.br)).

**Palavras Chave:** Biodiesel, resíduo de carbono, ASTM D4530, termogravimetria, TG.

### 1 - Introdução

A determinação do resíduo de carbono em produtos a base de petróleo, nos mostra a tendência do material à formação de depósitos carbonáceos sob condição de volatilização e/ou degradação térmica<sup>[1,2]</sup>. Da mesma forma, o uso dessa técnica visa à previsão da tendência de formação de depósitos carbonáceos durante o processo de combustão do biodiesel.

Com a crescente demanda brasileira de biodiesel e com os investimentos por parte do governo em pesquisa e desenvolvimento nessa área<sup>[3]</sup>, o aprimoramento de técnicas as quais contemplem os requerimentos desse novo tipo de matriz energética são altamente necessárias, do mesmo modo é fundamental uma regulamentação específica para esse tipo de matriz.

No Brasil essa regulamentação é feita através da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) a qual define todos os parâmetros de qualidade que devem ser atendidos em território nacional, que para o biodiesel estes requerimentos são dispostos em sua resolução de nº 7 do ano de 2008<sup>[4]</sup>.

A análise térmica (AT), em mais específico a TG são ferramentas bem conhecidas e muito úteis na área de combustíveis podendo ser utilizada como alternativa para caracterização de carvão, óleo de xisto<sup>[5]</sup> e com o uso de técnicas complementares permitem, por exemplo, a caracterização de frações de petróleo<sup>[6]</sup>, caracterização de biocombustíveis, determinação do padrão de combustão/volatilização, caracterização de cinzas<sup>[7]</sup>.

Embora a TG seja bem conhecida no meio acadêmico ela ainda é pouco aplicada no cenário de métodos de rotina para análise de combustíveis. Deste modo, demonstrar as vantagens de se utilizar a TG como método alternativo para determinação do resíduo de carbono é um primeiro passo para a modernização e aprimoramento dos métodos padrões.

Outro fator de grande relevância no uso da TG frente ao método padrão é em relação ao quantitativo da amostra, na TG se utiliza massas relativamente pequenas fato esse que reduz o quantitativo de resíduo gerado durante as análises, com isso a TG se mostra uma técnica além de precisa, repetitiva, reprodutiva, ela é uma técnica ambientalmente correta.

### 2 - Material e Métodos

Todas as amostras utilizadas foram fornecidas pela cortesia do CPT/ANP as quais são biodieséis B100 com misturas de biodiesel de soja e sebo bovino. Os quantitativos percentuais de biodiesel de soja e sebo bovino

não foram informados. O CPT/ANP forneceu um total de 20 (vinte) amostras. E todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Para as análises de resíduo de carbono foram utilizadas as seguintes metodologias:

O método padrão, ASTM D4530<sup>[4]</sup>, seguindo as diretrizes da resolução ANP nº 7 de 2008<sup>[4]</sup>. Para as análises seguindo o método padrão foi utilizado o equipamento ACR-M3, fabricado pela Tanaka Instruments.

A TG que foi realizada com o equipamento TGA/SDTA 851<sup>2</sup> da marca Mettler Toledo, utilizando um método dinâmico de análise, com temperatura inicial de 25 °C e temperatura final de 600 °C, com atmosfera de purga de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e uma taxa de aquecimento de 50 °C.min<sup>-1</sup>. As análises de TG utilizaram cadinho de platina de 150 µL e um volume de amostra de 100 µL, o que corresponde no cadinho, cerca de 80 mg de amostra.

### 3 - Resultados e Discussão

Para a determinação do resíduo de carbono por TG foi necessário ajustar alguns parâmetros para se definir a metodologia. Primeiramente foi necessário ajustar a vazão de fluxo de atmosfera de gás de purga. Na Tabela 1, é demonstrando a razão massa fluxo tanto do método padrão (ASTM D4530), com o utilizado na TG.

**Tabela 1 – Tabela comparativa da razão massa fluxo entre o método padrão e a TG.**

Massa	Fluxo de gás	Razão
1,5 g*	150 mL.min <sup>-1</sup> *	10 mg.min mL <sup>-1</sup>
80 mg	8 mL.min <sup>-1</sup>	

\* Valor baseado na ASTM D4530.

O método padrão utiliza uma razão massa fluxo de 10 mg.min mL<sup>-1</sup>, ou seja, caso quiséssemos utilizar a mesma proporção do gás de purga durante a análise deveríamos utilizar um fluxo de 8 mL.min<sup>-1</sup>, porém utilizamos um fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, quase 7 (sete) vezes mais gás de purga que o legislado pela metodologia padrão. O motivo para essa alta taxa de fluxo é devido à grande velocidade de aquecimento empregado durante a análise. O método padrão utiliza uma velocidade de aquecimento de 10-15 K.min<sup>-1</sup>, enquanto com a TG podemos utilizar diversas razões de aquecimento, desde taxas pequenas de 2 a 5, K.min<sup>-1</sup> até 50 ou 100 K.min<sup>-1</sup>, isso vai depender unicamente do equipamento utilizado.

As análises termogravimétricas foram realizadas em 50 K.min<sup>-1</sup>, fato esse que reduz e muito o tempo da análise, devido a essa grande taxa de aquecimento é



## Estudo de produção de biodiesel com catalisador KF/MgO por cromatografia gasosa

Eder Márcio Silva de Oliveira<sup>1,2\*</sup>, Nayara N. Moura<sup>1</sup>, Grace F. Ghesti<sup>1</sup>, Luiz N. Souza<sup>2</sup>, Sílvia C. L. Dias<sup>1</sup>, José A. Dias<sup>1</sup>.

1 - Universidade de Brasília, Brasília, 70910-900 (Brasil)

2 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasília, 70830-902, (Brasil)

E-mail: \*esolveira@anp.gov.br

### Introdução

A inclusão do biodiesel atraiu considerável atenção no cenário energético brasileiro pelo fato de se tratar de um combustível renovável, não tóxico e podendo ajudar a suprir a crescente demanda energética.<sup>1</sup>

A produção convencional de biodiesel utiliza a rota metilica em função de vantagens tecnológicas e econômicas. Entretanto, o etanol é obtido de fontes renováveis, possui boa disponibilidade no Brasil e baixa toxicidade. A catálise alcalina homogênea é a mais empregada também por vantagens econômicas. Como uma alternativa, estuda-se a implementação de catalisadores heterogêneos que promovam técnicas de produção mais limpas.<sup>2</sup>

O óxido de magnésio impregnado com fluoreto de potássio (KF/MgO) é um dos catalisadores em estudo, na atualidade, e vem apresentando resultados interessantes.<sup>3</sup> O óxido de magnésio se trata de um catalisador sólido básico que segundo a literatura, na presença de metais alcalinos tem a força dos sítios básicos aumentada e, com isso, a velocidade da reação, é favorecida. O fluoreto de potássio, potanto, atua como um promotor da catálise.<sup>4,5</sup>

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar os biodiesels etílicos de soja produzidos pela catálise com KF/MgO em 3 ciclos reacionais, realizando recuperações e novas ativações do catalisador. A avaliação do biodiesel produzido se deu através de procedimentos normalizados por cromatografia gasosa que atendem a Resolução ANP 14/12.

### Experimental

Foram utilizados óleo de soja refinado comercial (Soya™) e etanol (Vetec, 99,8%). Para a preparação do catalisador, MgO (Aldrich, 99%) e KF (Baker, 99%).

O catalisador KF/MgO foi sintetizado a partir da maceração dos dois sólidos pesados em partes iguais e, após a homogeneização, levados a uma mufla a 300 °C, para ativação dos sítios catalíticos.

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável de alta pressão da Berghof (HR-200) com paredes de Teflon® acoplado a um regulador de temperatura e agitação. A razão molar utilizada para as reações foi 1:6 para o sistema óleo/etanol e quantidade de catalisador adicionada foi de 5% m/m em relação à massa de óleo. Os procedimentos de purificação do biodiesel incluíam rotovaporização, filtração, centrifugação e extração com sol. aquosa 10% NaCl. A recuperação se dava pela calcinação do material retido no filtro de placa sintetizada a 650 °C, maceração com leve umedecimento dos sólidos e nova ativação a 300 °C.

As análises por cromatografia gasosa dos biodiesels obtidos nos 3 ciclos visaram a determinação de monoglicérides, diglicérides, triglicérides, glicerina total e glicerina livre (conforme procedimento ASTM D6584) e teor total de ésteres (conforme procedimento ABNT NBR 15764) em cromatógrafo Agilent 6890N com amostrador automático, coluna Agilent DB5-HT (5% fenil-metilpolisiloxano e 95% dimetilpolisiloxano), 30 metros de comprimento, 0,250 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura do filme. As análises termogravimétricas usaram

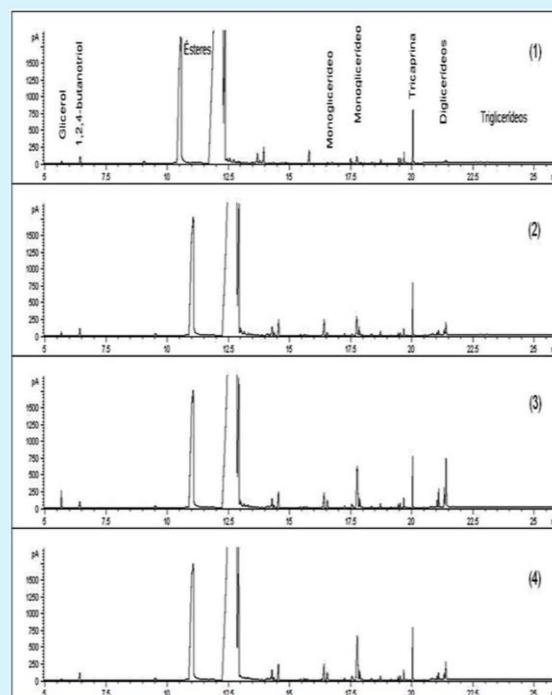


Figura 1: Cromatogramas obtidos para amostra padrão NIST (1) e para os produtos dos Ciclo 1 (2), Ciclo 2 (3) e Ciclo 3 (4) do processo de transesterificação do óleo de soja em rota etílica com catalisador KF/MgO para ensaio de glicerol livre e total.

O teor de ésteres também por cromatografia gasosa forneceram os resultados: 99,8%, 95,5% e 98,6% para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Com relação aos mono, di e triacilglicérides a reação também se mostrou mais completa no ciclo 1, 3 e 2, respectivamente. Tais dados ajudam a corroborar a possibilidade de erros experimentais, devido a maior eficiência do catalisador no ciclo 3 que no ciclo 2.

Porém, promovendo uma maior investigação sobre o catalisador, o óxido de magnésio e o fluoreto de potássio foram submetidos a ensaios termogravimétricos para investigar a concentração real dos sólidos existentes na mistura catalítica quando essa é retirada da mufla em seu processo de ativação e após sua calcinação ao concluir um ciclo reacional. Os resultados obtidos nas duas temperaturas de estudo (Tabela 2) mostraram provável perda de água no KF e possível processo reversível de desidroxilação no MgO além da perda de água (observada a 300 °C).