



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação  
Laboratório de Materiais e Combustíveis



DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS NA REAÇÃO DE  
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO DO ÓLEO DE SOJA

Helvia Nancy Fuzer Lira  
Orientador: Prof. Paulo A. Z. Suarez



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação  
Laboratório de Materiais e Combustíveis

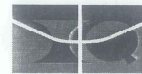


## DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO DO ÓLEO DE SOJA

Dissertação de Mestrado, área de  
concentração Físico-Química, apresentada  
ao Instituto de Química da Universidade de  
Brasília, como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Química.

Helvia Nancy Fuzer Lira  
Licenciada em Química  
Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

2014, Brasília, Distrito Federal



Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Helvia Nancy Fuzer Lira**, matrícula nº **12/0078805**, intitulada **“Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos da Reação de Esterificação do Ácido Graxo do Óleo de Soja”**, apresentada na Sala GDLN do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de março de 2014.

Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Membro Titular (UFAL)

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sarah Silva Brum  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof<sup>o</sup> Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de março de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

*Meu maior agradecimento é a Deus, por me conceder saúde e sabedoria para lidar com as adversidades e superar os obstáculos durante esta caminhada.*

*A minha família, meu pai Lira, minha mãe Glaucia, minhas irmãs Scyla e Hozana, aos meus cunhados, Rocha e Alex e as minhas sobrinhas, Amanda, Alexia e as pequenas Giovana e Cecília pelo apoio, amor e carinho.*

*Ao Professor Paulo Suarez, que me acolheu no Laboratório, me concedeu oportunidade e apoio que tem sido para mim, desde o início, exemplo de dedicação, determinação e profissionalismo. Obrigada por sua paciência e pelos ensinamentos! Muito obrigada!*

*A Sara Kollar que me apresentou ao laboratório muito obrigada!*

*As minhas amigas, Mayane e Jamilla pela paciência, parceria e compreensão muito obrigada!*

*Aos alunos de Iniciação Científica, Caroline Vieira, Natanael, Aline, Alisson, Breno e de forma muito especial a Ana Romano, que me ajudou de forma impagável na realização deste trabalho. Obrigada a estes parceiros.*

*Aos meus amigos do LMC, pelos momentos de parceria e pela ajuda que prontamente me concederam durante este trabalho.*

*Aos Professores, Sarah Brum, Fábio Moreira, Simoni Meneghetti por aceitarem*

*A FAP/DF pela bolsa de pesquisa concedida, muito obrigada!*



## RESUMO

Ao perceberem o impacto causado pela crise do petróleo, até os países mais estabilizados economicamente se viram em situação delicada, houve um grande investimento em fontes alternativas de obtenção de energia. O biodiesel tornou-se destaque nessa busca, obtendo lei e normatizações que definiram sua aplicação e utilidade. Processos industriais foram definidos, dentre estes, predomina a transesterificação de triglicerídeos com catalisadores básicos. Porém a possibilidade de redução de custos e otimização desta produção por meio de processos conjugados como, por exemplo, a hidroesterificação que os dados deste trabalho foram produzidos. Nesta dissertação foi definido o comportamento do meio em reações de esterificação com o uso de alumina neutra como catalisador heterogêneo, foram obtidos parâmetros físico químicos que relacionam as proporções de biodiesel/ácido graxo com os dados de viscosidade e densidade, foram alcançados rendimentos de 87 % de biodiesel com etanol e 89 % com metanol em razões molares álcool:ácido graxo de 3:1 e 7:1. Os dados determinados neste trabalho definem ainda que a relação entre densidade e viscosidade esteja ligada a quantidade de biodiesel no meio seja ele produzido com metanol ou etanol. Foram determinados gráficos e tabelas que relacionam os dados de densidade e viscosidade em função dos tempos e temperaturas variadas e com o biodiesel produzido, na reação de esterificação por catálise heterogênea. Tais parâmetros são fundamentais para instalação de equipamentos, estruturas de bombas e vazão de tubulações em plantas industriais.

**Palavras-chave:** biodiesel, esterificação, catálise heterogênea, ácido graxo, parâmetros físico-químicos.

## ABSTRACT

When the oil crisis came, even the most impacted economically stabilized countries found themselves in a difficult situation, there was a great investment in alternative sources for energy. Biodiesel has become prominent in this quest getting law and regulations that defined their application and usefulness. Industrial processes were defined, among these, the predominant transesterification of triglycerides with basic catalysts. But the possibility of reducing costs and optimizing production through this process conjugates such as hidroesterification that the data of this study were produced. In this dissertation, the behavior of the environment in esterification reactions using neutral alumina as a heterogeneous catalyst has been defined physical-chemical parameters that relate the proportion of biodiesel / fatty acid with the density and viscosity data were obtained yields of 87 % were achieved biodiesel and ethanol with 89 % methanol in molar ratio alcohol:fatty acid ratio of 3:1 to 7:1. Data determined in this work also define the relationship between viscosity and density are linked to the amount of biodiesel in the middle of it is produced from methanol or ethanol. Were determined graphs and tables that list the data density and viscosity as a function of the times and temperatures and the biodiesel produced in the esterification reaction for heterogeneous catalysis. These parameters are critical for installation of equipment , structures, pumps and flow pipes in industrial plants.

**Keywords:** biodiesel esterification, heterogeneous catalysis, fatty acid,

physicochemical parameters..

## FIGURAS

Figura 1– Evolução anual de produção e demanda de biodiesel no país. <sup>7</sup> .....	17
Figura 2 – Representação do processo produtivo de transesterificação <sup>5,21</sup> .....	20
Figura 3 – Reação geral de transesterificação. <sup>25</sup> .....	21
Figura 4 – Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea. <sup>26</sup> ....	22
Figura 5 – Reação geral de esterificação. <sup>26</sup> .....	24
Figura 6 – Proposta de processo de esterificação heterogêneo <sup>5,21</sup> .....	25
Figura 7 – Reação de esterificação com catalisador ácido. <sup>26</sup> .....	26
Figura 8 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido. <sup>24</sup> .....	26
Figura 9 – Figura adaptada do processo de hidroesterificação <sup>5,21</sup> .....	29
Figura 10 – Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação. <sup>38</sup> .....	30
Figura 11 – Mecanismo da reação de hidroesterificação heterogênea. <sup>26,38</sup> .....	31
Figura 12 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido. <sup>24,26,38</sup> ....	32
Figura 13 – Saponificação, separação e sal de ácido graxo. ....	38
Figura 14 – Acidificação do sal de ácido graxo. ....	38
Figura 15 – Lavagem do ácido graxo. ....	39
Figura 16 – Reator de esterificação. ....	42
Figura 17 – Espectro de RMN do óleo de soja refinado. ....	46
Figura 18 – Espectro de RMN do ácido graxo saponificado e acidificado.....	47
Figura 19 – Espectro do HPLC determinando mono, di e triglicerídeos.....	48
Figura 20 – Rendimento vs tempo a 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
Figura 21 – Rendimento vs tempo a 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51
Figura 22 – Rendimento vs tempo a 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Figura 23 – Rendimento vs tempo a 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	54
Figura 24 – Viscosidade vs Rendimento de todas as reações com metanol.....	60
Figura 25 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
Figura 26 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
Figura 27 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	61
Figura 28 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	62
Figura 29 – Densidade vs Rendimento todas as reações com metanol.....	67

Figura 30 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
Figura 31 - Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Figura 32 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Figura 33 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Figura 34 – Rendimento vs tempo 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
Figura 35 – Rendimento vs tempo 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
Figura 36 – Rendimento vs tempo 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
Figura 37 – Rendimento vs tempo 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 38 – Relação de todas as viscosidade vs rendimento reações com etanol. ..	81
Figura 39 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
Figura 40 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82
Figura 41 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82
Figura 42 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83
Figura 43 – Todos os dados Densidade vs rendimento reações com etanol de .....	88
Figura 44 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
Figura 45 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	89
Figura 46 – Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	89
Figura 47 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	90
Figura 48 – Tabela com valores de precisão para análise de viscosidade. <sup>52</sup> .....	100
Figura 49 – Valores de precisão para análises de densidade. <sup>51</sup> .....	100

## TABELAS

Tabela 1 - Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 .....	49
Tabela 2 – Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 .....	51
Tabela 3 – Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 .....	52
Tabela 4 – Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 .....	54
Tabela 5 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	56
Tabela 6 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	57
Tabela 7 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	58
Tabela 8 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	59
Tabela 9 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	63
Tabela 10 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	64
Tabela 11 - Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	65
Tabela 12 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .*	66
Tabela 13 – Tempo vs rendimento (EtOH:AG) 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	70
Tabela 14 – Rendimento x tempo (EtOH:AG) 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	72
Tabela 15 – Rendimento vs tempo (EtOH:AG) 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	73
Tabela 16 – Rendimento vs tempo (EtOH:AG) 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	75
Tabela 17 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	77
Tabela 18 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	78
Tabela 19 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	79
Tabela 20 - Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	80
Tabela 21 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	84
Tabela 22 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
Tabela 23 – Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	86
Tabela 24 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	87

## SUMÁRIO:

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</u></b>	<b><u>13</u></b>
<b>2</b>	<b><u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u></b>	<b><u>15</u></b>
<b>2.1</b>	<b>BIODIESEL COMO ENERGIA ALTERNATIVA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>PROCESSOS TRADICIONAIS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....</b>	<b>18</b>
2.2.1	TRANSESTERIFICAÇÃO.....	18
<b>2.3</b>	<b>ETAPAS DOS PROCESSOS TRADICIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....</b>	<b>20</b>
2.3.1	REATOR DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	20
2.3.2	CENTRIFUGAÇÃO - FASE LEVE.....	22
2.3.3	EVAPORAÇÃO, SECAGEM, ESTOCAGEM.....	22
2.3.4	FASE PESADA - GLICEROL E IMPUREZAS.....	23
2.3.5	SEPARAÇÃO E RECICLO ÁLCOOL.....	23
2.3.6	ESTERIFICAÇÃO.....	24
2.3.7	REATOR DE ESTERIFICAÇÃO.....	25
2.3.8	CENTRIFUGAÇÃO, SEPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	27
2.3.9	SEPARAÇÃO DE ÁGUA, ÉSTER E DESIDRATAÇÃO DO ÁLCOOL.....	27
2.3.10	RECICLO CATALISADOR, ÁGUA E ÁLCOOL.....	27
<b>2.4</b>	<b>PROCESSOS CONJUGADOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....</b>	<b>28</b>
2.4.1	ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	28
2.4.2	HIDROESTERIFICAÇÃO.....	28
2.4.3	REAÇÃO DE HIDRÓLISE E ESTERIFICAÇÃO.....	29
2.4.4	REAÇÃO I – CATÁLISE HETEROGÊNEA (HIDRÓLISE).....	30
2.4.5	REAÇÃO II – CATÁLISE HETEROGÊNEA (ESTERIFICAÇÃO).....	30
<b>2.5</b>	<b>CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....</b>	<b>31</b>
<b>2.6</b>	<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....</b>	<b>32</b>
2.6.1	DENSIDADE.....	33
2.6.2	VISCOSIDADE.....	34
2.6.3	ÍNDICE DE ACIDEZ - RENDIMENTO.....	35
<b>3</b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL .....</u></b>	<b><u>36</u></b>



<b>3.1 GERAL.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 PREPARAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO.....</b>	<b>37</b>
3.2.1 SAPONIFICAÇÃO ÓLEO DE SOJA REFINADO .....	37
3.2.2 SAL DE ÁCIDO GRAXO (SAPONIFICAÇÃO) .....	37
3.2.3 SEPARAÇÃO SAL DE ÁCIDO GRAXO (SABÃO) .....	37
3.2.4 ÁCIDIFICAÇÃO SABÃO DE ÁCIDO GRAXO .....	38
3.2.5 LAVAGEM DO ÁCIDO GRAXO .....	38
3.2.6 PURIFICAÇÃO, FILTRAÇÃO E SECAGEM EM BOMBA DE VÁCUO. ....	39
<b>3.3 ANÁLISE DO ÁCIDO GRAXO .....</b>	<b>39</b>
3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ - RENDIMENTO.....	39
3.3.2 RMN ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	40
3.3.3 HPLC ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA. ....	40
3.3.4 CONDIÇÕES REACIONAIS .....	41
<b>3.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....</b>	<b>41</b>
3.4.1 CENTRIFUGAÇÃO.....	42
3.4.2 REMOÇÃO DE ÁGUA E FILTRAGEM EM FILTRO MICROPOROSO.....	42
<b>3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS.....</b>	<b>43</b>
3.5.1 ÍNDICE DE ACIDEZ FOI DETERMINADO PELO MÉTODO AOCS Cd 3D-63.....	43
3.5.2 A DENSIDADE FOI DETERMINADA PELO MÉTODO - NBR 7148.....	43
3.5.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA – ASTM D 445.....	43
<b><u>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u></b>	<b><u>45</u></b>
<b>4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE HIDROGÊNIO (RMN).....</b>	<b>46</b>
4.2.1 RMN DO ÓLEO DE SOJA REFINADO COMERCIAL.....	46
4.2.2 RMN DO ÁCIDO GRAXO APÓS REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO E ACIDIFICAÇÃO.....	46
<b>4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC). ....</b>	<b>47</b>
<b>4.4 METANOL.....</b>	<b>48</b>
4.4.1 RESULTADOS DE RENDIMENTO COM METANOL .....	48
4.4.1.1 RENDIMENTOS A 150 °C E 0,5 % DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COMO CATALISADOR.....	48
4.4.1.2 RENDIMENTOS A 150 °C E 1 % DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
4.4.1.3 RENDIMENTOS A 180 °C E 0,5 % DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51
4.4.1.4 RENDIMENTOS A 180 °C E 1 % AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
4.4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DE VISCOSIDADE.....	54

4.4.3	TABELAS E GRÁFICOS DAS ANÁLISES DE VISCOSIDADE.....	55
4.4.4	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE. ....	62
4.4.5	TABELAS E GRÁFICOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE.....	62
<b>4.5</b>	<b>ETANOL .....</b>	<b>69</b>
4.5.1	RESULTADOS DE RENDIMENTO COM ETANOL.....	69
4.5.1.1	RENDIMENTOS A 150 ° C E 0,5 % DE CATALISADOR.....	69
4.5.1.2	RENDIMENTOS A 150 ° C E 1 % DE CATALISADOR.....	71
4.5.1.3	RENDIMENTOS A 180 ° C E 0,5 % DE CATALISADOR.....	73
4.5.1.4	RENDIMENTOS A 180 ° C E 1 % DE CATALISADOR.....	74
4.5.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE VISCOSIDADE E DENSIDADE. ....	76
4.5.3	TABELAS E GRÁFICOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE.....	76
4.5.4	TABELAS E GRÁFICOS DAS ANÁLISES DE DENSIDADE.....	83
<b>5</b>	<b><u>CONCLUSÃO .....</u></b>	<b><u>91</u></b>
<b>6</b>	<b><u>BIBLIOGRAFIA.....</u></b>	<b><u>93</u></b>
<b>7</b>	<b><u>ANEXOS .....</u></b>	<b><u>99</u></b>

## **1 *Introdução e Objetivos***

A busca por fontes alternativas de energia não tem sido novidade em pautas mundiais, pois a crise do petróleo, que se tornou o pilar energético desde a segunda fase da revolução industrial, alertou os governos quando deixou claro que sua escassez é capaz de desestruturar qualquer economia. Neste contexto, o biodiesel surgiu como uma alternativa elegante para a substituição do óleo diesel derivado do petróleo.

Diversas rotas são apontadas na literatura para a obtenção de biodiesel. Uma delas é a reação de esterificação, na qual um ácido graxo é esterificado, seja por catálise homogênea ou heterogênea, para a produção de ésteres metílico e etílico, os quais podem ser usados como substitutos do diesel. As reações de esterificação ampliam o leque de alternativas de matéria prima uma vez que permitem o uso de materiais graxos de baixo valor agregado, diminuindo os custos de produção do biocombustível em relação ao processo tradicional, chamado de transesterificação.

No entanto, na literatura não há relatos de trabalhos publicados que contemplem o estudo de parâmetros físico-químicos do meio reacional durante a produção de biodiesel pela rota de esterificação. O projeto de plantas necessita do conhecimento de parâmetros como densidade e viscosidade necessários para escolha de tanques, hélices de agitação, tubulações, capacidade de bombas e para a definição de vazões, enfim equipamentos e estruturas em geral, que se definem pelas características do meio reacional.

Assim, este estudo pretende determinar a variação de parâmetros reacionais determinando a viscosidade e densidade durante a esterificação do ácido graxo do óleo de soja com metanol e etanol via catálise heterogênea.

## **2 *Revisão Bibliográfica***

## 2.1 BIODIESEL COMO ENERGIA ALTERNATIVA.

No início do século XX relatos foram divulgados indicando que o Petróleo foi o responsável por alavancar a economia mundial e o contexto social como um todo.<sup>1,2</sup> A idéia de fontes renováveis para geração de energia surgiu de forma definitiva, após sucessivas crises no abastecimento de Petróleo, o que gerou uma mobilização em massa dos governos pela busca por fontes alternativas de energia em substituição ao combustível fóssil. Investimentos governamentais se voltaram para pesquisas neste sentido fazendo ressurgir as ideias de utilização de óleos e gorduras, vegetais ou animais para tal finalidade.<sup>1-4</sup>

No Brasil várias medidas foram adotadas a partir deste novo quadro, na década de 1970 surgiram alguns projetos, destacando, um desenvolvido pelo INT (Instituto Nacional de Tecnologia) e outro pela UFC (Universidade Federal do Ceará), sendo aquele feito com estudos para utilização de óleos vegetais como combustível e este através de óleos vegetais para produção de biodiesel.<sup>4</sup> Com isso as pesquisas ascenderam e o biodiesel ganhou notoriedade como o produto mais cotado de energia alternativa em substituição ao combustível fóssil.<sup>3</sup> Em 2004, o país criou mais medidas para implementar o biodiesel como combustível alternativo, quando lançou o PNPB Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Trata-se de um programa interministerial do Governo Federal, criado para a implementar de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.<sup>1,4</sup> Em 2005 foi criada uma comissão para estudar o uso de biocombustíveis, traçando um projeto de 20 anos.<sup>1</sup> Ainda neste mesmo ano, no dia treze de janeiro, foi publicada a Lei 11.097, que tornou obrigatória a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira ampliando a competência da ANP para Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.<sup>1-4</sup>

A fim de obter resultados que comprovassem a eficácia desse combustível, testes foram realizados com ésteres etílicos de soja em uma mistura do tipo B5 (B5 significa blenda do tipo BX onde em 100% da mistura, 5% corresponde ao biodiesel e o restante ao petrodiesel), constatando que seu uso não acarretou em diferenças

nas análises de qualidade quando comparadas as análises feitas com petrodiesel.<sup>3</sup> Foram realizados ainda testes com B30 em veículos da Peugeot e Citroen equipados com motores adaptados para o ciclo diesel, onde foi atestado que seu desempenho atendeu as exigências.<sup>3</sup> Estes testes definiram padrões iniciais de uso em termos quantitativos, tanto que, desde 2010, a mistura do tipo B5 é obrigatória.<sup>1,3,4</sup>

Segundo o relatório da ANP divulgado em sua página eletrônica ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)) também neste ano de 2014, estão concedidas autorizações para cerca de 42 ônibus para que utilizem o B100 e mais de 1000 ônibus o B20.<sup>6</sup> Tais misturas do biodiesel ao diesel tornam mais tenaz a busca pelo desenvolvimento de novos processos visando sua obtenção e aperfeiçoamento.<sup>3,6</sup> Existem hoje, cerca de 64 plantas autorizadas pela ANP para produzir e vender biodiesel, que estão dispostas a receber e implementar novas tecnologias. Os dados fornecidos por este órgão e apresentados na figura 1, que se referem a demanda e a produção, permitem constatar um crescimento significativo deste mercado, desde que foram instauradas todas estas medidas pela busca de combustíveis alternativos.

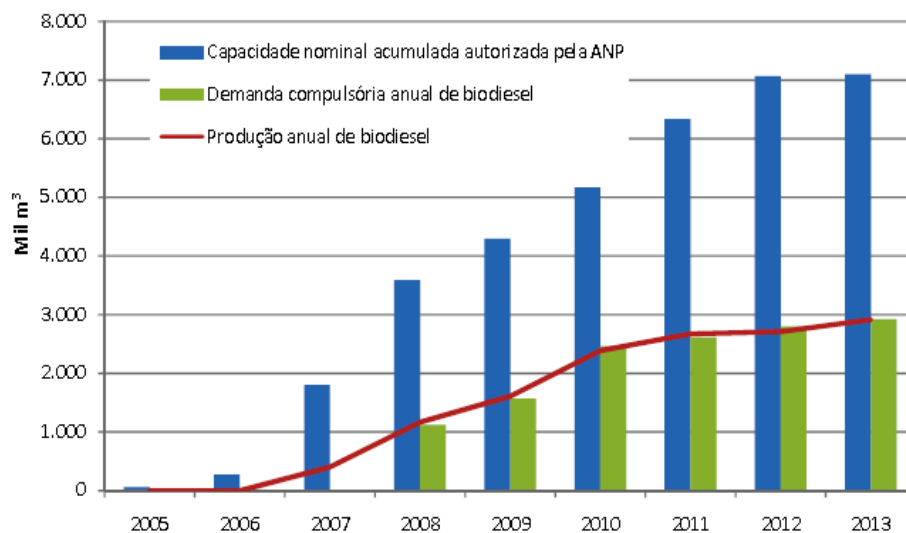


Figura 1– Evolução anual de produção e demanda de biodiesel no país.<sup>7</sup>

Antes de começar a descrever os processos existentes e as novas propostas, seguem alguns conceitos para o biodiesel; a definição dada pela ANP é que: “biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da 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”.<sup>8</sup> Outro conceito aceito é de que biodiesel é considerado um sucedâneo do óleo diesel do petróleo constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtido pela reação de transesterificação ou esterificação entre qualquer fonte de óleos e gorduras vegetal ou animal e um monoálcool de cadeia curta (metanol ou etanol).<sup>4,9</sup>

Os processos tradicionais definidos para a produção de biodiesel são: transesterificação, esterificação e há estudos que viabilizam a hidroesterificação como uma rota de produção de biodiesel que pode tornar a obtenção deste produto economicamente aplicável em virtude da ampliação das possibilidades de matérias primas, bem como os processos de reciclo e uso de subprodutos com maior valor agregado.

## **2.2 PROCESSOS TRADICIONAIS DE OBTENÇÃO DE BODIESEL.**

### **2.2.1 Transesterificação**

O Processo hoje dominado pelas indústrias produtoras de biodiesel se chama transesterificação.<sup>1,2,4,10,11</sup> Neste processo ésteres (triglicérides de origem vegetal ou animal, normalmente com alta pureza) são reagidos com álcool em excesso, de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador, produzindo o biodiesel e glicerol.<sup>1-4</sup> Das principais reações que podem ocorrer com o grupo carbonila, que formam os ésteres e ácidos carboxílicos, a adição de um nucleófilo a essa ligação é considerada a etapa principal. Por se tratar de uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila, o que ocorre basicamente é a formação de um intermediário tetraédrico e posterior substituição de um dos grupamentos originalmente ligados à molécula.<sup>12</sup>



No processo de obtenção de biodiesel por transesterificação, a presença de um catalisador se faz necessária e os catalisadores homogêneos básicos são os comumente utilizados. Existem artigos publicados em que estas reações ocorrem com a utilização de diversos catalisadores foram os ácidos homogêneos não se mostraram vantajosos por questões de rendimento muito inferiores aos básicos homogêneos e por corrosão dos equipamentos.<sup>9,13</sup> Óxidos metálicos como o óxido de estanho (SnO), foram testados alcançando rendimentos de até 94,7%.<sup>14</sup> Foi também testado um catalisador suportado em líquidos iônicos (BMI.InCl<sub>4</sub>) usando estanho como precursor catalítico, obtendo rendimentos de 83%.<sup>15,16,17,18</sup> Estes estudos por alternativas de catalisadores que não aquele básico homogêneo e tradicionalmente utilizado pelas plantas de biodiesel, dá-se por vários fatores, dentre eles, evitar a formação de sabão.<sup>1-5</sup>

Para estas reações de transesterificação conhecer a composição da matéria prima é de fundamental importância, uma vez que os ésteres que compõem esses triglicerídeos irão determinar o tipo de catalisador a ser utilizado, as proporções molares empregadas bem como as características das análises de qualidade.<sup>1,9,19,20</sup> Segundo o relatório da ANP publicado em fevereiro de 2014, 68,13% da matéria prima utilizada para produção do biodiesel vem do óleo de soja que por exemplo, é rico em tocoferol, substância que possui características antioxidantes, o que é bom para o biodiesel, principalmente na mistura BX que durante a estocagem tende a sofrer oxidação como um processo natural.<sup>7,20,21</sup> As etapas do processo de produção do biodiesel por Transesterificação estão representadas na figura 2 adaptada.<sup>1-4,22</sup>

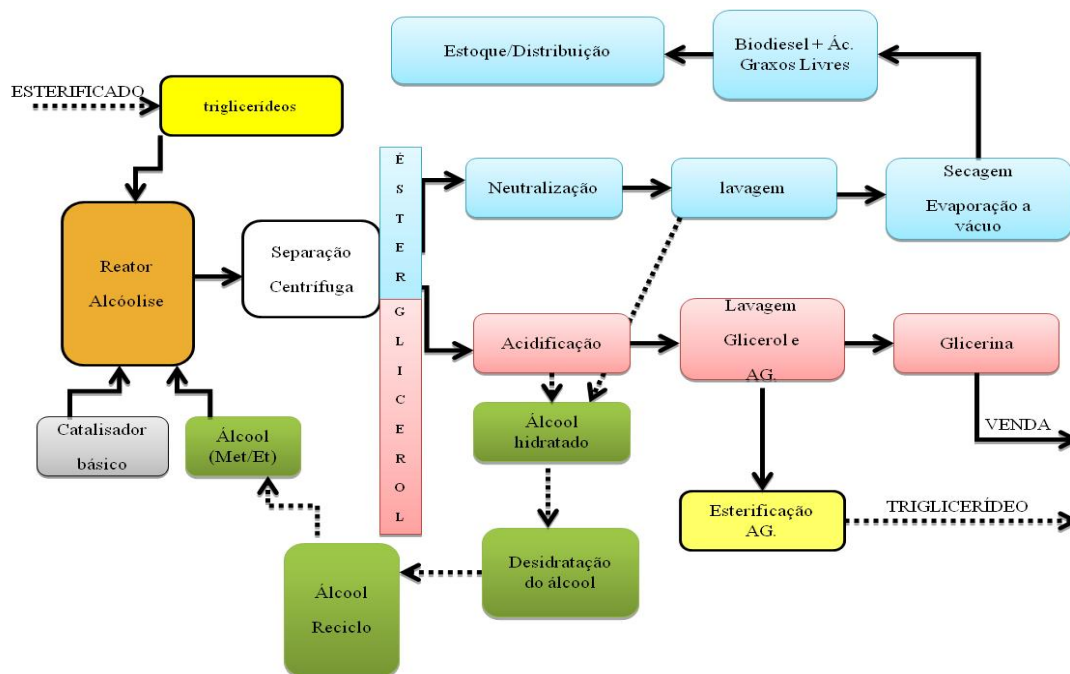


Figura 2 – Representação do processo produtivo de transesterificação <sup>5,21</sup>

## 2.3 ETAPAS DOS PROCESSOS TRADICIONAIS DE PRODUÇÃO DE BODIESEL.

### 2.3.1 Reator de Transesterificação

A catálise básica homogênea, utiliza normalmente os hidróxidos de sódio ou potássio. <sup>1,4,9,19,23</sup> O processo se inicia quando são reagidos o triglicerídeo e o álcool, devendo haver excesso do álcool pelo caráter reversível da reação. <sup>4,19</sup> Ocorre basicamente em três etapas: o triglicerídeo é transformado em diglicerídeo, que é transformado em monoglicerídeo para finalmente gerar biodiesel e glicerol, representado de forma geral, na Figura 3. <sup>9,19,24</sup> Para que este processo ocorra com máximos rendimentos, o triglicerídeo deve estar isento de acidez e água. <sup>1,2</sup>

Nesta reação catalisada, há a formação de um grupamento nucleofílico, em que a base não ataca diretamente os triglicerídeos, o que ocorre é a reação da base com o álcool de cadeia curta formando o grupamento alcóxido e a base hidrogenada que ao final da reação, doa o hidrogênio para a formação do glicerol.

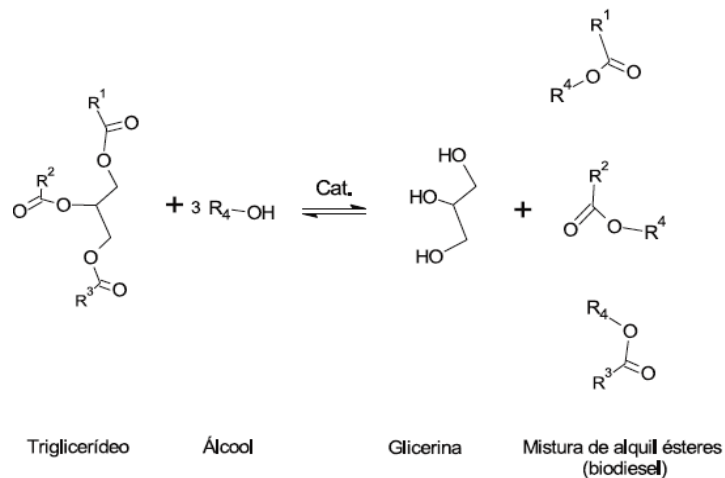


Figura 3 – Reação geral de transesterificação.<sup>25</sup>

O alcóóxido atua como o nucleófilo e a reação ocorre em duas etapas: a primeira com um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila formando um intermediário tetraédrico e a segunda com o deslocamento do par de elétrons do oxigênio formando o grupo de saída, gerando um novo composto carbonilado. A reação e o mecanismo descrito, podem ser melhor visualizados na Figura 4 abaixo. Neste processo há que se ter um controle rígido quanto à isenção de água no reator, pois sua presença irá favorecer a hidrólise do triglicerídeo que por sua vez formará ácido graxo que, ao reagir com o catalisador básico, formará sais de ácido graxo (sabão), o que acarretará em menos catalisador, menos alcóóxidos formados, menos triglicerídeos consumidos e em menos biodiesel, ainda porque a formação de sabão aumenta o custo do processo, nas etapas de lavagem.<sup>1,2,19</sup>

Após a reação de transesterificação, dois produtos são formados, biodiesel (éster etílico ou metílico) e glicerol, havendo então a necessidade de purificação de ambos nas etapas subsequentes bem como o possível reciclo do álcool e separação da glicerina produzida.

### 2.3.2 Centrifugação - Fase leve

A centrifugação se faz necessária para separação das fases leve e pesada; o biodiesel e o glicerol. Os ésteres, que estão na fase leve, não estão prontos para distribuição, pois ainda contém álcool, glicerol e catalisador em sua composição.<sup>4</sup> O biodiesel passa por uma etapa de neutralização, que é a adição de um ácido com concentração pré definida e que se faz necessária por haver residuais do catalisador básico bem como sais de ácido graxo, os produtos dessa reação serão sais solúveis e ácidos graxos, este passo é feito a fim de reduzir o custo com o consumo de água na etapa seguinte.<sup>2</sup> A Lavagem do biodiesel é feita com água para remoção dos sais, glicerol, álcool não reagido e demais resíduos, podendo o álcool ser reaproveitado.<sup>2,4</sup>

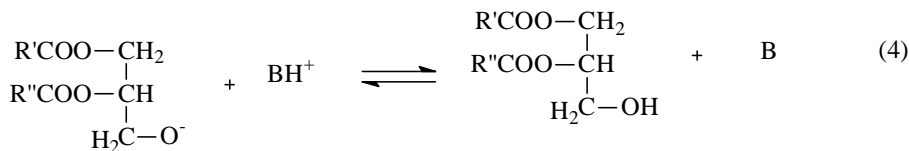
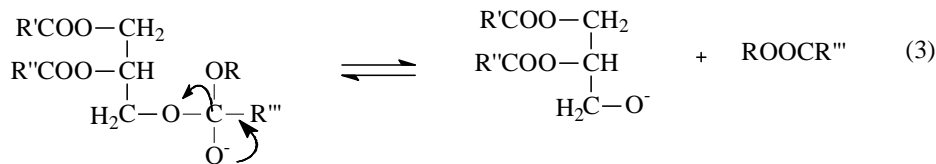
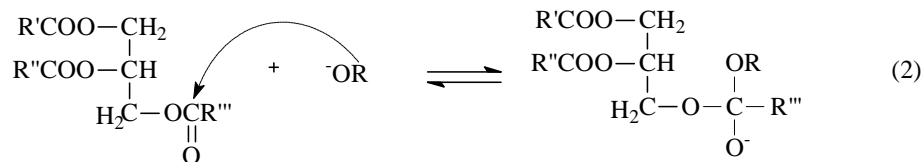
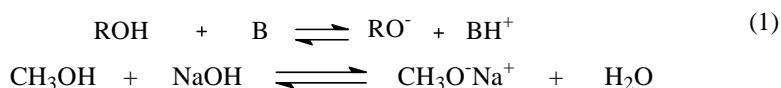


Figura 4 – Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea.<sup>26</sup>

### 2.3.3 Evaporação, secagem, estocagem

Nesta etapa ocorre a evaporação a vácuo, são removidos água, álcool e glicerol, seguindo para a secagem final do biodiesel que vai para o estoque e distribuição. Caso existam valores de álcool no biodiesel, por falha na etapa de

remoção de resíduos de álcool, acarretará em problemas devido a baixa lubricidade do combustível tais como: falha nos injetores o que afeta o ponto de fulgor. A norma brasileira estipulou o limite para teor de etanol e metanol para 0,2% em massa, então por exemplo nesta etapa além dos controles de pH e concentração um dos parâmetros importantes é o teor de álcool no biodiesel que não deverá se manter acima da faixa mencionada.<sup>1, 2,9,15</sup> Quanto ao glicerol residual não separado na centrifugação, este deve ser totalmente removido nesta etapa de lavagem e não havendo a remoção, problemas de deposição nos injetores, pistões e válvulas poderão afetar diretamente o motor. A norma limita seu valor a 0,25%.<sup>1,2,15,18</sup>

#### **2.3.4 Fase pesada - glicerol e impurezas.**

Nesta etapa o glicerol, a parte pesada, que contém cerca de 50% de glicerina mas também metanol, catalisador, sabões e sais, precisa passar por um processo de purificação<sup>2</sup> que é basicamente uma reação de acidificação com os sais de ácido graxos que se convertem em ácidos graxos (AG), sais neutros e água. Os AG são removidos do processo e reaproveitados para a reação de esterificação, em plantas que tiverem sistemas conjugados de transesterificação/esterificação.<sup>1-4</sup> O objetivo desta acidificação é reduzir o consumo de água na lavagem final, onde se obtém a glicerina com valor comercial. Cabe o uso de hidróxido de potássio como catalisador na transesterificação e o uso ácido fosfórico na acidificação o que torna possível a reutilização do sal formado como fertilizante.<sup>4,9,19</sup>

#### **2.3.5 Separação e Reciclo Álcool**

A remoção do álcool pode ser feita por separação a vácuo ou um evaporador de filme líquido descendente.<sup>2</sup> e seu reciclo pode ser feito por evaporação onde ocorre a desidratação do álcool que é separado da água residual em evaporadores fazendo o reciclo deste no tanque de entrada para o reator.<sup>2,19</sup> Na desidratação do álcool, a remoção da água tem que ser total.<sup>2,4,19</sup>

### 2.3.6 Esterificação

A Esterificação de ácidos graxos é uma rota possível.<sup>1-4,9</sup> Atualmente na literatura, vários artigos têm sido publicados com tecnologias e estudos voltados a produção de biodiesel por esterificação, principalmente porque neste processo não é necessário que se utilizem as etapas de purificação do biodiesel como na transesterificação, não exige uma matéria prima de alta pureza, o que acarreta em menores custos.<sup>24,26,27,28,29,30,31</sup>

O processo tem menos etapas que a transesterificação conforme representado na Figura 5, os ácidos graxos são a matéria prima do processo, a reação tradicionalmente conhecida pode acontecer via esterificação de Fischer de um ácido carboxílico com um álcool, na presença de um catalisador ácido produzindo éster e água.<sup>2,12</sup> Havendo grande quantidade de ácidos graxos na matéria prima, pelo princípio de Le Chatelier, favorecerá a formação do produto, o que amplia significativamente o leque de alternativas empregadas para este fim.<sup>12</sup>

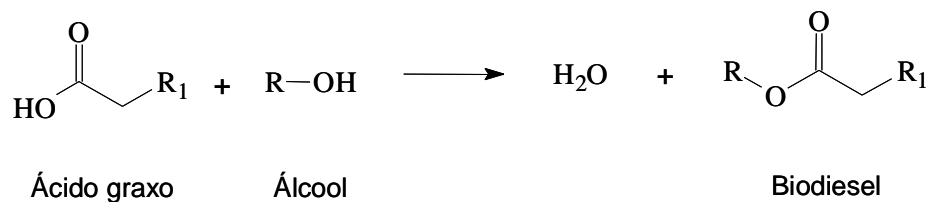


Figura 5 – Reação geral de esterificação.<sup>26</sup>

Porém quando houver matéria prima com teor de triglicérido e ácidos graxos, uma reação de saponificação (formação de sal de ácido graxo) deverá de ser feita, o que gera custos tornando o processo pouco aplicável, e que neste caso abrindo espaço para um processo de hidrólise, que será discutido mais adiante.<sup>1-4,9,24</sup>

Um possível esquema para a produzir biodiesel em escala industrial pelo processo de esterificação foi o proposto por Brasil e colaboradores, ao inserir uma coluna de absorção contendo zeólita 3A, com o objetivo de remover a água que se forma durante a produção de biodiesel. A água em excesso no meio, poderá deslocar o equilíbrio para a reação inversa, fazendo a hidrólise do éster formado.<sup>12,23</sup>

Na Figura 6, está uma representação de planta de produção de biodiesel por esterificação.

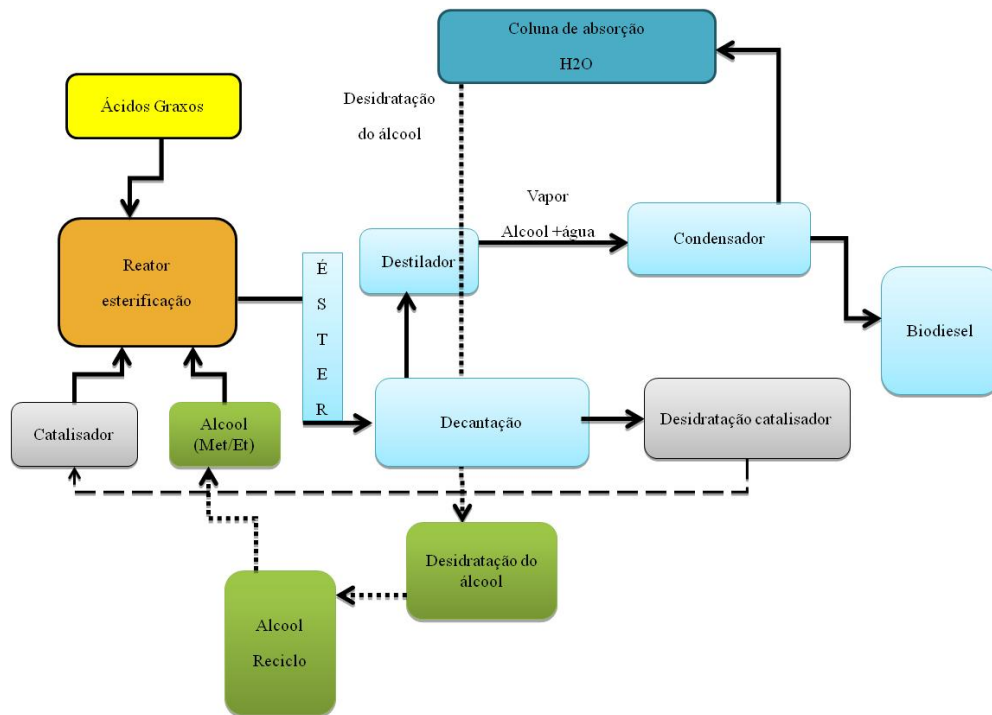


Figura 6 – Proposta de processo de esterificação heterogênea<sup>5,21</sup>

### 2.3.7 Reator de esterificação

No reator são colocadas proporções de ácidos graxos, catalisador e álcool. Cabe ressaltar que catalisadores básicos não podem ser utilizados para não haver a formação de sabão, pois os reagentes são AG. A reação de esterificação por catálise homogênea ácida pode ser melhor visualizada na Figura 7, onde basicamente há a protonação do oxigênio da carbonila reativa do ácido graxo forçando o deslocamento do par de elétrons da dupla ligação do carbono da carbonila, favorecendo um ataque nucleofílico do álcool de cadeia curta com formação de água e éster.

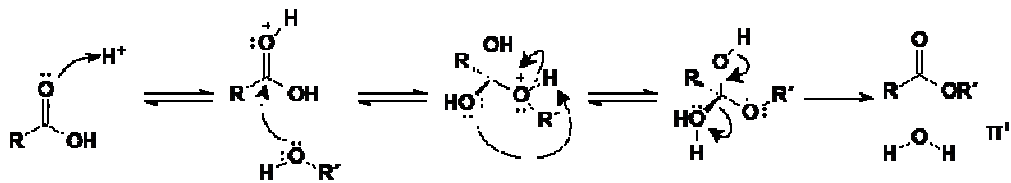


Figura 7 – Reação de esterificação com catalisador ácido.<sup>26</sup>

Estudos feitos por Suarez e colaboradores apresentam a utilização de óxidos metálicos como catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel em reações de esterificação de AG cujo o mecanismo está representado na Figura 8. O óxido metálico atua como um ácido de Lewis e um eletrófilo, nestes estudos foram alcançados rendimentos de até 90% na conversão de AG a biodiesel.<sup>9,24</sup>

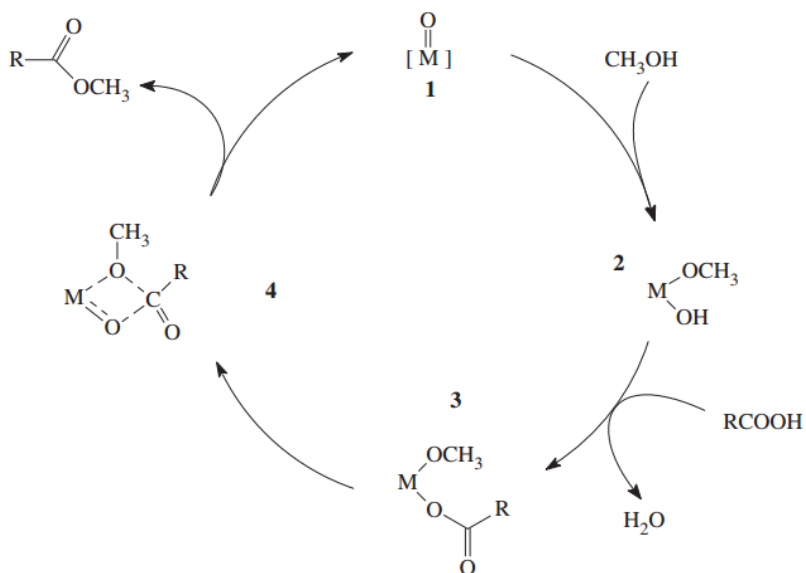


Figura 8 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.<sup>24</sup>

O óxido metálico se coordena ao álcool formando um nucleófilo que irá reagir com o ácido carboxílico liberando água, nesta etapa forma-se um intermediário a quatro centros que irá definir o éster, havendo a recuperação do catalisador.

Há que se ter um controle rígido quanto a inexistência de triglicerídeos no reator, sua presença irá favorecer a reação de hidrólise e portanto no biodiesel formado. Haverá problema em relação a viscosidade e por consequencia, na



cetanagem afetando o rendimento do motor gerando deposição de impurezas.<sup>1-4,9,16,17,24,</sup>

### **2.3.8 Centrifugação, separação do catalisador**

Nesta etapa são separados biodiesel e catalisador, por se tratar de um sistema heterogêneo, empregar um simples processo de centrifugação, com reaproveitamento do catalisador após ser desidratado, permite seu reuso com certa facilidade se comparado ao sistema tradicional. É notório que o processo de esterificação é mais simplificado que o de transesterificação, principalmente se tratando das etapas de acidificação e lavagem.<sup>2,4</sup>

### **2.3.9 Separação de água, éster e desidratação do álcool**

Os processos de separação e secagem em uma rota de esterificação podem ser feitos utilizando uma coluna de Zeólita 3A proposta por Brasil e colaboradores.<sup>23</sup> Trata-se de uma alternativa para separação da água, além desta coluna, pode ser utilizado um processo de separação a vácuo para garantir a eficácia do sistema proposto. Nesta etapa com a remoção da água, não há necessidade de todo aquele controle nem gastos com lavagem e acidificação, como no processo de transesterificação pois a manutenção seria nas colunas, tornando-o mais eficiente. Seriam necessários investimento mais alto e mão de obra mais qualificada porém, o produto acabado teria melhor qualidade.

### **2.3.10 Reciclo Catalisador, Água e álcool**

A vantagens de se aplicar a esterificação utilizando catalisadores sólidos heterogêneos, é que além de se poder recuperar o álcool e a água no próprio processo para reuso, a recuperação do catalisador seria aplicada também. Estudos feitos por Suarez e colaboradores mostram que é possível tal aplicação com excelentes rendimentos.<sup>1-4,9,24</sup>

Com os relatos expostos fica bem evidenciado que o processo de esterificação, apresenta um sistema de melhor manejo quando comparado ao de transesterificação mesmo se forem tratados em conjunto numa planta de produção

de biodiesel, as desvantagens seriam porém, problemas com desidratação do álcool e saponificação dos triglicerídeos que implicariam em aumento do custo no processo tornando necessária uma pré etapa. No caso de utilização de processos conjugados como o da hidroesterificação que será discutido a seguir, a reutilização da água de adsorção nesta coluna de zeólita, teria uma excelente aplicação, aqui para a sua efetiva implementação a barreira seria a reestruturação das plantas fabris e sua adequação e para tanto definir os parâmetros físico químicos do processo produtivo é totalmente aplicável.<sup>2</sup>

## **2.4 PROCESSOS CONJUGADOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.**

### **2.4.1 Esterificação e Transesterificação**

É o processo de esterificação seguido de transesterificação sendo indicado para sistemas onde a matéria prima é rica em ácidos graxos. Transforma-se este ácido em éster e em seguida realiza-se a transesterificação. Sua viabilização é possível quando as usinas estão localizadas em setores industriais em que a logística venha favorecer o uso desta matéria prima. O controle desse processo conjugado está na separação da matéria prima e sua inserção ou em reator de esterificação ou transesterificação possibilitando esta rota conjugada. Nesta rota, basicamente, seguem-se os processos tradicionais de esterificação seguido da transesterificação conforme descritos detalhadamente no item 2.3 deste capítulo.

### **2.4.2 Hidroesterificação**

Artigos sobre hidroesterificação tem sido publicados, a fim de divulgar este processo como uma tecnologia muito aplicável para a produção de biodiesel. As vantagens em termos de insumos, estequiometrias e resíduos gerados pode vir a torná-la mais viável que a transesterificação.<sup>1-5,34,29,35</sup> O processo de hidroesterificação consiste em duas etapas básicas e consecutivas: hidrólise e esterificação. Estudos apontam cada vez mais para o desuso de catalisadores homogêneos por facilidades de separação nos processos bem como a redução do

volume de efluentes gerados nas etapas de lavagem e neutralização.<sup>9,23,24</sup> Na Figura 9 está uma representação adaptada de um processo de hidroesterificação.<sup>5</sup>

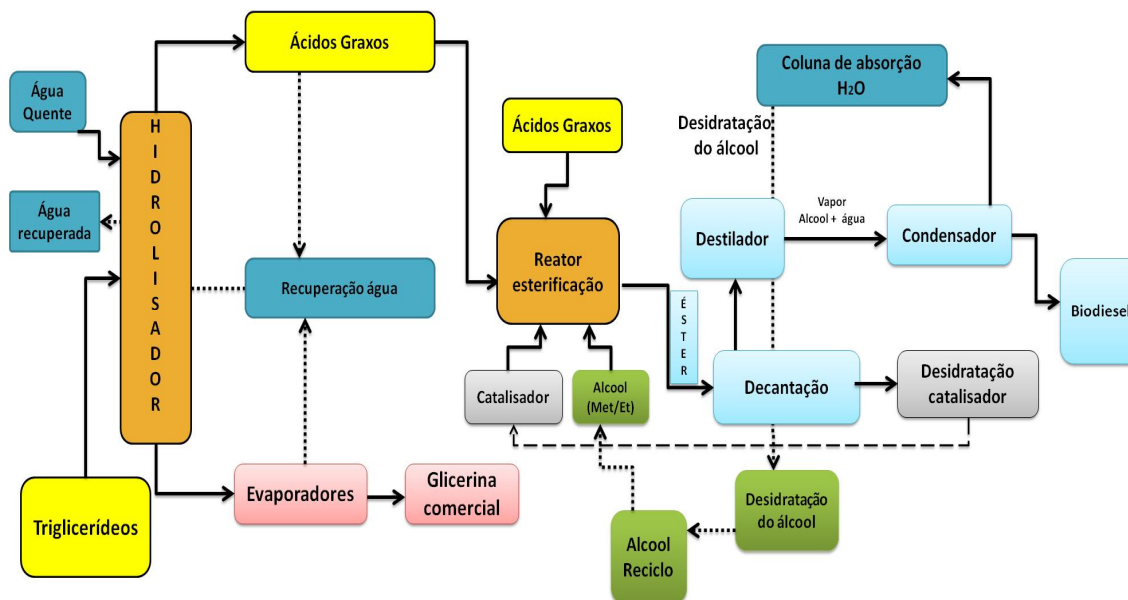


Figura 9 – Figura adaptada do processo de hidroesterificação<sup>5,21</sup>

A possibilidade de se trabalhar em um processo contínuo, sem interferentes significativos, de forma que os produtos do processo anterior se tornem substrato na etapa seguinte, viabilizam esta rota, tendo como principal vantagem a obtenção da glicerina na sua forma muito mais pura.<sup>9,5</sup>

Aranda e colaboradores demonstraram que utilizando zircônia sulfatada conseguiu-se com a reação de hidrólise conversões de até 83%, tornando este, um catalisador potencial para esta rota.<sup>29,36,37</sup> Além disto, Aranda em outro artigo, apresenta êxito ao obter 89% de conversão do óleo de soja utilizando lipase (enzima) como catalisador e em seguida na esterificação catalisada por nióbio obtém cerca de 92% de conversão do triglicerídeo de soja em éster metílico.<sup>29</sup>

### 2.4.3 Reação de Hidrólise e Esterificação

O esquema representado na Figura 9 adaptada propõe o uso de óxido de cádmio para esta rota conjugada, descreve as reações químicas de hidrólise e

esterificação em um sistema de catálise heterogênea com o uso de óxido metálico atuando como um ácido de lewis, ou seja recebendo um par de elétrons.

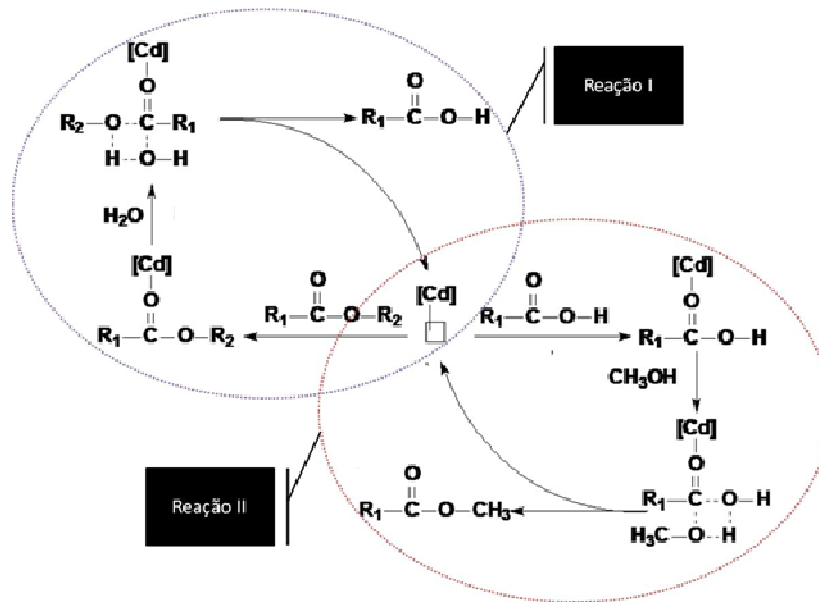


Figura 10 – Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação.<sup>38</sup>

#### 2.4.4 Reação I – Catálise heterogênea (Hidrólise)

Nesta reação ocorre a quebra dos triglicerídeos com água levando a formação de ácidos graxos.<sup>5,23,12</sup> O triglicerídeo se coordena ao óxido metálico onde recebe o par de elétrons, na reação de substituição nucleofílica do grupamento acila, forma um intermediário a quatro centros que libera por fim o ácido carboxílico e glicerina.

#### 2.4.5 Reação II – Catálise heterogênea (Esterificação)

O ácido carboxílico se coordena ao catalisador como um sistema em que há preferência pela coordenação com o ácido, pois existem dois oxigênios capazes de fazer a doação dos dois pares de elétrons que o óxido precisa por apresentar o sítio vacante, então, em seguida se coordena ao álcool puxando a densidade de elétrons para o metal, deixando o orbital anti-ligante livre desfazendo a dupla ligação, formando o intermediário a quatro centros, rearranjando a molécula para a reação de substituição nucleofílica, retirando o catalisador da molécula e formando o éster etílico ou metílico.<sup>1-5</sup>

## 2.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Estudos foram desenvolvidos a fim de obter resultados satisfatórios quanto ao uso de catálise heterogênea para reações de transesterificação, esterificação e hidrólise e hidroesterificação.<sup>10, 14, 17, 20, 22, 39.</sup> Os estudos feitos para óxidos metálicos, especificamente para a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), justificam a escolha deste como catalisador heterogêneo para as reações de esterificação, uma vez que os melhores rendimentos para reações de esterificação obtidos com este catalisador chegaram a 90%.<sup>10</sup> São duas propostas de mecanismo para este catalisador na reação de esterificação, uma em que a espécie cataliticamente ativa se coordena com a carbonila do ácido graxo, de forma que o metal faz com que a polarização da ligação  $\text{C}=\text{O}$  aumente facilitando o ataque nucleofílico pelo álcool.<sup>30,32</sup> O mecanismo catalítico proposto na literatura para a reação catalisada por este mecanismo é melhor visualizada na Figura 11 que se após a caracterização do catalisador onde se confirmou sua atuação como um ácido de lewis.<sup>26,32.</sup>

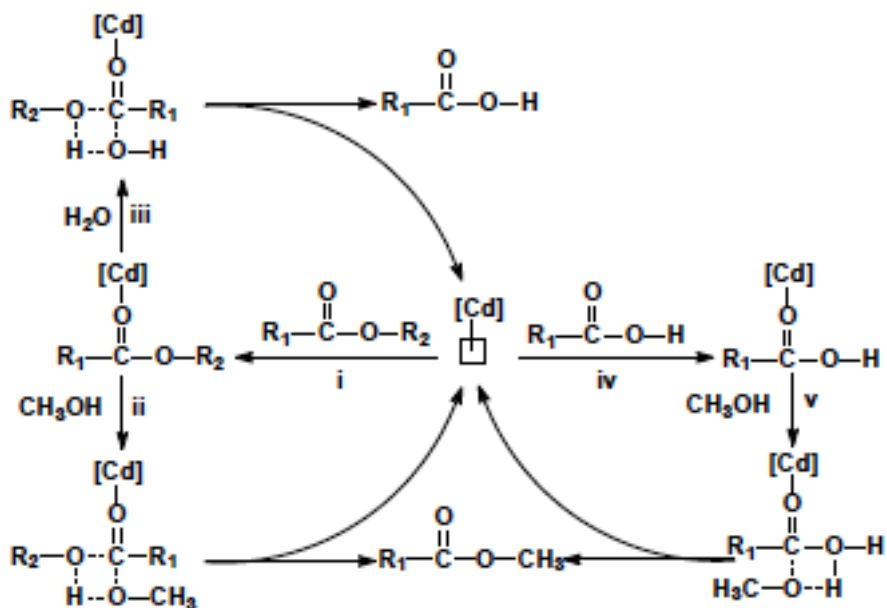


Figura 11 – Mecanismo da reação de hidroesterificação por catálise heterogênea.<sup>26,38</sup>

Todavia, um outro mecanismo proposto na literatura e apresentado na Figura 12 propõe para reações de hidroesterificação, a coordenação direta com o álcool, formando uma cataliticamente ativa que se coordena a carbonila do ácido e sofre um ataque nucleofílico. Os dois mecanismos podem acontecer dependendo das condições do meio.<sup>30,32</sup>

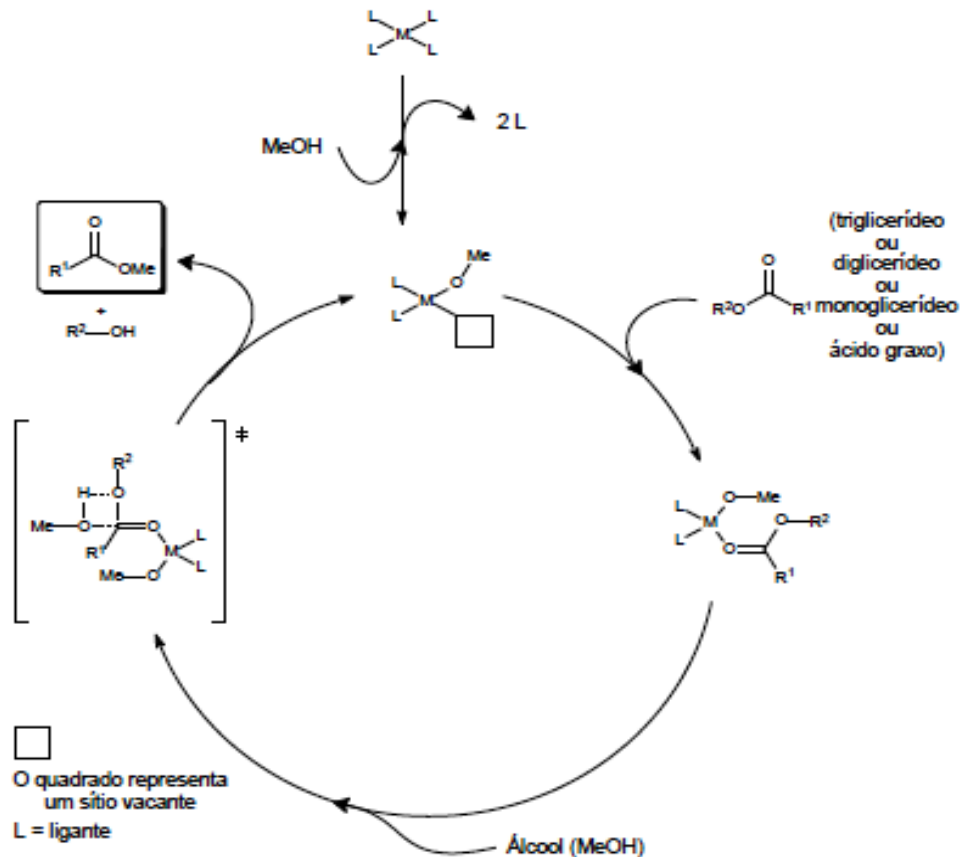


Figura 12 – Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.<sup>24,26,38</sup>

## 2.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As características importantes e que justificam a utilização do biodiesel como sucedâneo do petrodiesel são determinadas por parâmetros físicos e químicos. A injeção do combustível no motor acontece de forma volumétrica e o sistema de combustão interna ocorre por compressão, sendo assim, parâmetros como

densidade e viscosidade são de fundamental importância mesmo porque, ambos estão ligados as características de cada matéria prima.<sup>34</sup> As características das matérias primas podem variar em função do número de insaturações e da massa da molécula.

O funcionamento de injeção de combustível é totalmente definido por parâmetros físico químicos, pois ao ser injetado na câmara de compressão onde é vaporizado, entra em contato com o ar, desencadeando a combustão, gerando a energia necessária para movimentar o veículo. O número de cetano indica se esse processo está ou não sendo eficaz como deveria e indica basicamente a capacidade de autoignição do combustível, ao simular as temperaturas e pressões em um motor a diesel. Por fim compara o rendimento do combustível testado com uma mistura de referência formada por cetano e heptametilnonano. Já para as etapas de produção de biodiesel em uma usina, a importância da determinação dos parâmetros físico químicos é de disponibilizar dados para a adequação de equipamentos e estruturas como tubulações, vazões, tanques e hélices de agitação por exemplo e analisar estes parâmetros e relacioná-los ao rendimento do biodiesel produzido é muito valioso no que abrange os parâmetros de qualidade para o produto final e para a adequação da planta produtiva para as etapas de produção.<sup>31,39,40</sup>

### **2.6.1 Densidade**

O sistema de entrada de combustível nos motores é feito por bicos injetores em volumes definidos, apesar do biodiesel ter medida de calor de combustão menor que a do petrodiesel, apresenta massa molecular maior e insaturações na sua composição, capacitando a sua utilização como biocombustível que por ser mais denso compensa o balanço energético.

A análise de densidade define a quantidade de massa por unidade de volume. Como dito anteriormente o impacto destes valores é direto na injeção. Valores acima da especificação acabam por enriquecer a mistura ar/combustível porém aumentam também a emissão de particulados. Já valores abaixo da especificação consomem maiores quantidades de combustível e conseqüentemente impactam na potência do motor de forma negativa.

Sobre a proporção de biodiesel formado neste trabalho a diferença apresentada nos dados obtidos com metanol e etanol apresentam variação essencial devido ao aumento da massa molecular do etanol em relação ao metanol. Quanto maior a cadeia, maior a massa, maior a densidade, porém quanto maior o número de insaturações menor a densidade.<sup>41</sup>

### **2.6.2 Viscosidade**

A viscosidade é uma medida da resistência ao escoamento de um fluido em função do tempo. Esta medida também apresenta relação com a presença e quantidade de insaturações, tamanho da cadeia e interações intermoleculares. Quanto maior o número de carbonos e saturações maior será a viscosidade. Duplas ligações, insaturações, interferem na viscosidade, e sabe-se que configurações cis apresentam menor viscosidade que as configurações trans.<sup>2</sup> Porém segundo Knothe, cadeias e ramificações ligadas ao éster não tem relação direta com a viscosidade.

Quando existe ácido carboxílico na mistura, além do tamanho da cadeia e insaturações, pode-se destacar que as interações intermoleculares mais importantes são as de hidrogênio, que por sua vez são mais fortes que as de Van der Waals, que tornam os valores de viscosidade do éster sempre menores que as do ácido graxo que o originou.<sup>2</sup>

A viscosidade Cinemática indica a fluidez do combustível dentro do motor, ou seja, garante o seu perfeito escoamento, tal parâmetro é afetado e foge dos limites quando reações incompletas de conversões do triglicérides a di e mono ocorrem.<sup>1,2,9</sup>

A influência da viscosidade nos veículos dá-se no momento da atomização do jato de combustível que se reflete no processo de combustão. Não havendo a eficiência desejada, o motor não atinge a potência máxima, acarretando em inúmeros problemas, tais como entupimento de bicos no caso de viscosidades acima dos valores estabelecidos.<sup>42</sup>



### **2.6.3 Índice de Acidez - Rendimento**

Esta análise indica a quantidade de ácido existente no meio. Define a relação de reações de conversão de ácidos graxos a ésteres, altos valores indicam que há materiais ácidos, ou seja, que houve decomposição do biodiesel (no caso do produto acabado) ou que não se formou totalmente acarretando em corrosão do motor, acúmulo e deposições de materiais não desejados.

No caso desta pesquisa, o índice de acidez mede a quantidade de ácido graxo ainda presente no biodiesel obtido nas variações e condições reacionais propostas, descreve ainda, a relação direta da quantidade de biodiesel e ácido graxo no meio pois, sabendo que são inversamente proporcionais (quantidade de biodiesel e quantidade de ácido graxo) os valores obtidos podem ser utilizados tanto para o acompanhamento da reação nas usinas quanto para certificação do produto final, onde se deseja obter acima um rendimento de 96,5% de biodiesel conforme estabelecido pela ANP.<sup>43</sup>

### **3 *Parte Experimental***

### **3.1 GERAL**

Foram realizados os procedimentos de preparação do ácido graxo a partir de óleo de soja refinado comercial. Os procedimentos foram: saponificação seguido de acidificação e esterificação que estão descritos detalhadamente a seguir. Para garantir a pureza do do ácido graxo obtido, além da análise do índice de acidez, definida pelo método AOCS Cd 3d-63<sup>44</sup> foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H) determinada por um espectrômetro EFT Anasazi 1,40 T (60 MHz para hidrogênio),<sup>45,46</sup> e análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), utilizando um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno).<sup>37,46</sup>

### **3.2 PREPARAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO**

#### **3.2.1 Saponificação óleo de soja refinado**

A reação de saponificação é definida pela transformação de triglicerídeos em sal de ácido graxo ao reagir-lo com uma base forte. Nesse processo houve a formação do sal de ácido graxo ao reagir o triglicerídeo com hidróxido de sódio.

#### **3.2.2 Sal de ácido graxo (saponificação)**

Foram utilizados 2 L de óleo de soja refinado reagidos na razão molar de 3:1 com o hidróxido de sódio. A mistura foi deixada sob agitação constante por aproximadamente 8h, com adição de água de forma sistêmica ao longo do processo de formação do sabão de forma a garantir a constante agitação da mistura.

#### **3.2.3 Separação sal de ácido graxo (sabão)**

O sal de ácido graxo foi separado por decantação, conforme imagens apresentadas na Figura 13 o sabão foi retirado para a etapa de acidificação.

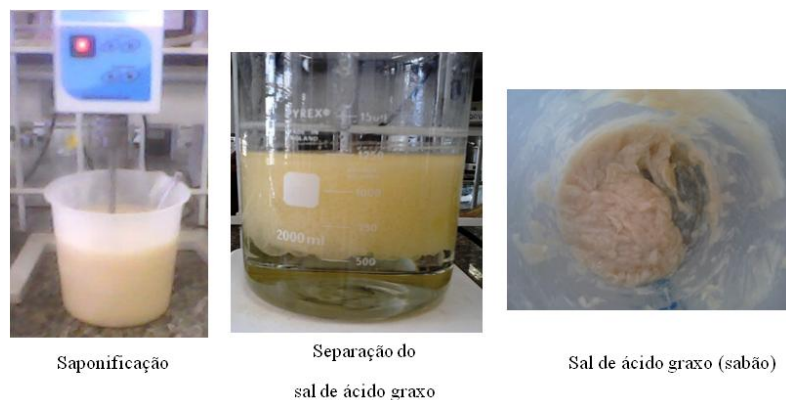


Figura 13 – Saponificação, separação e sal de ácido graxo.

### 3.2.4 Ácidificação sabão de ácido graxo

Foi adicionado ao sabão, ácido clorídrico PA e deixado sob agitação até início da formação de ácido graxo. Em seguida, a mistura reacional foi deixada em repouso para que pudesse ocorrer a separação do sal, água ácida e ácido graxo totalmente. O tempo necessário para uma completa separação foi de 16h. A Figura 14 apresenta a característica visual do final desta etapa.

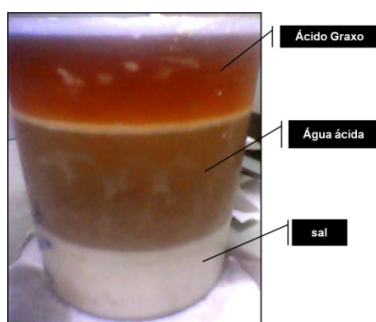


Figura 14 – Acidificação do sal de ácido graxo.

### 3.2.5 Lavagem do ácido graxo

A lavagem com água quente do ácido graxo formado é necessária para remoção do excesso de reagentes que ainda possam haver. Foram feitas sucessivas lavagens até que a água de descarte atingiu o pH 6,0. Aspecto visual pode ser melhor visualizado na Figura 15.

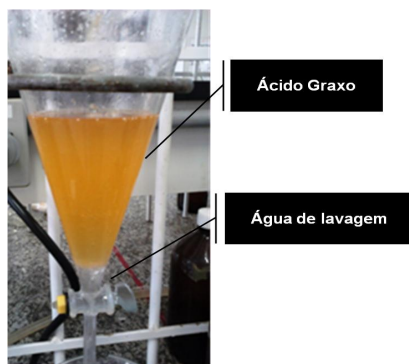


Figura 15 – Lavagem do ácido graxo.

### 3.2.6 Purificação, filtração e secagem em bomba de vácuo.

Para obtenção do ácido graxo puro, foi adicionado ao volume obtido grande quantidade de sulfato de magnésio, um sal higroscópico que foi desidratado anteriormente em estufa para remoção de água residual. Além disso, o ácido passou pelo processo de secagem em bomba de vácuo para remoção de quaisquer resíduo de água.

## 3.3 ANÁLISE DO ÁCIDO GRAXO

### 3.3.1 Índice de acidez - Rendimento

Definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra, o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. Indica a decomposição dos glicerídeos que decorre basicamente da hidrólise parcial dos glicerídeos, sendo uma variável que relaciona a natureza e a qualidade da matéria prima, a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e principalmente, com as condições de conservação do material.<sup>44</sup>

Inicialmente fez-se a padronização da solução de KOH alcóolica com biftalato de potássio, utilizando indicador fenolftaleína até a coloração rósea e fez-se o cálculo através da fórmula abaixo.

$$\text{Cálculo: } V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} = V_{\text{bif}} \times C_{\text{bif}}$$

As amostras foram colocadas em Erlenmeyer, sendo um grama de amostra, adicionando 10 g de solução neutra de iso-propanol/tolueno (1:1) sob constante agitação. Indicador fenolftaleína foi utilizado e realizada a titulação com solução alcoólica de KOH até ponto de viragem. Ao término com o volume obtido fez-se o cálculo a seguir:

$$\text{Cálculo} \quad (V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} \times 56,1) / m_{\text{amostra}}$$

O valor obtido do índice de acidez da amostra saponificada e acidificada por este método foi de 212 gKOH/gAG que tornou-se o valor de referência para as reações de esterificação. Não se pode determinar um valor específico de referência, no entanto como o índice de acidez depende da composição da matéria prima, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de ácidos graxos de cadeia curta maior será o valor do índice de acidez, pois a determinação do método é função da massa de titulante pela massa do titulado.

### **3.3.2 RMN Análise de Ressonância magnética**

A análise de ressonância magnética nuclear foi realizada no espectrômetro EFT Anasazi 1,40 T (60 MHz para hidrogênio).<sup>47</sup> As amostras foram inseridas em tubos de vidro específicos para o equipamento, com aproximadamente 5 mm de diâmetro, onde coletou-se um volume de 1 ml de amostra e utilizando TMS (tetrametilsilano) para definir o ponto base do equipamento para as leituras. O tempo de ciclo d1 utilizado foi de 20 s, tendo sido adquiridos 12 scans.<sup>45,47</sup> Com o objetivo de comparar a eficácia da obtenção do ácido graxo do óleo de soja, foram obtidos os espectros do triglicerídeo (óleo de soja puro) e o espectro do ácido graxo produzido.

### **3.3.3 HPLC Análise de cromatografia líquida de alta eficiência.**

Definido como cromatografia líquida de alta eficiência, esta análise foi realizada em cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). Utilizou-se um método proposto por Myller e colaboradores,<sup>37</sup> em que se define a quantidade de

hidrogênios olefinicos da matéria prima e a metoxila dos grupos que a compõe relacionando-os as quantidades de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácido graxo.<sup>37,48-50</sup>

### **3.3.4 Condições reacionais**

- Temperatura – 150 °C e 180 °C
- Catalisador  $Al_2O_3$  – 0,1 % e 0,05 %
- Tempos reacionais em minutos – 5, 10,15,30,60,120 e 180.
- Razões molares (álcool:AG) – 3:1, 5:1 e 7:1.
- Metanol e Etanol
- Foram pesados 10g de ácido graxo para as razões molares acima mencionadas tanto de catalisador quanto de álcool.

## **3.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

A reação de esterificação foi realizada em reator fechado, conforme descrito na Figura 16 abaixo. Neste a cada reação foram variados os tempos e temperaturas além da proporção mássica de alumina, a variação na pesagem deu-se apenas em função da massa de catalisador, sendo em 10 g da amostra pesadas massas de 0,5% e 1%.

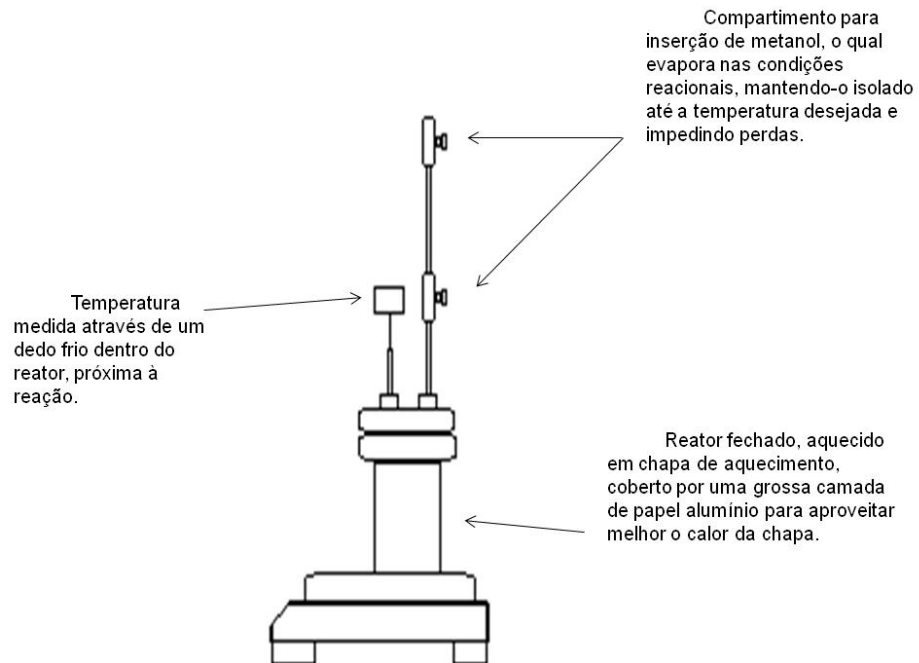


Figura 16 – Reator de esterificação.

### 3.4.1 Centrifugação

Após resfriamento do reator, retirado o produto formado com pipetador deixando o residual sólido ao fundo, e então realizado a centrifugação para separação total do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.4.2 Remoção de água e filtragem em filtro microporoso.

Após a centrifugação, transferida a amostra para o sistema de secagem em bomba de vácuo, onde os excessos de água e etanol que possam ter ficado foram removidos, e por fim o produto final foi filtrado em filtro micropore para garantir a total remoção de partículas do catalisador.



### **3.5 MÉTODOS DE ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS**

#### **3.5.1 Índice de acidez foi determinado pelo método AOCS Cd 3d-63.**

Padronizada a solução de KOH alcóolica (0,1N) com biftalato de potássio, utilizando duas gotas do indicador fenolftaleína também alcóolica, até a coloração rósea. E realizado o cálculo abaixo para determinação da concentração real do titulante. As amostras foram tituladas utilizando – se, um grama de amostra, 10g de solução neutra de iso-propanol/tolueno (1:1) e sob constante agitação, também com fenolftaleína como indicador até obtenção do ponto de viragem. O erro associado para os valores obtidos é de  $\pm 2$  dentro dos cálculos feitos para esta análise

$$(V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} \times 56,1) / m_{\text{amostra}}$$

#### **3.5.2 A densidade foi determinada pelo método - NBR 7148.**

Foi realizada com um equipamento chamado densímetro, determinado pela norma e aceito pela ANP, que faz a leitura em  $\text{g/cm}^3$  do líquido em função de uma dada temperatura. Foram colocadas as amostras em tubos de ensaio e mergulhadas em banho ultratermostático sob a temperatura constante de 20 °C e seguido o roteiro definido no procedimento. As leituras foram feitas em triplicata, basicamente, realizando a sucção de certo volume da amostra por um tubo capilar aguardando a estabilização da leitura em 20 °C. As amostras permaceram pelos menos 20 minutos no banho para o equilíbrio da temperatura.<sup>51</sup> Para as medições tem-se um erro associado para repetibilidade em  $\pm 0,0005$  g/ml. A incerteza do equipamento de densidade é de  $\pm 0,0001$  g/ml e de temperatura é de  $\pm 0,2$  °C. Estes valores foram trabalhados em função dos dados fornecidos na figura 47 (valores de precisão) disponível nos anexos.

#### **3.5.3 Viscosidade cinemática – ASTM D 445.**

A viscosidade foi determinada em viscosímetro Ubbelohde, calibrado, sob a temperatura de 40 °C, todas as amostras foram centrifugadas e filtradas antes de cada medida. Então foi realizado a limpeza do viscosímetro, e transferido o volume necessário de amostra para o viscosímetro ubbelohde, que foi preso ao suporte do

equipamento e mergulhado em banho térmico a temperatura de 40 °C, período de estabilização de 15 a 20 minutos. Após estabilização da amostra no banho, realizada a sucção para o início do escoamento, foram feitas leituras em triplicata da amostra.<sup>52</sup> O cálculo das medições feitas foi feito conforme procedimento, e definem a razão entre a força de cisalhamento aplicada e a taxa de cisalhamento do líquido que é definido pelo cálculo,  $v = C \times t_{\text{fluxo}}$ , com C=constante de calibração do viscosímetro. (mm<sup>2</sup>/s). <sup>52</sup> O erro associado é de  $\pm 0,35\%$  do valor certificado, a repetibilidade está definida por um cálculo feito com o auxílio da figura 46 disponível nos anexos.

## **4 Resultados e Discussão**

## 4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE HIDROGÊNIO (RMN).

### 4.2.1 RMN do óleo de soja refinado comercial.

A Figura 17, mostra o espectro do óleo de soja, a presença do grupo metoxila e os hidrogênios olefínicos entre 3,5 ppm e 4,5 ppm confirmando a presença de triglicerídeo na matéria prima ressaltando que o índice de acidez para este foi de 0 gKOH/g amostra.

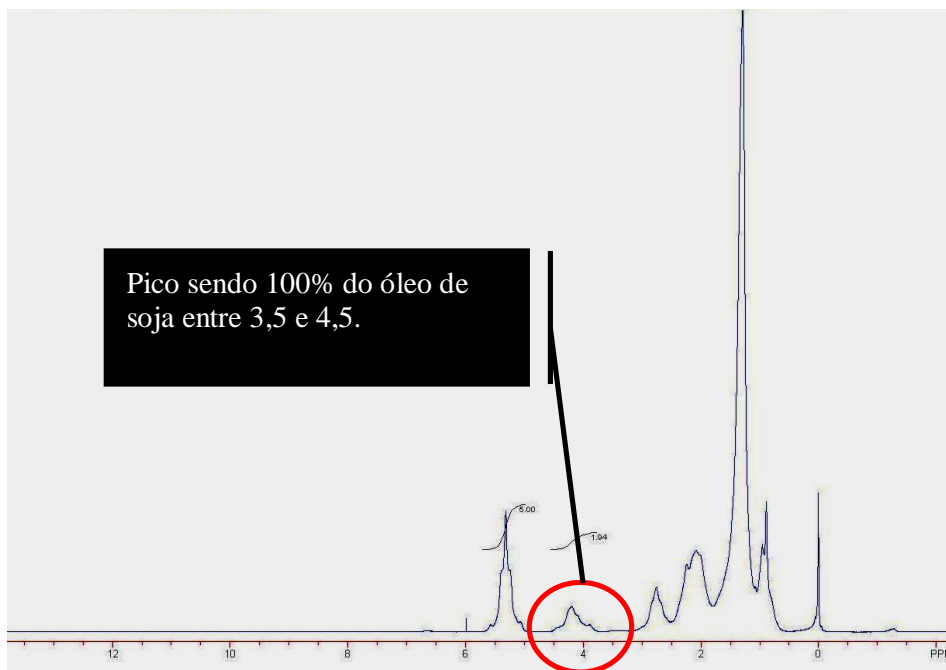


Figura 17 – Espectro de RMN do óleo de soja refinado.

### 4.2.2 RMN do ácido graxo após reações de saponificação e acidificação.

O ácido graxo, apresentado na Figura 18, mostra entre 11,8 ppm e 12,5 ppm um pico referente ao hidrogênio ácido ligado a hidroxila da carbonila caracterizando o produto desejado. Além disso não há mais o pico referente a metoxila e aos

hidrogênios olefínicos da matéria prima, confirmando que a reação de transformação do triglicerídeo em ácido graxo deu-se com eficácia.

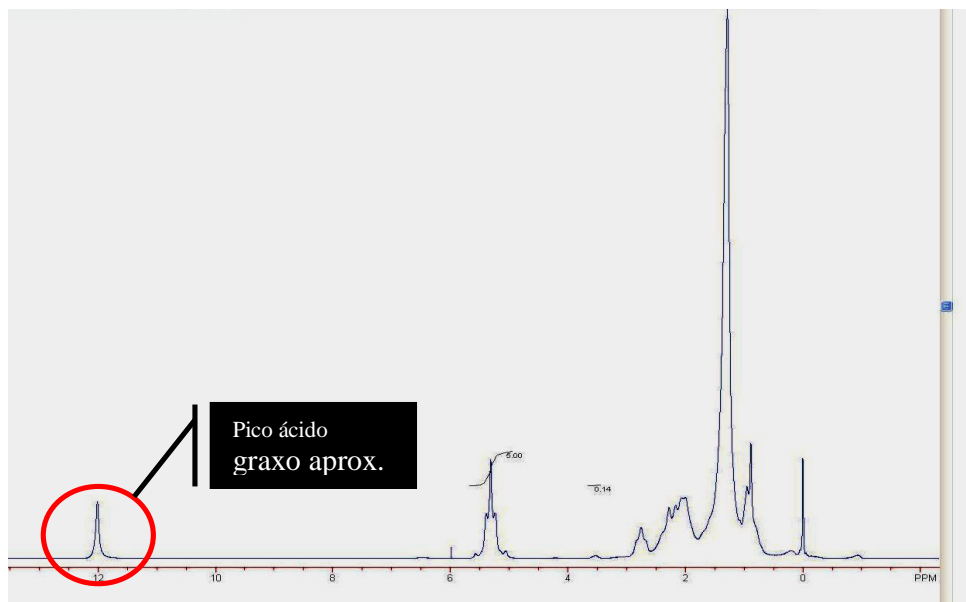


Figura 18 – Espectro de RMN do ácido graxo saponificado e acidificado.

#### 4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC).

Por este método foi possível confirmar as quantidades de ácido graxo, mono, di e triglicerídeos que pode ser visualizado na Figura 19 que apresentou 98,65 % de AG, dados que foram suficientes para que os estudos prosseguissem para as reações propostas para o trabalho.

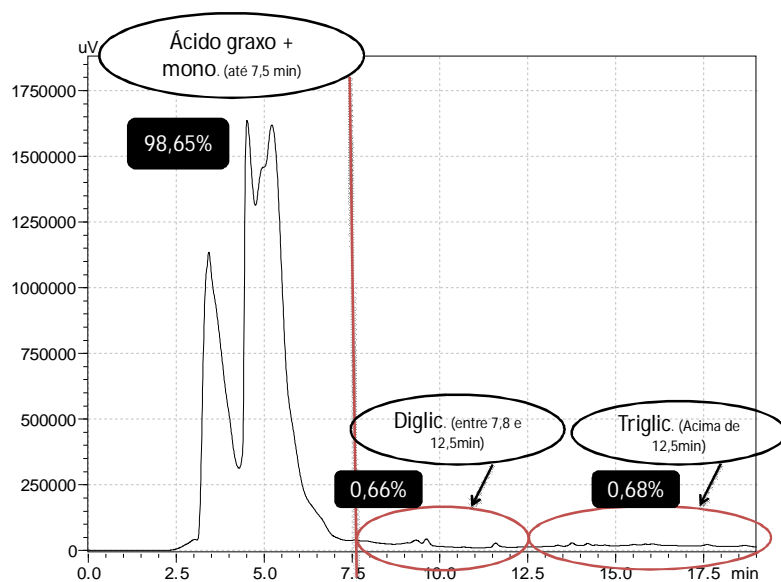


Figura 19 – Espectro do HPLC determinando mono, di e triglicerídeos.

## 4.4 METANOL

### 4.4.1 Resultados de Rendimento com metanol

A Tabela 1 apresenta os dados da reação a 150 °C e 0,5 % de catalisador nas três razões molares (MetOH:AG) com os dados de rendimento x tempo.

As reações que apresentaram rendimentos próximos e acima de 80 %, quando submetidas as mesmas condições reacionais, por tempos mais prolongados, apresentaram um deslocamento o equilíbrio para a reação inversa, ocorrendo a hidrólise do éster metílico formado. O fato de ter ocorrido o deslocamento da reação favorecendo a reação inversa, acarretou em valores baixos de índice de acidez.

#### 4.4.1.1 Rendimentos a 150 °C e 0,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador.

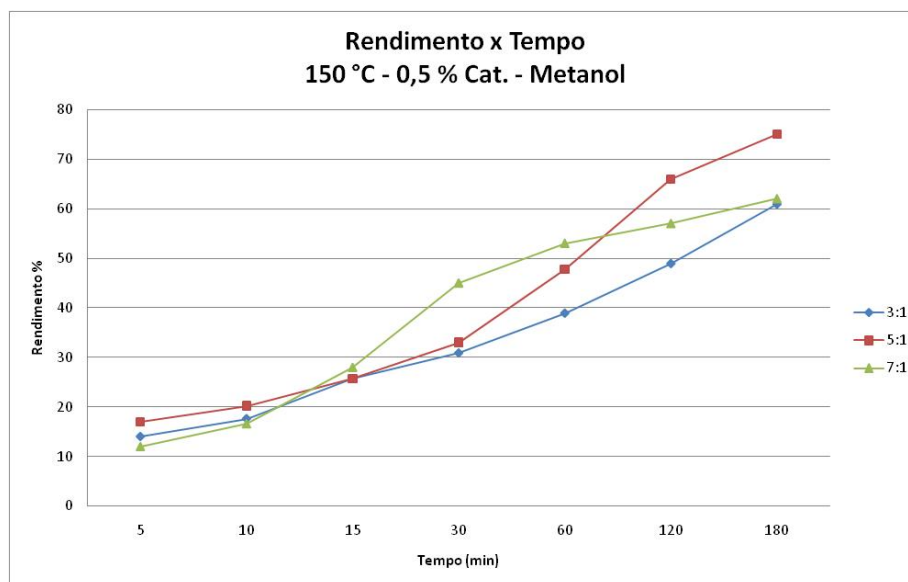
Na temperatura de 150 °C, os melhores rendimentos alcançados foram de 75 %, na razão molar de 5:1 (MetOH:AG) e 180 min de reação. As reações na razão molar 3:1 (MetOH:AG) apresentaram rendimentos máximos de 61 % em 180 min de reação e na razão 7:1 (MetOH:AG) apresentaram máximos rendimentos de 62 % o

que pode ser observado na tabela 1 e na Figura 20. O rendimento observado com largo excesso de álcool pode ser explicado pela saturação dos sítios ativos do catalisador com os elétrons disponibilizados pelo oxigênio presente nas moléculas de álcool, que dificulta a coordenação do ácido graxo.<sup>32</sup>

Tabela 1 - Rendimento (%) vs tempo - (MeOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1

Razão molar (MeOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
A.Graxo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	14	11	24	23	17	16	34	22	12	16	22	22
10min	18	16	42	25	20	18	49	36	17	18	50	44
15min	26	22	50	28	26	26	53	47	28	23	53	52
30min	31	29	56	35	33	30	64	56	45	32	71	67
60min	39	39	68	67	48	42	73	87	53	49	83	85
120min	49	45	78	72	66	64	78	40	57	51	58	57
180min	61	59	53	86	75	78	63	81	62	55	32	78
BIOMETANOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 20 – Rendimento vs tempo a 150 °C, 0,5 %  $Al_2O_3$



#### 4.4.1.2 Rendimentos a 150 ° C e 1 % de $Al_2O_3$ .

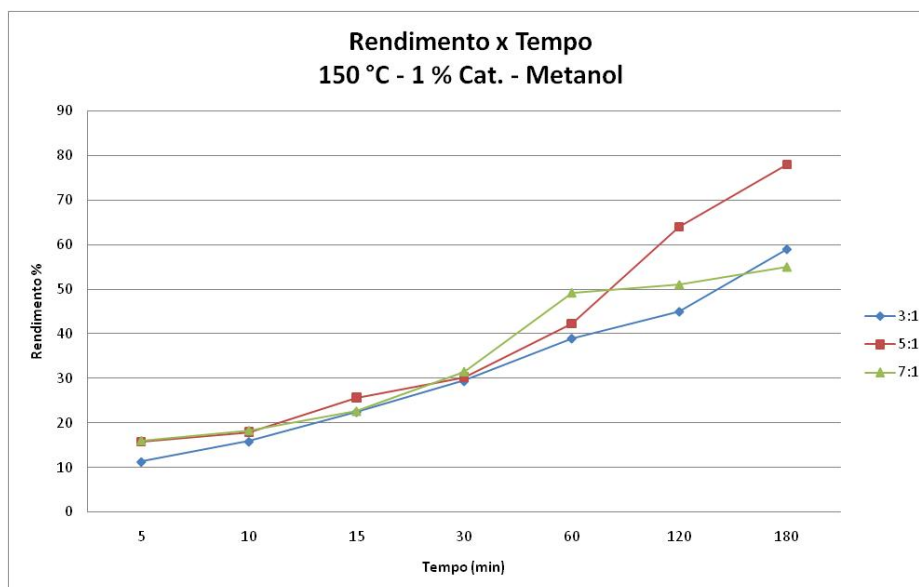
A 150 °C e utilizando 1 % de catalisador foram obtidos rendimentos de 78 % usando uma razão molar de 5:1 (MetOH:AG) em 180 min de reação. As reações na razão molar 3:1 (MetOH:AG) apresentaram rendimentos máximos de 59 % em 180 min de reação e na razão 7:1 (MetOH:AG) apresentaram máximos rendimentos de 55 %, o que pode ser observado na tabela 2 e na Figura 21. Novamente se verifica que excessos de álcool diminuem o rendimento reacional, possivelmente pela competição do álcool pelos sítios ativos o que pode ser associado também a um efeito de diluição uma vez que se ultrapassa o dobro de volume de álcool utilizada na reação de 7:1 por exemplo.<sup>26,30,32</sup>



Tabela 2 – Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1

Razão molar (MeOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
A.Graxo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	14	11	24	23	17	16	34	22	12	16	22	22
10min	18	16	42	25	20	18	49	36	17	18	50	44
15min	26	22	50	28	26	26	53	47	28	23	53	52
30min	31	29	56	35	33	30	64	56	45	32	71	67
60min	39	39	68	67	48	42	73	87	53	49	83	85
120min	49	45	78	72	66	64	78	40	57	51	58	57
180min	61	59	53	86	75	78	63	81	62	55	32	78
BIOMETANOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 21 – Rendimento vs tempo a 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



#### 4.4.1.3 Rendimentos a 180 °C e 0,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

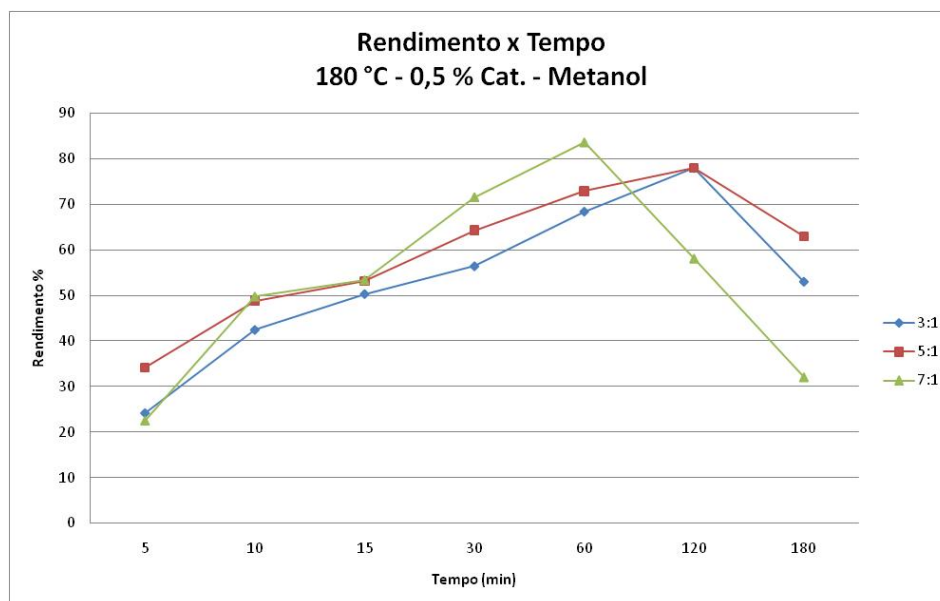
Com 120 min de reação a 180 °C foram alcançados rendimentos de 78 % na razão molar (MetOH:AG) de 3:1. Na razão molar 5:1 ((MetOH:AG) foi alcançado rendimento próximo a 80 % em 120 min de reação. Na razão molar 7:1 foi alcançado

um rendimento de 83 % em 60 min de reação. Ou seja, para temperatura mais alta o efeito de saturação do catalisador pelo excesso de álcool é menor do que o observado a 150 °C. Outro fato interessante que foi observado é que, quando são observados rendimentos próximos a 80 % de éster, se verifica um deslocamento do equilíbrio, favorecendo a reação inversa, como pode ser observado na tabela 3 e na Figura 22. Este comportamento foi verificado em outros sistemas catalíticos envolvendo a produção de biodiesel por esterificação e transesterificação.<sup>10,13-15</sup>

Tabela 3 – Rendimento (%) vs tempo - (MeOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1

Razão molar (MeOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
A.Graxo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	14	11	24	23	17	16	34	22	12	16	22	22
10min	18	16	42	25	20	18	49	36	17	18	50	44
15min	26	22	50	28	26	26	53	47	28	23	53	52
30min	31	29	56	35	33	30	64	56	45	32	71	67
60min	39	39	68	67	48	42	73	87	53	49	83	85
120min	49	45	78	72	66	64	78	40	57	51	58	57
180min	61	59	53	86	75	78	63	81	62	55	32	78
BIOMETANOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 22 – Rendimento vs tempo a 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



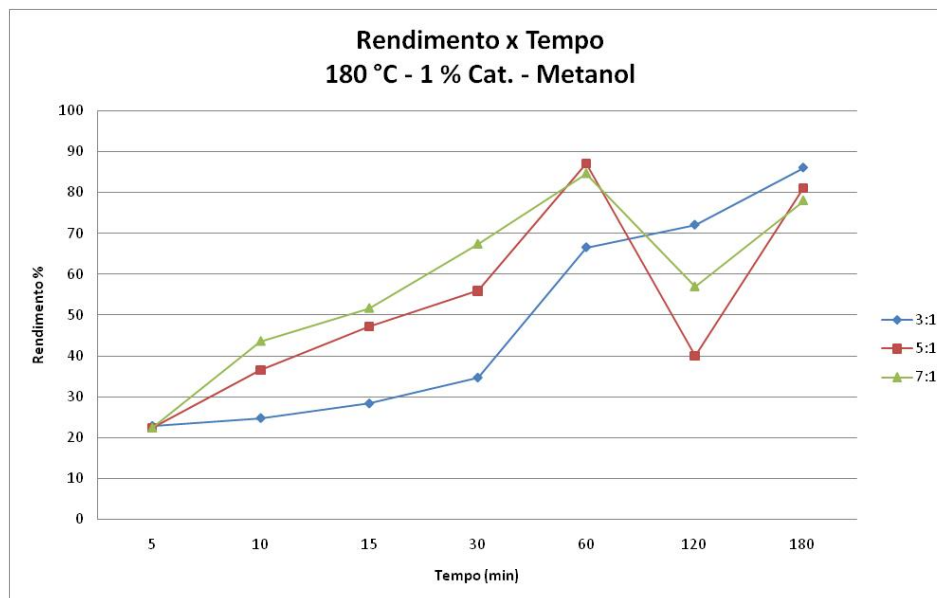
#### 4.4.1.4 Rendimentos a 180 ° C e 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na temperatura de 180 °C foi obtido rendimento de 86 % com 180 min de reação na razão molar 3:1 (MetOH:AG), conforme pode ser visualizado na tabela 4 e na Figura 23. Na razão molar 5:1 (MetOH:AG) foi alcançado um rendimento de 81 % em 180 min de reação. Na razão molar 7:1 foi alcançado um rendimento de 78 % em 180 min de reação. Também nestas reações, após formados cerca de 80 % do éster, houve o deslocamento de equilíbrio nas reações subsequentes, sendo observado primeiro a hidrólise do éster e novamente a esterificação. Este comportamento foi verificado anteriormente em reações de transesterificação.<sup>30,31</sup>

Tabela 4 – Rendimento (%) vs tempo - (MetOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1

Razão molar (MeOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
A.Graxo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	14	11	24	23	17	16	34	22	12	16	22	22
10min	18	16	42	25	20	18	49	36	17	18	50	44
15min	26	22	50	28	26	26	53	47	28	23	53	52
30min	31	29	56	35	33	30	64	56	45	32	71	67
60min	39	39	68	67	48	42	73	87	53	49	83	85
120min	49	45	78	72	66	64	78	40	57	51	58	57
180min	61	59	53	86	75	78	63	81	62	55	32	78
BIOMETANOL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 23 – Rendimento vs tempo a 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 4.4.2 Resultados da análise de viscosidade.

Na Figura 24 está um gráfico com todos os valores de viscosidade que relacionam todas as condições estudadas. Os resultados apresentados de todas as condições reacionais estudadas apresentaram o comportamento esperado, ou seja,

uma diminuição tanto da viscosidade quanto da densidade com o avanço do rendimento. Este comportamento se deve às interações de hidrogênio presentes no ácido graxo, bem mais fortes que as interações de van der Waals presentes no éster. De fato, com o consumo do ácido graxo e a formação do éster ocorre uma diminuição nas interações moleculares, levando a um decréscimo tanto da viscosidade quanto da densidade. O erro associado a análise de viscosidade foi definido conforme o procedimento ASTM D445, que pode ser melhor compreendido com o auxílio da Figura 33, nos anexos e que explica algumas distorções nos valores na análise no gráfico.

#### **4.4.3 Tabelas e gráficos das análises de viscosidade.**

A seguir estão detalhados os valores obtidos em função da variação da temperatura em 150 °C e 180 °C, a variação do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 0,5% e 1% e as razões molares álcool: ácido graxo em 3:1, 5:1 e 7:1. As análises de viscosidade e de densidade da fase orgânica de todas as reações são mostrados nas tabelas 5, 6, 7, e 8 e na Figura 25, 26, 27 e 28 para viscosidade vs. Rendimento.

Tabela 5 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade mm <sup>2</sup> /s	Rendimentos (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO				33,07	0
M22	3	1	5	20,60	14
M23			10	18,25	18
M24			15	15,00	26
M25			30	13,01	31
M26			60	12,00	39
M27			120	11,00	49
M28			180	8,90	61
M50	5	1	5	18,40	17
M51			10	16,20	20
M52			15	14,50	26
M53			30	13,30	33
M54			60	10,20	48
M55			120	8,78	66
M56			180	7,60	75
M78	7	1	5	24,00	12
M79			10	19,10	17
M80			15	14,90	28
M81			30	14,10	45
M82			60	11,30	53
M83			120	10,30	57
M84			180	9,10	62
BODIESEL PURO				3,83	100

Tabela 6 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac.Gx			
ACIDO GRAXO (OLEO DE SOJA)				33,07	0
M15	3	1	5	24,00	11
M16			10	16,25	16
M17			15	14,60	22
M18			30	13,29	29
M19			60	12,20	39
M20			120	11,00	45
M21			180	9,40	59
M43	5	1	5	16,58	16
M44			10	15,70	18
M45			15	14,00	26
M46			30	13,26	30
M47			60	10,80	42
M48			120	7,00	64
M49			180	6,00	78
M71	7	1	5	15,40	16
M72			10	14,30	18
M73			15	13,10	23
M74			30	12,58	32
M75			60	11,25	49
M76			120	10,70	51
M77			180	9,90	55
BIODIESEL PURO				3,83	100

Tabela 7 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade mm <sup>2</sup> /s	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				33,07	0
M8	3	1	5	15,48	24
M9			10	13,99	42
M10			15	11,30	50
M11			30	9,00	56
M12			60	8,20	68
M13			120	7,30	78
M14			180	9,67	53
M36	5	1	5	14,30	34
M37			10	13,00	49
M38			15	12,59	53
M39			30	9,00	64
M40			60	7,80	73
M41			120	7,10	78
M42			180	10,40	63
M64	7	1	5	15,20	22
M65			10	13,30	50
M66			15	11,90	53
M67			30	7,35	71
M68			60	7,00	83
M69			120	10,00	58
M70			180	14,20	32
BODIESEL PURO				3,83	100



Tabela 8 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				33,07	0
M1	3	1	5	16,71	23
M2			10	14,00	25
M3			15	13,10	28
M4			30	11,21	35
M5			60	8,72	67
M6			120	7,00	72
M7			180	5,50	86
M29	5	1	5	13,95	22
M30			10	12,00	36
M31			15	11,50	47
M32			30	10,42	56
M34			60	5,30	87
M33			120	12,60	40
M35			180	8,00	81
M57	7	1	5	14,80	22
M58			10	11,27	44
M59			15	10,67	52
M63			30	9,10	67
M62			60	6,80	85
M60			120	10,05	57
M61			180	8,40	78
BODIESEL PURO				3,83	100

Figura 24 – Viscosidade vs Rendimento de todas as reações com metanol.

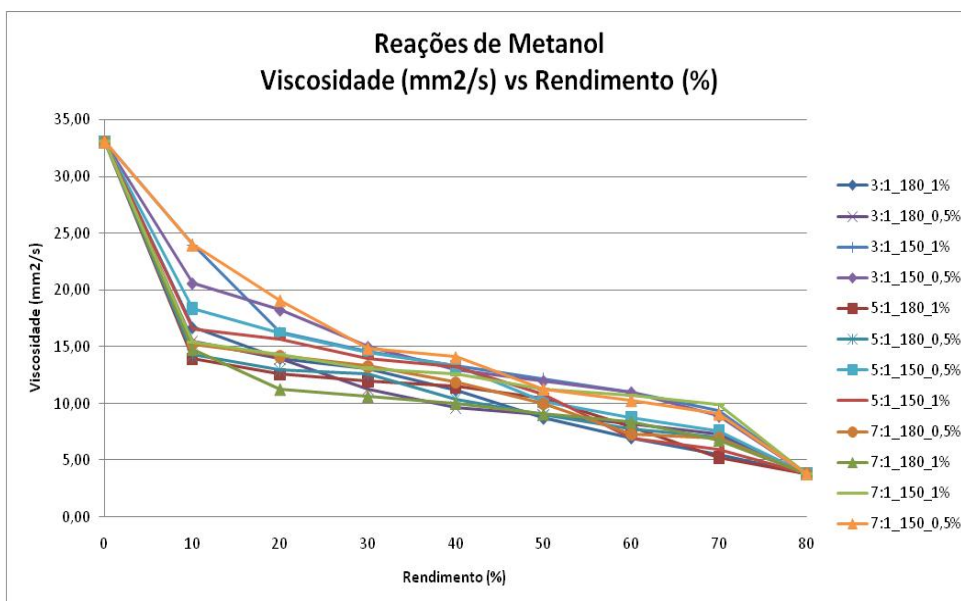


Figura 25 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

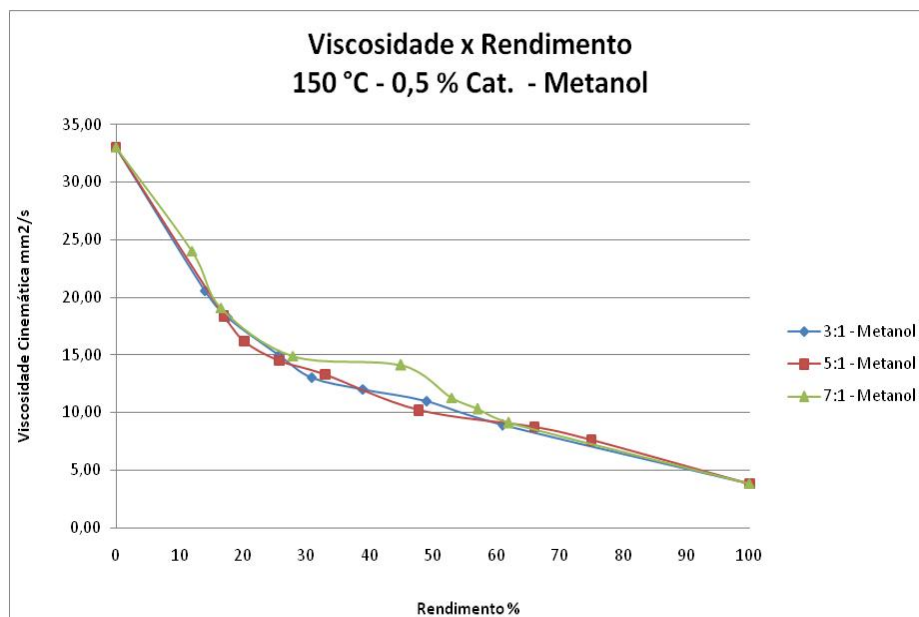


Figura 26 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

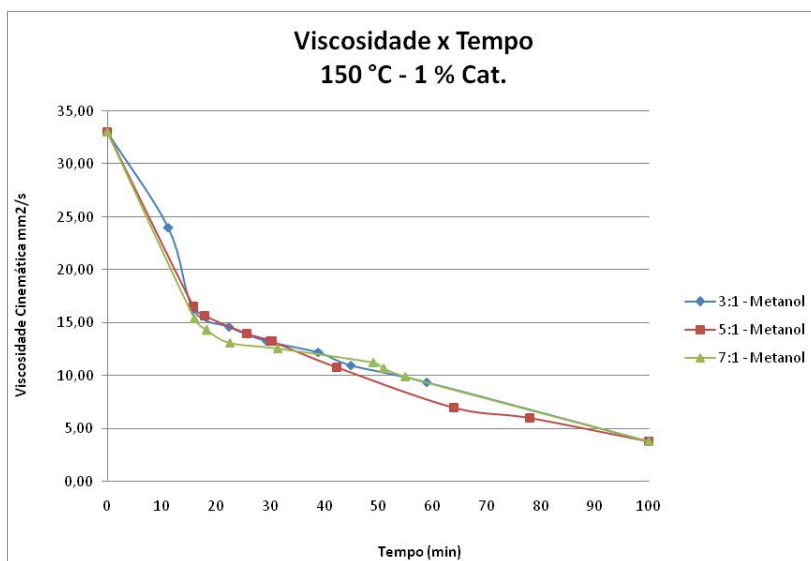


Figura 27 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

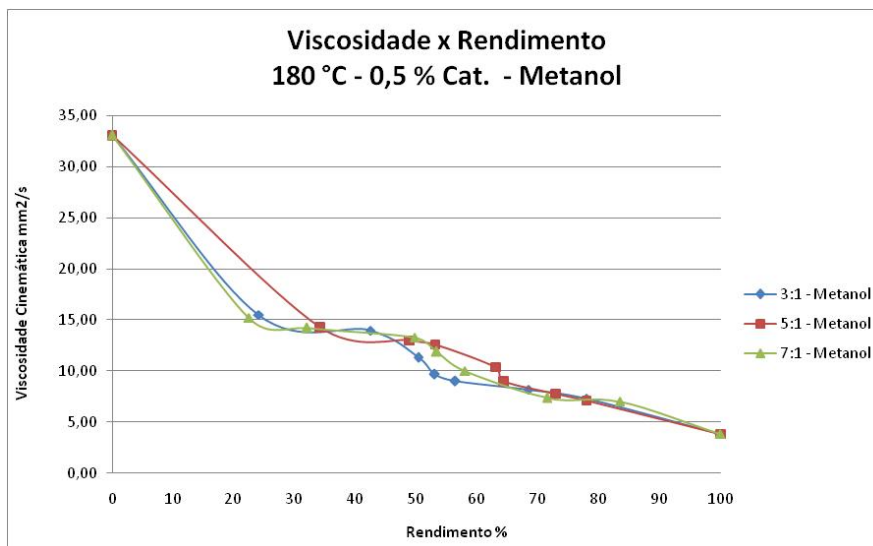
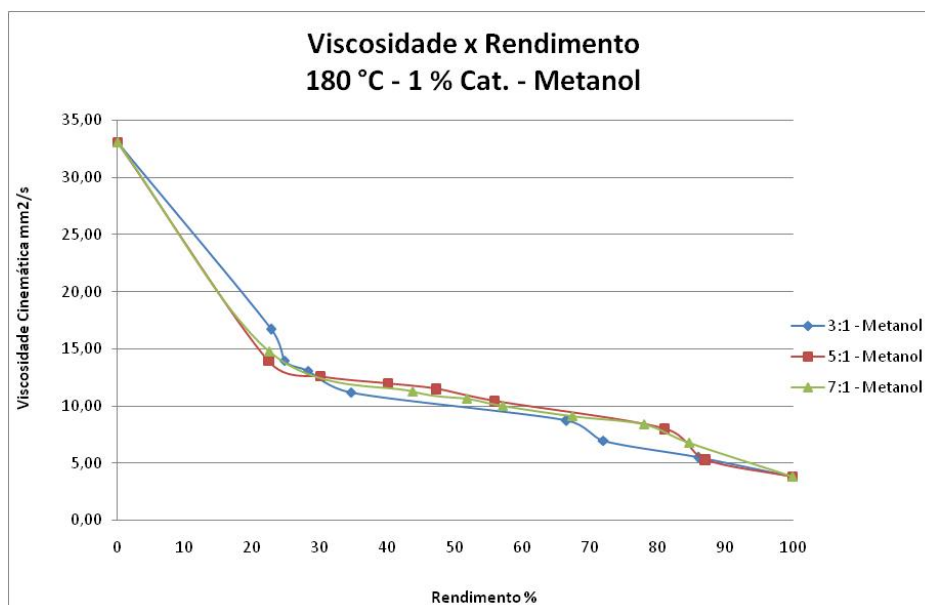


Figura 28 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 4.4.4 Resultados das análises de densidade.

Na Figura 29 estão relacionados todos os valores de densidade com as variações das condições estudadas. Nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 para densidade vs. rendimento, que relacionam as razões molares (álcool:ácido graxo) 3:1, 5:1 e 7:1 nas duas temperaturas propostas 150 °C e 180 °C com a variação da massa do catalisador em 0,5% e 1%. Assim como os dados da viscosidade que relacionam a massa e suas interações, a densidade apresentou diminuição dos valores com o aumento do rendimento. Este comportamento também está associado às interações de hidrogênio presentes no ácido graxo, bem mais fortes que as interações de van der Waals presentes no éster.

#### 4.4.5 Tabelas e gráficos das análises de densidade.

A seguir estão detalhados os valores obtidos em função da variação da temperatura em 150 °C e 180 °C, a variação do catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 0,5 % e 1% e as razões molares (MetOH:AG) em 3:1, 5:1 e 7:1. As análises de densidade da fase orgânica de todas as reações são mostrados nas tabelas 9, 10, 11, e 12 e na Figura 31, 32, 33 e 34 para densidade vs. Rendimento.

Tabela 9 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \*

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Grx			
ÁCIDO GRAXO				0,915	0
M22	3	1	5	0,906	14
M23			10	0,903	18
M24			15	0,899	26
M25			30	0,897	31
M26			60	0,890	39
M27			120	0,886	49
M28			180	0,882	61
M50	5	1	5	0,907	17
M51			10	0,903	20
M52			15	0,901	26
M53			30	0,900	33
M54			60	0,889	48
M55			120	0,884	66
M56			180	0,881	75
M78	7	1	5	0,907	12
M79			10	0,906	17
M80			15	0,901	28
M81			30	0,889	45
M82			60	0,887	53
M83			120	0,883	57
M84			180	0,881	62
BIO DIESEL PURO				0,877	100

Tabela 10 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.\*

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				0,915	0
M15	3	1	5	0,904	11
M16			10	0,902	16
M17			15	0,900	22
M18			30	0,899	29
M19			60	0,895	39
M20			120	0,890	45
M21			180	0,885	59
M43	5	1	5	0,908	16
M44			10	0,906	18
M45			15	0,902	26
M46			30	0,901	30
M47			60	0,897	42
M48			120	0,890	64
M49			180	0,888	78
M71	7	1	5	0,907	16
M72			10	0,904	18
M73			15	0,901	23
M74			30	0,900	32
M75			60	0,894	49
M76			120	0,892	51
M77			180	0,891	55
BIODIESEL PURO				0,877	100

Tabela 11 - Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.\*

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				0,915	0
M8	3	1	5	0,902	24
M9			10	0,898	42
M10			15	0,897	50
M11			30	0,892	56
M12			60	0,891	68
M13			120	0,889	78
M14			180	0,893	53
M36	5	1	5	0,903	34
M37			10	0,902	49
M38			15	0,900	53
M39			30	0,891	64
M40			60	0,889	73
M41			120	0,888	78
M42			180	0,894	63
M64	7	1	5	0,908	22
M65			10	0,904	50
M66			15	0,898	53
M67			30	0,893	71
M68			60	0,891	83
M69			120	0,894	58
M70			180	0,907	32
BODIESEL PURO				0,877	100

Tabela 12 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				0,915	0
M1	3	1	5	0,905	23
M2			10	0,902	25
M3			15	0,899	28
M4			30	0,897	35
M5			60	0,892	67
M6			120	0,888	72
M7			180	0,880	86
M29	5	1	5	0,905	22
M30			10	0,895	36
M31			15	0,892	47
M32			30	0,889	56
M34			60	0,879	87
M33			120	0,899	40
M35			180	0,880	81
M57	7	1	5	0,904	22
M58			10	0,894	44
M59			15	0,891	52
M63			30	0,887	67
M62			60	0,880	85
M60			120	0,890	57
M61			180	0,881	78
BIDIESEL PURO				0,877	100



Figura 29 – Densidade vs Rendimento todas as reações com metanol.

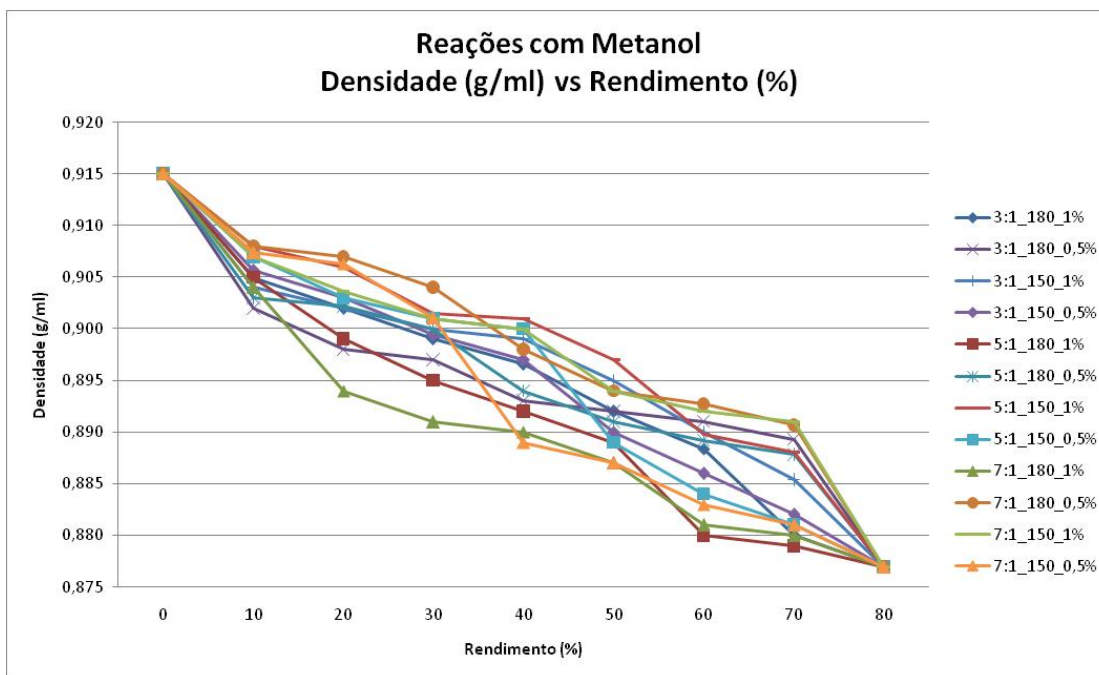


Figura 30 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

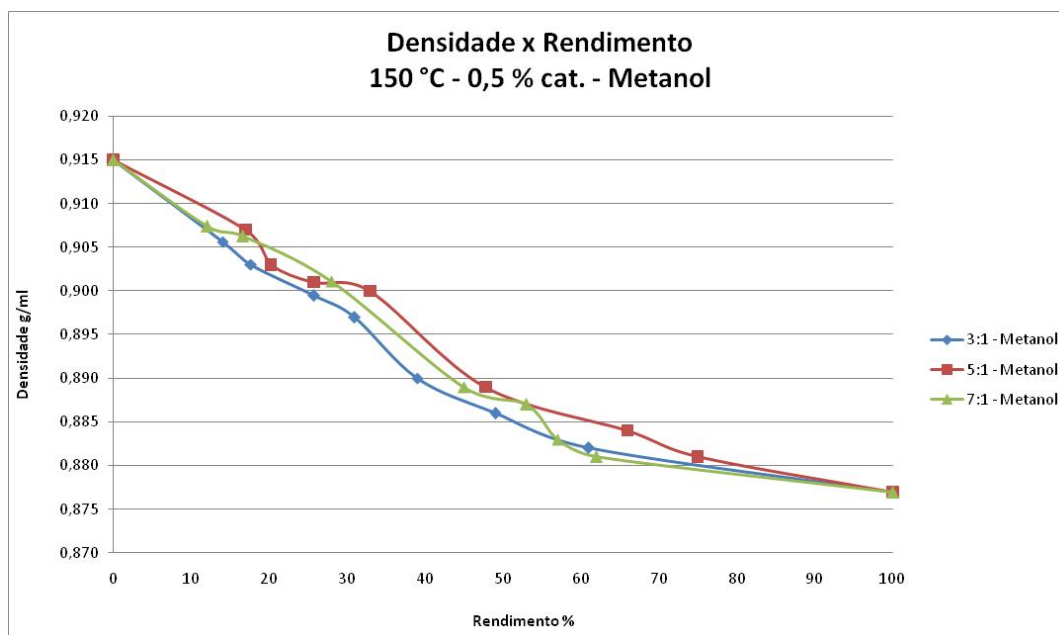


Figura 31 - Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

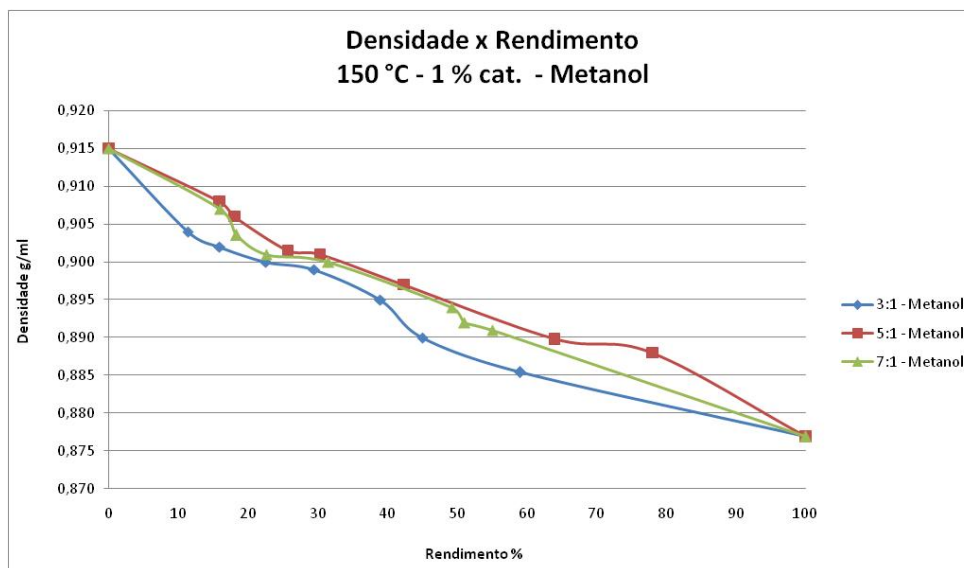


Figura 32 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

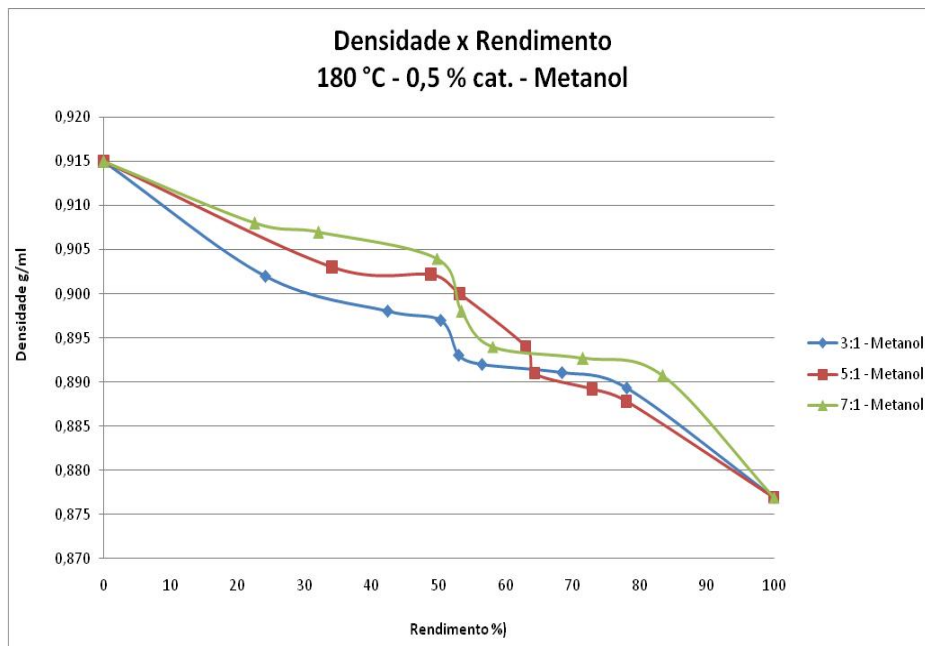
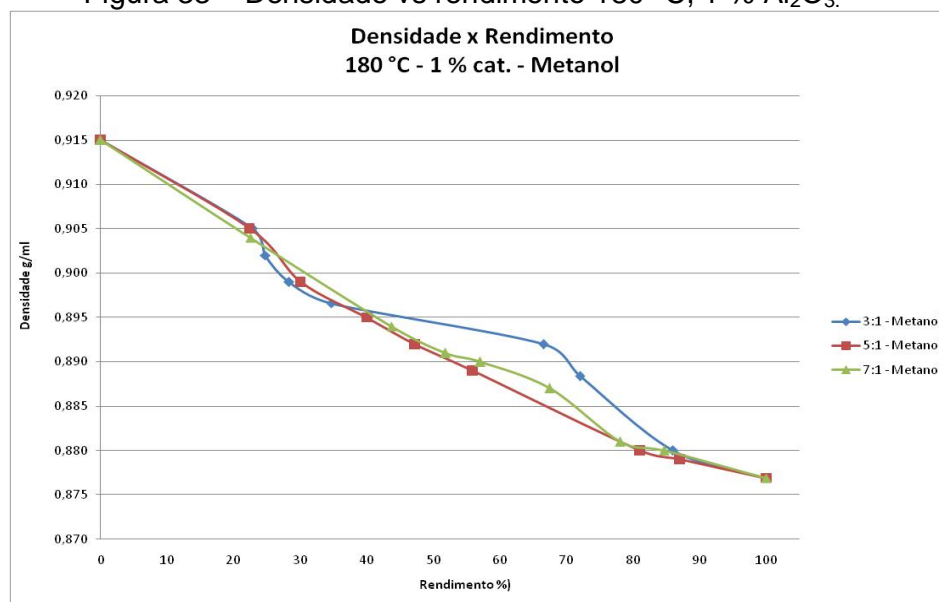


Figura 33 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



## 4.5 ETANOL

### 4.5.1 Resultados de rendimento com Etanol.

A seguir são apresentados os rendimentos em porcentagem obtidos em cada proporção molar álcool: ácido graxo, tempo, temperatura e catalisador. Assim como verificado quando usado metanol, as reações com etanol que apresentaram rendimentos próximos a 80 % antes de 180 min, sofreram nas reações subsequentes, o deslocamento de equilíbrio, favorecendo a reação inversa. Foram alcançados rendimentos de até 80 % nas reações de 180 min.

#### 4.5.1.1 Rendimentos a 150 °C e 0,5% de catalisador.

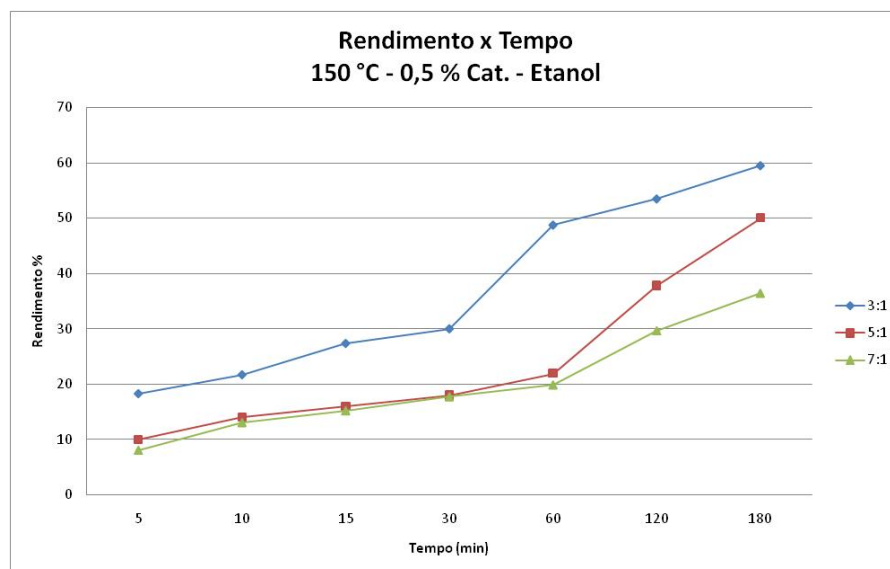
Na reação com etanol a 150 °C o maior rendimento alcançado foi na razão molar 3:1 (álcool:ácido graxo) sendo de 59 % transcorridos 180 min de reação, conforme os dados apresentados na tabela 13 e na Figura 34. Nas mesmas condições, os rendimentos obtidos nas proporções de 5:1 e 7:1 foram, respectivamente, de 50 % e 36 %. Ou seja, os rendimentos são inferiores aos

observados com metanol e um excesso de etanol inibe ainda mais fortemente a reação. Este resultado pode ser explicado pela presença de um carbono a mais no etanol, que aumenta a densidade eletrônica no oxigênio, provavelmente resultando numa maior habilidade do álcool em bloquear o sítio do catalisador e dificultando a saída do hidrogênio, o qual é menos ácido que o do metanol.<sup>32</sup>

Tabela 13 – Tempo vs rendimento (EtOH:AG) 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Razão molar (EtOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
AG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	18	17	27	15	10	10	13	12	8	6	9	13
10min	22	24	28	16	14	13	16	20	13	10	13	15
15min	27	28	47	24	16	15	36	24	15	13	16	18
30min	30	30	50	34	18	20	38	28	18	16	19	21
60min	49	35	59	48	22	29	41	34	20	19	21	30
120min	53	48	80	78	38	31	45	43	30	39	33	36
180min	59	55	34	36	50	40	61	52	36	45	57	53
BIODIESEL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 34 – Rendimento vs tempo 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



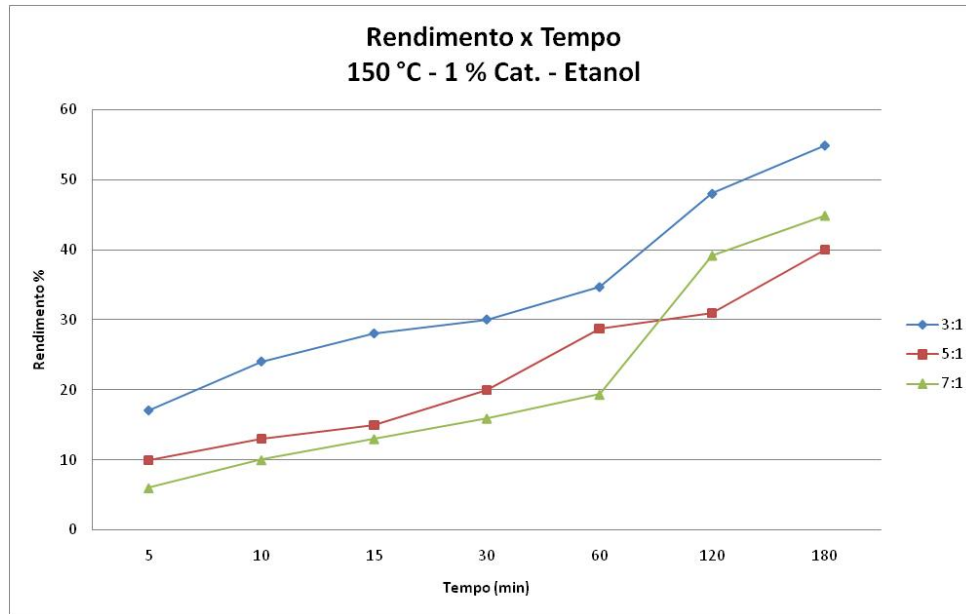
#### 4.5.1.2 Rendimentos a 150 ° C e 1 % de catalisador.

Os resultados obtidos para as reações com etanol a 150 ° C e 1 % de catalisador podem ser visualizados na tabela 14 e na Figura 31. Na reação com etanol, aumentando a massa de catalisador a reação na razão molar 3:1 não apresentou aumento significativo porém, na razão molar 7:1 (álcool:ácido graxo) houve um aumento no rendimento chegando a 45 %, o que era de se esperar uma vez que se aumenta com isso a disponibilidade de sítios ácidos ativos para efetivar a reação e o excesso de álcool inicia o processo catalítico. No entanto, nesta temperatura, na razão molar 5:1 houve a redução do rendimento quando comparado com o rendimento da reação com 0,5 % de catalisador

Tabela 14 – Rendimento x tempo (EtOH:AG) 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Razão molar (EtOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
AG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	18	17	27	15	10	10	13	12	8	6	9	13
10min	22	24	28	16	14	13	16	20	13	10	13	15
15min	27	28	47	24	16	15	36	24	15	13	16	18
30min	30	30	50	34	18	20	38	28	18	16	19	21
60min	49	35	59	48	22	29	41	34	20	19	21	30
120min	53	48	80	78	38	31	45	43	30	39	33	36
180min	59	55	34	36	50	40	61	52	36	45	57	53
BIODIESEL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 35 – Rendimento vs tempo 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



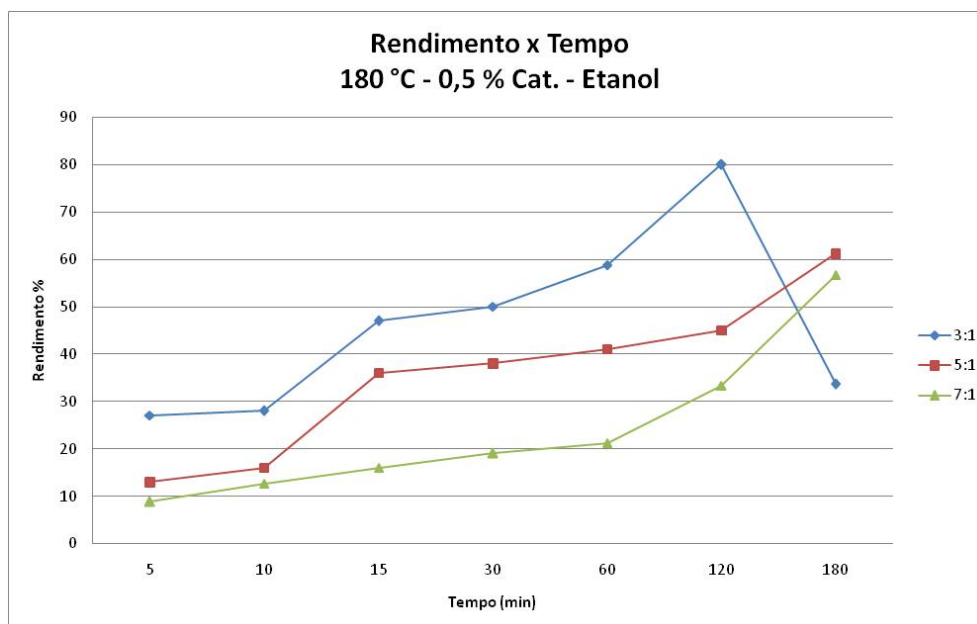
#### 4.5.1.3 Rendimentos a 180 ° C e 0,5 % de catalisador.

Na Nestana tabela 15 e na Figura 35 aparecem os resultados obtidos para 180 °C e 0,5 % de catalisador. Nessa temperatura na proporção molar 3:1 (álcool:ácido graxo) foi alcançado um rendimento de 80 % em 120 min de reação. Porém, transcorridos 180 min, assim como nas reações de esterificação com metanol, notou-se que há o deslocamento de equilíbrio, levando a formação de ácido graxo novamente. Como fica claro na tabela 15, com a elevação da temperatura foram alcançadas melhores rendimentos na razão molar de 5:1 chegando a 61 % e na razão molar 7:1 chegando a 57 %.

Tabela 15 – Rendimento vs tempo (EtOH:AG) 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Razão molar (EtOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
AG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	18	17	27	15	10	10	13	12	8	6	9	13
10min	22	24	28	16	14	13	16	20	13	10	13	15
15min	27	28	47	24	16	15	36	24	15	13	16	18
30min	30	30	50	34	18	20	38	28	18	16	19	21
60min	49	35	59	48	22	29	41	34	20	19	21	30
120min	53	48	80	78	38	31	45	43	30	39	33	36
180min	59	55	34	36	50	40	61	52	36	45	57	53
BIODIESEL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 36 – Rendimento vs tempo 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 4.5.1.4 Rendimentos a 180 ° C e 1 % de catalisador

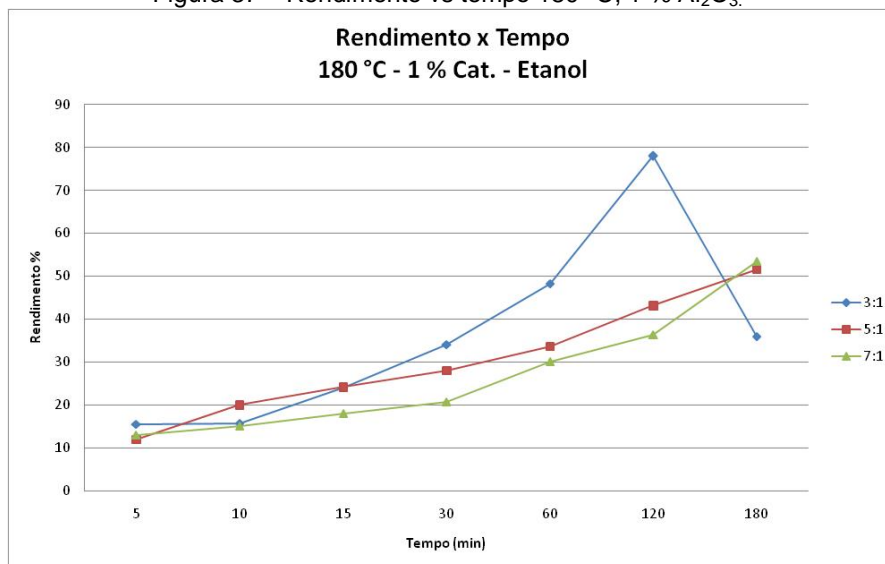
Conforme pode ser observado na tabela 16 e na Figura 37, a 180 °C, com o aumento da massa de catalisador, não foram obtidas diferenças acentuadas nos rendimentos nas razões molares estudadas. Nestas condições, também se observou que nas reações onde se alcançaram rendimentos próximos a 80 % se verifica a hidrólise se a reação continua.



Tabela 16 – Rendimento vs tempo (EtOH:AG) 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Razão molar (EtOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador (%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
AG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	18	17	27	15	10	10	13	12	8	6	9	13
10min	22	24	28	16	14	13	16	20	13	10	13	15
15min	27	28	47	24	16	15	36	24	15	13	16	18
30min	30	30	50	34	18	20	38	28	18	16	19	21
60min	49	35	59	48	22	29	41	34	20	19	21	30
120min	53	48	80	78	38	31	45	43	30	39	33	36
180min	59	55	34	36	50	40	61	52	36	45	57	53
BIODIESEL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Figura 37 – Rendimento vs tempo 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### **4.5.2 Resultados das análises de viscosidade e densidade.**

Foram determinadas as viscosidades e densidades das diferentes misturas reacionais obtidas com ácido graxo e etanol.

#### **4.5.3 Tabelas e gráficos das análises de densidade.**

Os resultados nas razões molares (EtOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 nas duas temperaturas propostas 150 °C e 180 °C com a variação da massa do catalisador em 0,5 % e 1% são apresentados nas tabelas 17, 18, 19, e 20 e de forma consolidada na Figura 38 e de forma detalhada nas Figuras 39, 40, 41 e 42 para a viscosidade . Os resultados obtidos são muito similares aos descritos para o metanol, verificando-se sempre uma diminuição na viscosidade com o consumo do ácido graxo e formação do éster. No entanto, quando comparadas com rendimentos similares, verifica-se que essas grandezas físico-químicas são maiores para as misturas reacionais obtidas com etanol do que as obtidas metanol, o que é fácil de se explicar em virtude do aumento na cadeia do álcool, que, além de aumentar a massa molecular dos ésteres, aumenta as interações de Van Der Wals.<sup>1-5, 32</sup>

Tabela 17 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ACIDO GRAXO				33,07	0
E92	3	1	5	15,10	18
E93			10	14,00	22
E94			15	13,60	27
E95			30	13,00	30
E96			60	11,50	49
E97			120	10,00	53
E98			180	8,00	59
E120	5	1	5	17,00	10
E121			10	16,50	14
E122			15	15,40	16
E123			30	15,00	18
E124			60	14,20	22
E125			120	11,10	38
E126			180	10,38	50
E148	7	1	5	18,50	12
E149			10	17,00	17
E150			15	16,20	28
E151			30	15,30	45
E152			60	14,20	53
E153			120	13,60	57
E154			180	12,70	62
BODIESEL PURO				3,83	100

Tabela 18 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ACIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				33,07	0
E106	3	1	5	15,23	17
E107			10	14,12	24
E108			15	13,00	28
E109			30	12,20	30
E110			60	10,98	35
E111			120	10,33	48
E112			180	9,44	55
E134	5	1	5	17,00	10
E135			10	16,70	13
E136			15	16,20	15
E137			30	15,30	20
E138			60	13,60	29
E139			120	12,25	31
E140			180	11,28	40
E162	7	1	5	17,00	6
E163			10	16,84	10
E164			15	16,00	13
E165			30	15,35	16
E166			60	14,09	19
E167			120	10,18	39
E168			180	9,70	45
BIODIESEL PURO				5,00	100

Tabela 19 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ACIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				33,07	0
E85	3	1	5	13,41	27
E86			10	12,22	28
E87			15	8,10	50
E88			30	9,00	47
E89			60	7,00	59
E90			120	6,00	80
E91			180	10,00	34
E113	5	1	5	15,09	13
E114			10	14,30	16
E115			15	12,51	36
E116			30	12,00	38
E117			60	11,34	41
E118			120	10,90	45
E119			180	8,45	61
E141	7	1	5	17,00	9
E142			10	16,00	13
E143			15	15,30	16
E144			30	14,93	19
E145			60	14,00	21
E146			120	12,51	33
E147			180	8,90	57
BIODIESEL PURO				3,83	100

Tabela 20 - Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				33,07	0
E99	3	1	5	15,03	15
E100			10	14,60	16
E101			15	14,00	24
E102			30	13,10	34
E105			60	10,90	48
E104			120	8,00	78
E103			180	12,20	36
E127	5	1	5	16,00	12
E128			10	15,00	20
E129			15	14,40	24
E130			30	13,60	28
E133			60	13,10	34
E132			120	12,00	43
E131			180	10,00	52
E155	7	1	5	16,40	13
E156			10	16,00	15
E157			15	15,50	18
E158			30	14,10	21
E159			60	13,20	30
E160			120	11,00	36
E161			180	9,03	53
BIODIESEL PURO				3,83	100

Figura 38 – Relação de todas as viscosidade vs rendimento reações com etanol.

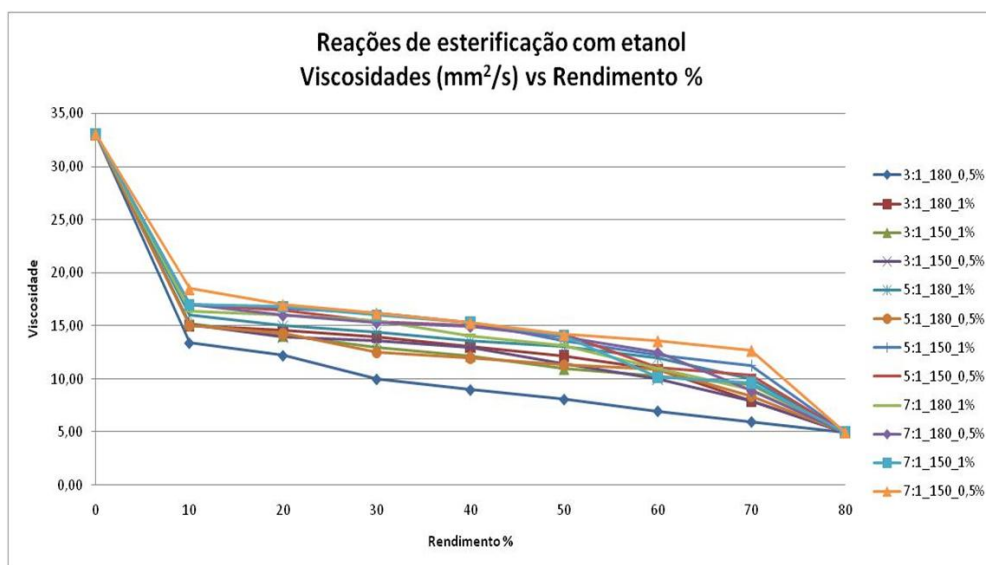


Figura 39 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

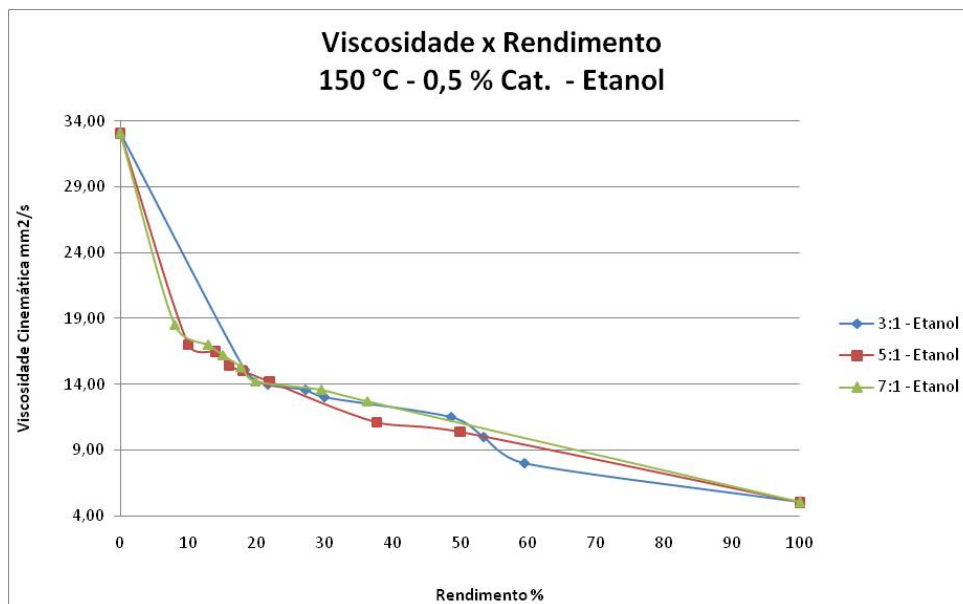


Figura 40 – Viscosidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

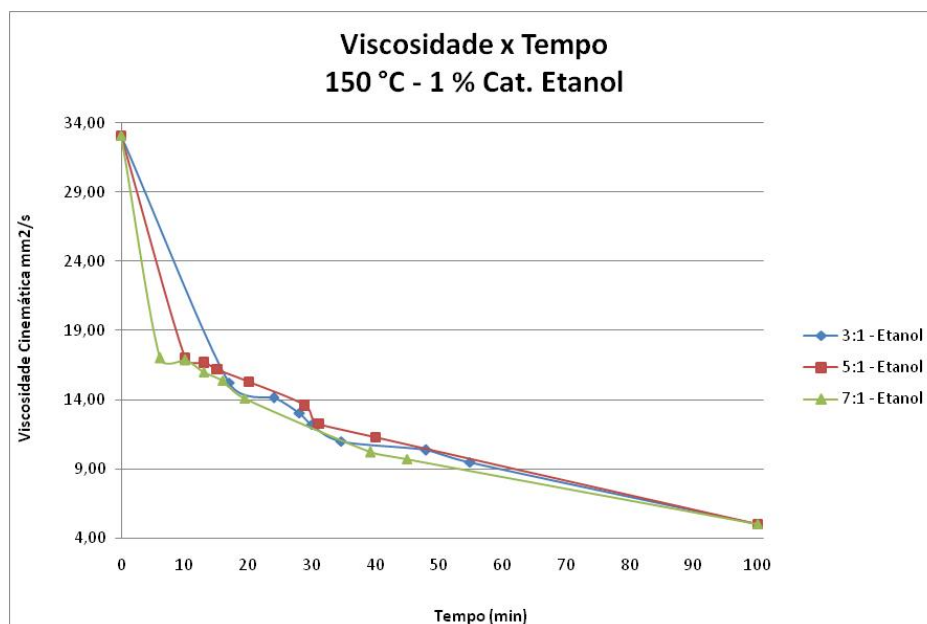


Figura 41 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

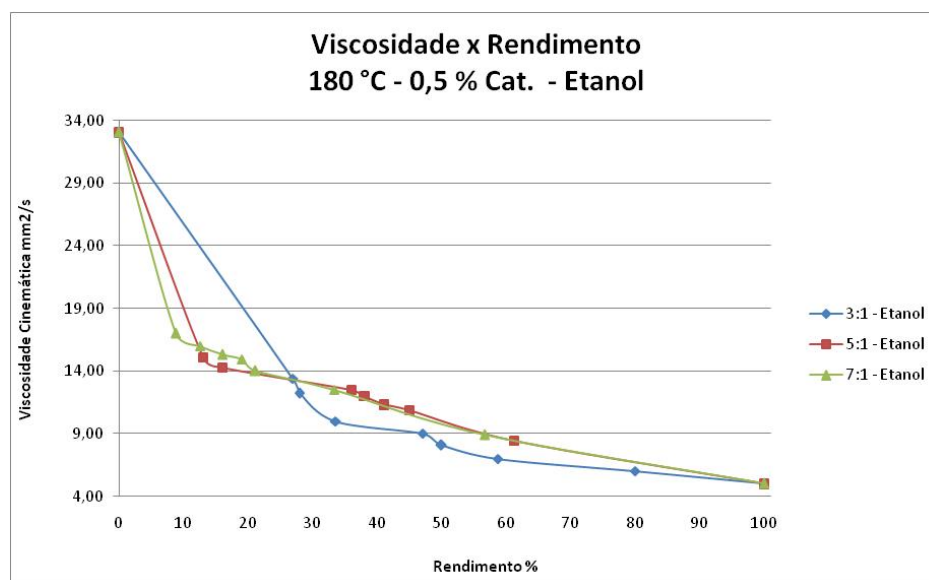
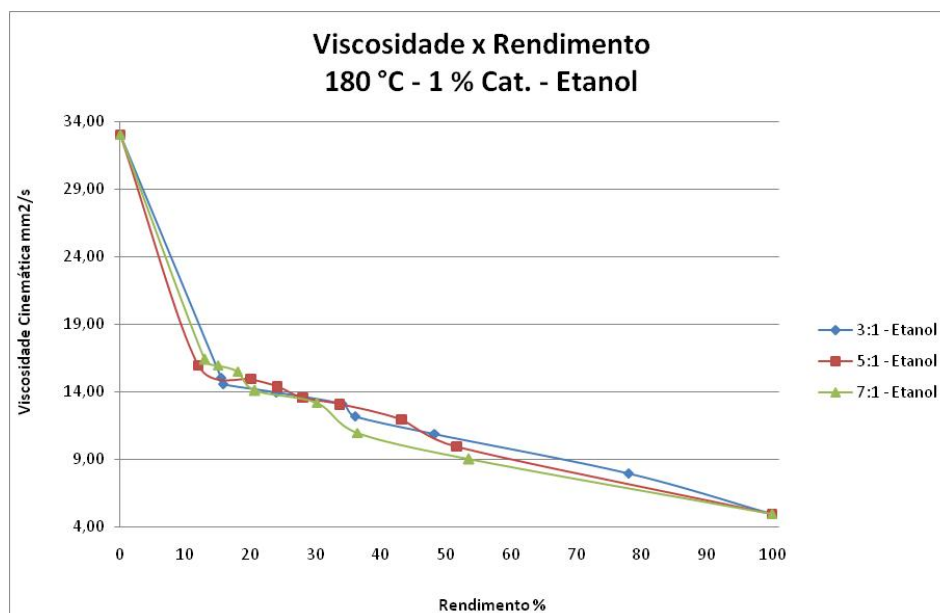




Figura 42 – Viscosidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



#### 4.5.4 Tabelas e gráficos das análises de densidade.

Os resultados nas razões molares (EtOH:AG) 3:1, 5:1 e 7:1 nas duas temperaturas propostas 150 °C e 180 °C com a variação da massa do catalisador em 0,5 % e 1% nas tabelas 25, 26, 27 e 28 e de forma consolidada na Figura 44 e detalhada nas Figuras 45, 46, 47 e 48 para a densidade. Os resultados obtidos são muito similares aos descritos para o metanol, verificando-se sempre uma diminuição na densidade com o consumo do ácido graxo e formação do éster. No entanto, quando comparadas as densidades com rendimentos similares, verifica-se que essas grandezas físico-químicas são maiores para as misturas reacionais obtidas com etanol do que as obtidas metanol, acontece devido ao aumento na cadeia do álcool, que, além de aumentar a massa molecular dos ésteres, aumenta as interações de Van Der Wals. <sup>1-5, 32</sup>

Tabela 21 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimentos (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO				0,915	0
E92	3	1	5	0,900	18
E93			10	0,898	22
E94			15	0,895	27
E95			30	0,890	30
E96			60	0,884	49
E97			120	0,880	53
E98			180	0,879	59
E120	5	1	5	0,900	10
E121			10	0,898	14
E122			15	0,896	16
E123			30	0,893	18
E124			60	0,891	22
E125			120	0,890	38
E126			180	0,889	50
E148	7	1	5	0,910	12
E149			10	0,905	17
E150			15	0,900	28
E151			30	0,898	45
E152			60	0,893	53
E153			120	0,891	57
E154			180	0,890	62
BIODIESEL PURO				0,877	100

Tabela 22 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				0,915	0
E106	3	1	5	0,899	17
E107			10	0,892	24
E108			15	0,891	28
E109			30	0,890	30
E110			60	0,889	35
E111			120	0,885	48
E112			180	0,881	55
E134	5	1	5	0,904	10
E135			10	0,901	13
E136			15	0,898	15
E137			30	0,891	20
E138			60	0,890	29
E139			120	0,889	31
E140			180	0,887	40
E162	7	1	5	0,912	6
E163			10	0,905	10
E164			15	0,900	13
E165			30	0,897	16
E166			60	0,894	19
E167			120	0,887	39
E168			180	0,883	45
BIODIESEL PURO				0,877	100

Tabela 23 – Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ACIDO GRAXO (OLEO DE SOJA)				0,915	0
E85	3	1	5	0,896	27
E86			10	0,894	28
E87			15	0,887	50
E88			30	0,889	47
E89			60	0,886	59
E90			120	0,880	80
E91			180	0,891	34
E113	5	1	5	0,906	13
E114			10	0,899	16
E115			15	0,894	36
E116			30	0,892	38
E117			60	0,890	41
E118			120	0,889	45
E119			180	0,881	61
E141	7	1	5	0,910	9
E142			10	0,900	13
E143			15	0,898	16
E144			30	0,896	19
E145			60	0,895	21
E146			120	0,890	33
E147			180	0,885	57
BODIESEL PURO				0,870	100

Tabela 24 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reações	Razão molar		Tempo (min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rendimento (%)
	Álcool	Ac. Gx			
ÁCIDO GRAXO (ÓLEO DE SOJA)				0,915	0
E99	3	1	5	0,900	15
E100			10	0,899	16
E101			15	0,893	24
E102			30	0,890	34
E105			60	0,883	36
E104			120	0,880	48
E103			180	0,889	78
E127			5	1	5
E128	10	0,896			20
E129	15	0,893			24
E130	30	0,890			28
E133	60	0,889			34
E132	120	0,888			43
E131	180	0,885			52
E155	7	1			5
E156			10	0,897	15
E157			15	0,894	18
E158			30	0,894	21
E159			60	0,895	30
E160			120	0,891	36
E161			180	0,889	53
BIODIESEL PURO				0,877	100

Figura 43 – Todos os dados Densidade vs rendimento reações com etanol de

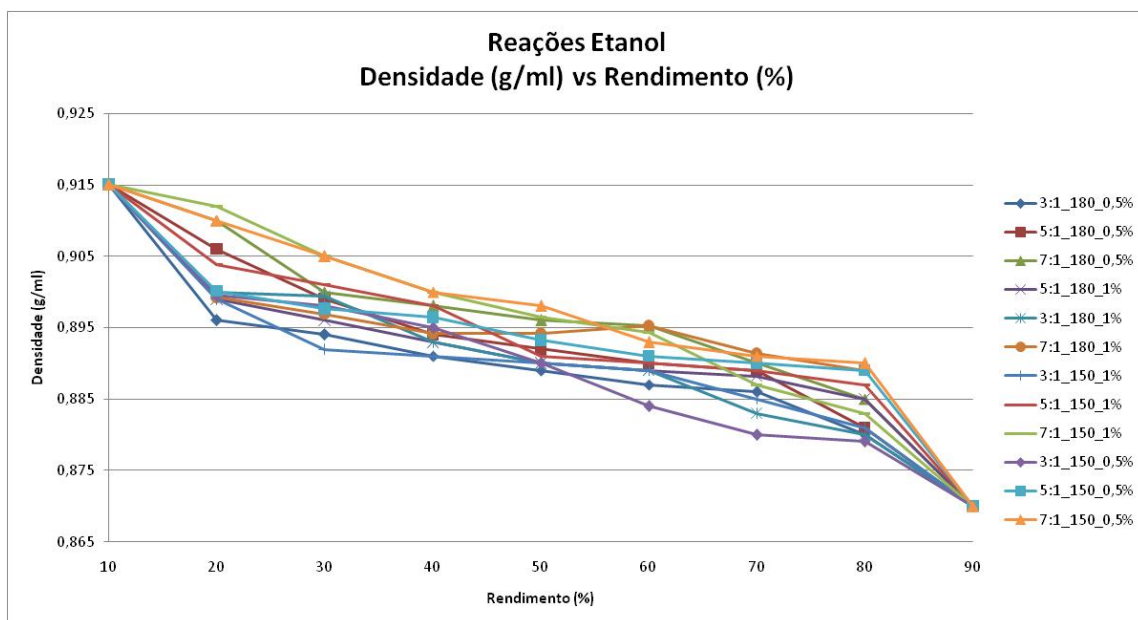


Figura 44 – Densidade vs rendimento 150 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

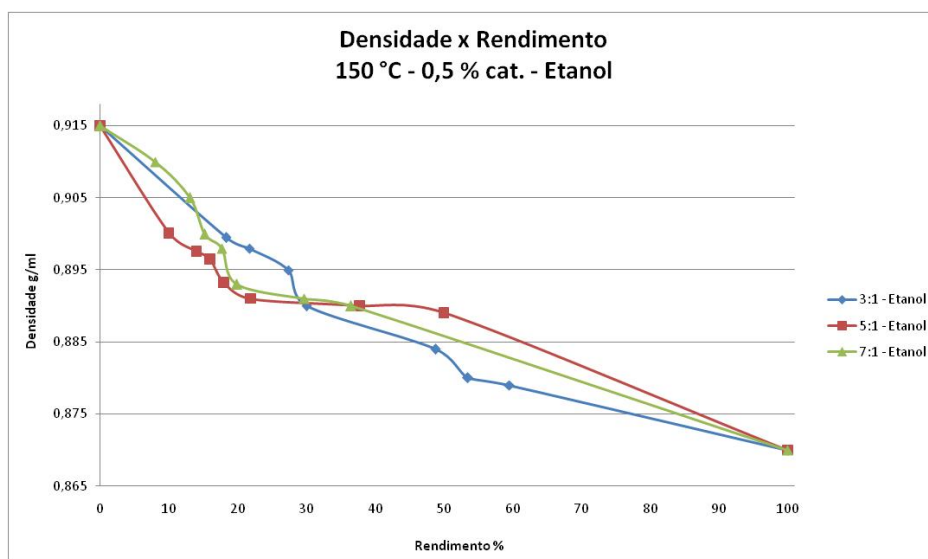


Figura 45 – Densidade vs rendimento 150 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

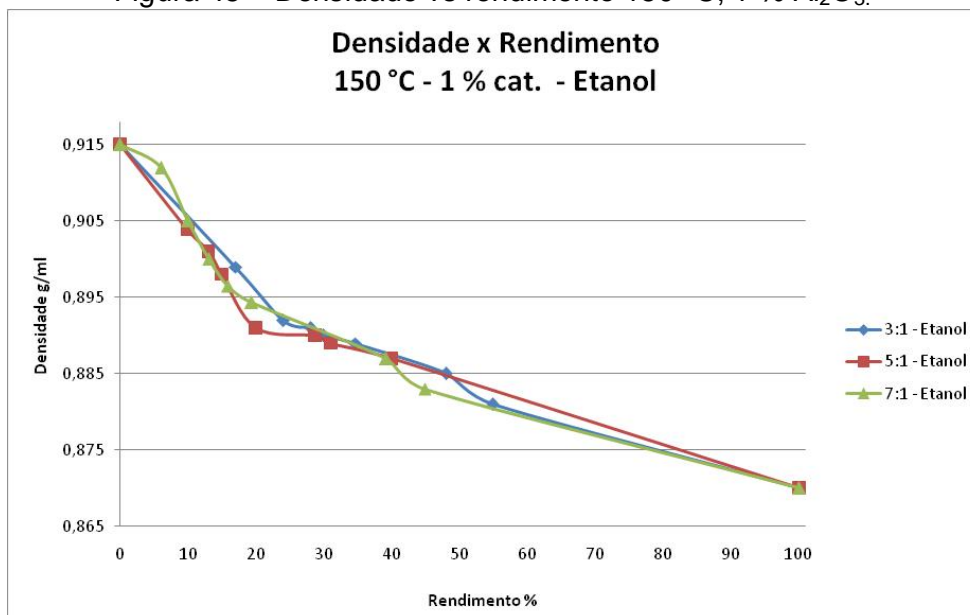


Figura 46 – Densidade vs rendimento 180 °C, 0,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

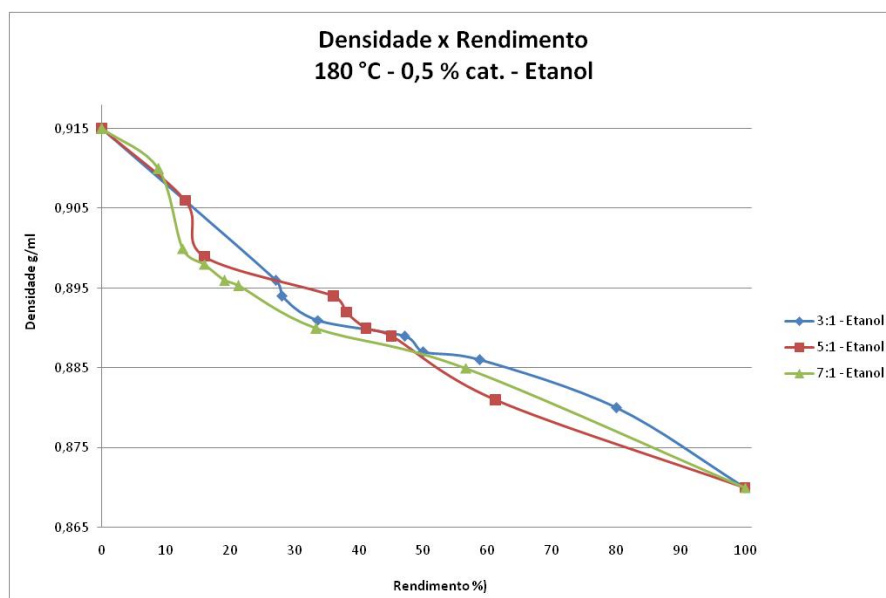
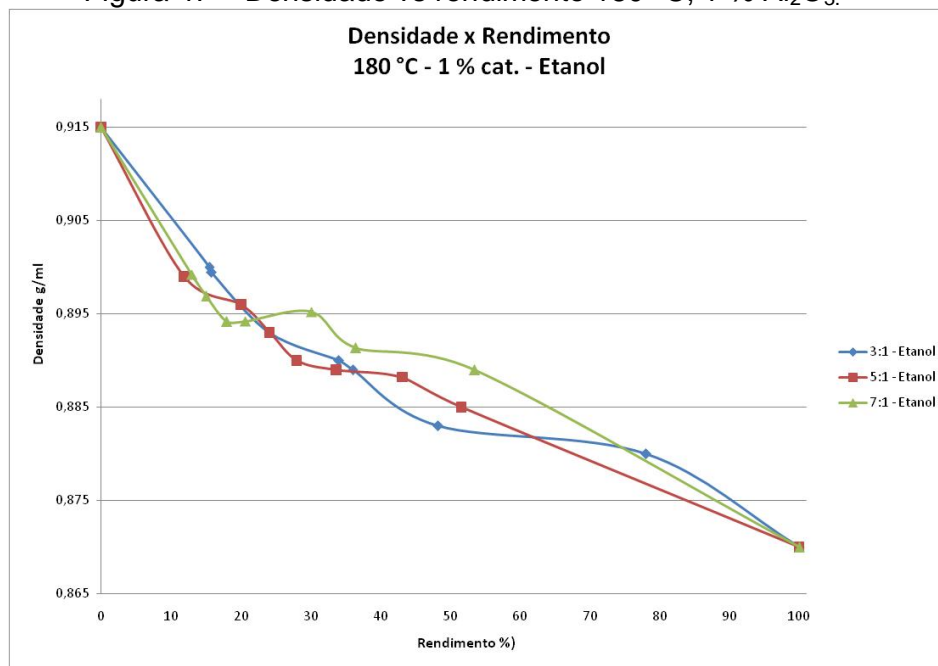


Figura 47 – Densidade vs rendimento 180 °C, 1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





## **5 Conclusão**

Este trabalho mostrou que os valores de densidade e viscosidade estão diretamente ligados a quantidade de biodiesel e também a cadeia do álcool reagido, o que é de extrema importância para as indústrias no que se refere a definição dos equipamentos e projeções de plantas fabris.

Independendentemente do álcool utilizados, metanol e etanol, quando alcançados rendimentos próximos a 80 % e mantendo as mesmas condições reacionais, ocorreu a hidrólise do mono éster formado, levando novamente a formação de ácido graxo. Os melhores rendimentos alcançados foram com 1 % de catalisador e a 180 °C, 90 % com metanol e 86 % com etanol.

Foi observado que quanto maior a quantidade de biodiesel formado, menores os dados de viscosidade e densidade em ambas proporções alcólicas, em todos os tempos e em ambas temperaturas. Definindo que essas propriedades independem do processo e das condições e se relacionam apenas com as proporções do meio, especificamente com a quantidade de biodiesel formado.

Além disso quanto a atividade catalítica, nota-se que nas reações com metanol um excesso de álcool se faz necessário, pois pelos rendimentos obtidos indicam que os elétrons se coordenam tanto com o oxigênio da carbonila quanto ao oxigênio da hidroxila alcóolica, desta forma o sítio ácido disponível do óxido metálico (alumina), se coordena com os dois reagentes, que quando em proporções muito elevadas de álcool acaba formando menos biodiesel.

Já para o etanol, o excesso de álcool inibe ainda mais a atividade dos sítios catalíticos uma vez que a quantidade de elétrons presentes no oxigênio da hidroxila alcóolica possui uma densidade eletrônica mais elevada que no metanol apresentando melhores rendimentos nas menores proporções não necessita de maior excesso do álcool. E que também é possível a ocorrência de um efeito de diluição, uma vez que quase se dobram os volumes de álcool nas proporções de 5:1 e 7:1.

## **6 Bibliografia**

1. BiodieselBR da Indústria de Biodiesel no Brasil 2004-2009/ Grupo BiodieselBR. – Curitiba: GrupoBiodieselBR, 2010.
2. Knothe. G, Gerpen. V.J., Krahl. J., Ramos.P. L.; Tradução. Manual do Biodiesel São Paulo: Edgar Blucher, 2006. Pg. 6 The Biodiesel Handbook.pg.5-9
3. Testes e Ensaio para validação do uso da mistura biodiesel B5 em motores e veículos / Ministério da ciência e Tecnologia. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009.
4. Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social – Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n.1.
5. Shreve. Norris. R.; Jr. Brink A. J.; - Indústria de Processos Químicos. 1997. 4ª. Ed.; Editora Guanabara Koogan S.A
6. Paulo A. Z. Suarez, André L. F. Santos, Juliana P. Rodrigues e Melquizedeque B. Alves Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 768-775, 2009
7. ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br) - Dados consolidados de autorizações de uso experimental e específico de novos combustíveis no país. Acessado em junho de 2013.
8. ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)) acessado em junho de 2013.
9. MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústrias de Alimentos. São Paulo: Ed. Varela, 1998.
10. Suarez. P.A.Z.; et. al. - Synthesis, Characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis - J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 5, 954-966, 2009.

11. DUARTE, Alice. "Prioridade: Organização". Revista BiodieselBR, Edição 18, ano 3, p. 52-55, Ago/Set 2010.
12. McMurry John. Química Orgânica, vol.2 / John McMurry; tradução técnica Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin – São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
13. Saboya, R.M.A. et al. Otimização da Reação de Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Etanol PA e Técnicas de Adsorção. III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, pp. 771-772, 2009.
14. Pousa G.A.; Mello. V. M.; Pereira. M.C.S.; Dias. M. I.; Suarez. P.A.Z.; Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil - Fuel Processing Technology 92 (2011) 53–57..
15. Melquizedeque.B.A.; et. al. - The use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to characterize phase diagrams of ionic mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride. Thermochemica Acta, v. 502, p. 20-23, 2010.
16. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. J. Am. Oil Chem. Soc. 1984, 61, 1643.
17. Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; de Cian, A.; Organometallics 1998, 17, 815.
18. Sharma, Y.C., Singh, B. and Upadhyay, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, Fuel, 87, 2355-2373, 2008.
19. MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústrias de Alimentos. São Paulo: Ed. Varela, 1998.
20. Suarez. P.A.Z. et. al. - Characterisation and Evaluation of Brazilian Clay-Based Catalysts for use in Esterification Reactions . - J. Braz. Chem. Soc., Vol. 23, No. 7, 1209-1215, 2012

21. Sharma B.K.; et. al. - Oxidation and low temperature properties of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel Fuel Processing Technology 90 (2009) 1265–1271
22. Suarez. P.A.Z.; et. al. - Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes Yariadner Costa Brito a, - Applied Catalysis A: General 351 (2008) 24–28
23. Brasil.A.N. et. al. - Usina de biodiesel para simulação industrial de processos de esterificação de ácidos graxos com adsorção de água formada. - Inovação Tecnológica e Qualidade. Lavras MG: Editora da UFLA, 2010. V. 02. p. 991-992.
24. Abreu. F. R.; Alves. M. B.; Macêdo. C.C.S.; Zara. L.F.; Suarez. P.A.Z.; J. Mol. Catal. A.: Chem. 2005, 227,263.
25. Satyarthi, J. K.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; Energy & Fuels. 2009, 23, 2273.
26. Parshall, G.; W.; Ittel, S. D.; Homogeneous Catalysis. New York: Wiley 1992.
27. Suarez. P.A.Z.; et. al. - 70º Aniversário do biodiesel em 2007 – Evolução História e Situação no Brasil - Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2068-2071, 2007
28. Sharma, Y.C., Singh, B. and Upadhyay, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, Fuel, 87, 2355-2373, 2008.
29. ARANDA, Donato. “Ácidos Graxos: co-produtos que podem valer mais que o biodiesel”. Revista BiodieselBR, Edição 17, ano 3, p. 18, Jun/Jul 2010.
30. Nouredini, H.; Gao, X; Joshi, S.; J. Am. Oil Chem. Soc. 2003, 80, 1077.
31. Dunn, R.O., and M.O. Bagby, Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends, J. Am. Oil Chem. Soc. 72: 895–904 (1995).
32. King, J. W.; Holliday, R. L.; List, g. R.; Green Chem. 199, 1, 261.
33. ARANDA, Donato. “Empurrãozinho para a gliceroquímica industrial”. Revista BiodieselBR, Edição 16, ano 3, p. 18, Abr/Mai 2010.

- 34.14. Tat, M.E., and J.H. Van Gerpen, The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 1511–1513 (1999).
35. Filho. Hernani L., De Sá. Rotenberg. Berta., Albuquerque S. F., Mendonça. Maria C. G., Medeiros P. Da Silva. Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social – Brasília: Uma contribuição do INT , 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n.1
36. Filho. Hernani L., De Sá. Rotenberg. Berta., Albuquerque S. F., Mendonça. Maria C. G., Medeiros P. Da Silva. Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social – Brasília: Uma contribuição do INT , 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n.1
37. Myller S. Carvalhoa, Márcio A. Mendonçab, David M.M. Pinhoa, Inês S. Rescka, Paulo A. Z. Suarez. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC and gas chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 4, 763-769, 2012.
38. Melquizedeque B. Alves, Fernando C. M. Medeiros, and Paulo A. Z. Suarez Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production - *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 7176–7182
39. Cavalcanti.O.; et. al. - Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. *Enzyme Research*, v. 2011, p. 1-8, 2011.
40. Lee, I., L.A. Johnson, and E.G. Hammond, Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 1155–1160 (1995).
41. Filho. Hernani L., De Sá. Rotenberg. Berta., Albuquerque S. F., Mendonça. Maria C. G., Medeiros P. Da Silva. Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social – Brasília: Uma contribuição do INT , 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n.1

42. Brasil, Ministério da Indústria e do Comércio. Secretaria de tecnologia industria. Produção de óleos vegetais. Brasília, STI/CTI, 1985. 364p.
43. Agência Nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis ANP. REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 4/2012. RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012
44. AOCS - Official Method Cd 3d-63  
[http://search.aocs.org/methods/search\\_methods\\_view\\_method.cfm?method=CD3D\\_63.pdf](http://search.aocs.org/methods/search_methods_view_method.cfm?method=CD3D_63.pdf). Acessado em fevereiro de 2014.
45. Kollar. S. R. De Moraes., Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por RMN <sup>1</sup>H 1,40 T. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade de Brasília – 2012.
46. Scholfield CR (1975) High-performance liquid-chromatography of fatty methyl-esters- analytical separations. J Am Oil Chem Soc 52: 36-37.
47. Vinicius M. Mello, a Flavia C. C. Oliveira, a William G. Fraga, a Claudia J. Do Nascimento b and Paulo A. Z. Suarez. Determination of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples obtained by esterification using 1-NMR spectroscopy., *Magn. Reson. Chem.* **2008**, 46, 1051–1054.
48. Scholfield CR (1975) High-performance liquid-chromatography of fatty methyl-esters- analytical separations. J Am Oil Chem Soc 52: 36-37.
49. Jackson, M.A.; King, J.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 73, 353.
50. Holcapek, M.; et al B. *Journal of Chromatography A*, 1999, 858, 13.
51. Método do densímetro - NBR 7148 - Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API –
52. American Society for Testing and Materials – ASTM. D445–97 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). British Standard 2000: Part 71:1990.



## **7 Anexos**

Figura 48 – Tabela com valores de precisão para análise de viscosidade.<sup>52</sup>

Produtos	Determinabilidade (d)	Repetibilidade (r)	Reprodutibilidade (R)
Oleos básicos a 40 e 100 °C	0,0020 x	0,0011 x	0,0065 x
Oleos formulados a 40 e 100 °C	0,0013 x	0,0026 x	0,0076 x
Oleos formulados a 150 °C	0,015 x	0,0056 x	0,018 x
Petróleo parafínico a 100 °C	0,0080 x	0,0141 x <sup>1,2</sup>	0,0366 x <sup>1,2</sup>
Oleo combustível residual a 80 e 100 °C	0,011 (x + 8)	0,013 (x + 8)	0,04 (x + 8)
Oleo combustível residual a 50 °C	0,017 x	0,015 x	0,074 x
Aditivos a 100°C	0,00106 x <sup>1,1</sup>	0,00192 x <sup>1,1</sup>	0,00862 x <sup>1,1</sup>
Gasóleos a 40°C	0,0013 (x+1)	0,0043 (x+1)	0,0082 (x+1)
Combustíveis de jato a -20°C	0,0018 x	0,007 x	0,019 x

Onde x é a média.

Figura 49 – Valores de precisão para análises de densidade.<sup>51</sup>

Produto	Parâmetro	Faixa de temperatura, °C (°F)	Unidades	Repetibilidade (r)	Reprodutibilidade (R)
Líquidos transparentes e pouco viscosos	Massa específica	- 2.a 24,5 (29.a 76)	kg/m <sup>3</sup> kg/L ou g/mL	0,5 0,0005	1,2 0,0012
	Densidade relativa	—	—	0,0005	0,0012
	° API	(42.a 78)	°API	0,1	0,3
Líquidos opacos	Massa específica	- 2.a 24,5 (29.a 76)	kg/m <sup>3</sup> kg/L ou g/mL	0,6 0,0006	1,5 0,0015
	Densidade relativa	—	—	0,0006	0,0015
	° API	(42.a 78)	°API	0,2	0,5