

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Esterificação e Transesterificação de Óleos de Macaúba com Elevada e Baixa
Acidez Catalisadas por Resinas de Troca Iônica

Autor:

Daniel Bastos de Rezende

Orientadora:

Profa. Dra. Maria Helena Caño de Andrade

Março de 2011

Esterificação e Transesterificação de Óleos de Macaúba com Elevada e Baixa
Acidez Catalisadas por Resinas de Troca Iônica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadoras:

Profa. Dra. Maria Helena Caño de Andrade

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Março de 2011

**Dedico esse trabalho aos meus pais,
Cecília e Edson.**

Agradecimentos

À professora Dra. Maria Helena Caño pela orientação e pela disponibilidade sempre que foi preciso.

À professora Dra. Vânia Pasa pela colaboração, pelo suporte técnico e analítico oferecidos, pelo interesse e pelas idéias.

À Fiat Automóveis S/A, pela oportunidade dada e pela disponibilização do laboratório e aos colegas e amigos do Centro de Tecnologia e Ciência dos Materiais, em especial ao Ronaldo Ávila pelo incentivo e ao Júlio Souza pelo suporte.

Ao Laboratório de Ensaios de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais e seus colaboradores, pelas análises realizadas. Em especial à Milene Luciano, pelas análises de Cromatografia Gasosa.

Ao Sr. Sushil Amlani e à Mitsubishi Chemical Corp, representada pela Itochu Chemical America, Inc., e ao Sr. Antônio Carvalho e à Purolite Ion Exchange Resins, representada pela Kurita do Brasil Ltda, pelas resinas gentilmente cedidas.

Resumo

O valor da matéria-prima, fonte de triacilgliceróis, possui a maior contribuição no preço final do biodiesel produzido pelas rotas tradicionais, atualmente adotadas na maioria dos processos em escala industrial. Isso ocorre devido à necessidade de utilização de óleos nobres, com baixos índices de acidez, como o óleo de soja. Outro fator que eleva os custos na produção desse biocombustível é o não aproveitamento do catalisador homogêneo utilizado, geralmente, hidróxidos ou metóxidos de sódio ou potássio. Além disso, são necessárias etapas de purificação do biodiesel para remoção do catalisador que permaneceu em solução e operações para tratamento do efluente gerado, gerando mais gastos. O presente trabalho pretende inovar em dois aspectos que se somam. O primeiro, relacionado ao uso de uma matéria-prima oleaginosa em foco no Estado de Minas Gerais, cuja atual forma extrativista de obtenção a classifica como matéria-prima de acidez elevada, portanto não apta para a produção de biodiesel por processos convencionais. O segundo, visa avaliar a viabilidade técnica da utilização de resinas de troca iônica comerciais (catiônicas e aniônicas) como catalisadores das reações de esterificação e transesterificação, utilizando uma amostra de óleo de macaúba de acidez elevada e uma amostra de óleo de macaúba com baixa acidez, respectivamente. A idéia central do trabalho consiste em avaliar eficiência de conversão dos reagentes na presença desses catalisadores, que podem ser facilmente removidos do meio reacional e reaproveitados, poupando gastos com catalisador e com etapas de purificação.

Como resultado deste trabalho obteve-se, em uma amostra de óleo de macaúba com acidez inicial de 40,8 %m/m em ácido oléico, reduções de até 94,7% com o uso da utilização de resinas catiônicas como catalisador, evidenciando o seu potencial de uso no pré-tratamento de óleos ácidos para produção de biodiesel. Adicionalmente, com as resinas de troca aniônica, uma conversão de 99,6% foi alcançada em duas etapas de transesterificação. Em outra avaliação com o óleo de acidez elevada, o processo reacional em duas etapas, esterificação seguida de transesterificação, obteve-se conversão de 84,5%. Ambos os resultados indicam grande potencial na utilização das resinas de troca iônica como catalisadores na produção de biodiesel.

Palavras-chaves: biodiesel; macaúba; catálise; transesterificação; esterificação; resina de troca iônica; resina catiônica; resina aniônica.

Abstract

The cost of raw materials, source of triglycerides, has the largest contribution to the final price of biodiesel produced by traditional routes, currently adopted in most industrial-scale processes. That contribution comes from the need to use edible and noble oils, with low acidity, such as soybean oil, due to limitations in current technologies. Other fact that raises costs of biodiesel is the use of homogeneous catalyst, like hydroxides and methoxides, which can not be recovered and reused. In addition, post-treatment steps are necessary to purify the biodiesel to remove the catalyst that remained in solution after the reaction, raising the costs of the final product. Those post-treatment operations generate effluents that must have an appropriate destination. This study innovates in two aspects. The first one, relates to the use of a vegetable oil in focus in the State of Minas Gerais, Brazil, in which the current extractive yield generates a raw material with high acidity and, therefore, not suitable to be used in biodiesel production. The second one evaluates the technical feasibility of using ion exchange resins, cationic type and anionic type, as catalyst for esterification and transesterification reactions with samples of macauba oil (*Acrocomia aculeata*) with high acidity and low acidity, respectively. The advantages of using ion exchange resins as catalysts is that they can be reused, regenerated and easily removed from the reaction product.

As a result of this work, in a sample of oil with an initial acidity of 40.8% were achieved acidity reductions up to 94.7% by using cationic resins as catalyst, demonstrating its potential use in the oil pretreatment step. Furthermore, with anion exchange resins, a conversion of 99.6% was achieved in a two sequential steps of transesterification. In another evaluation with high acidity oil sample, the reaction process in two stages, esterification followed by transesterification, a conversion of 84.5% was obtained. All of these results indicate the considerable potential for the use of ion exchange resins as catalysts in biodiesel production.

Keywords: biodiesel; macaúba; catalysis; transesterification, esterification, ion exchange resins, cationic resin, anionic resin.

Sumário

Lista de Abreviaturas.....	xii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1. Contextualização.....	5
3.2. Reação de Transesterificação.....	7
3.3. Catálise.....	8
3.3.1. Catálise Básica ou Alcalina.....	9
3.3.2. Catálise Ácida.....	11
3.3.3. Comparação entre Catálises Homogênea e Heterogênea.....	13
3.4. Álcool.....	15
3.5. Outras Características e Parâmetros de Reação.....	16
3.6. Matérias-primas para Produção de Biodiesel.....	16
3.6.1. Macaúba.....	17
3.7. Processo de Produção do Biodiesel.....	19
3.8. Utilização da Catálise Heterogênea na Produção de Biodiesel.....	22
3.8.1. Utilização de Resinas de Troca Iônica na Produção de Biodiesel.....	24
3.9. Reatores.....	31
3.9.1. Propostas de Reatores para a Produção de Biodiesel.....	32
3.10. Caracterização do Biodiesel.....	33
3.10.1. Especificação Brasileira do Biodiesel.....	33
3.10.2. Outros Ensaio.....	37
4. Metodologia Experimental.....	40
4.1. Pesquisa Bibliográfica.....	40
4.2. Projeto do Reator.....	40
4.3. Óleos Vegetais e Caracterização.....	40
4.4. Resinas de Troca Iônica.....	41
4.5. Produção do Biodiesel.....	43
4.6. Caracterização do Biodiesel.....	45
4.7. Avaliação dos Parâmetros de Reação.....	46
5. Resultados e Discussão.....	49
5.1. Projeto do Reator.....	49
5.2. Caracterização dos Óleos Vegetais.....	50
5.3. Preparação das Resinas.....	52
5.4. Avaliações Preliminares do Processo de Produção.....	55
5.5. Avaliação dos Parâmetros de Reação.....	56
5.5.1. Esterificação.....	56
5.5.2. Transesterificação.....	61

5.6. Reação em Duas Etapas	66
6. Conclusões	68
6.1. Meios de Produção	68
6.2. Esterificação	68
6.3. Transesterificação	69
6.4. Reações em Duas Etapas	70
6.5. Conclusões Gerais	70
6.6. Sugestão de Trabalhos Futuros	70
7. Referências Bibliográficas	72
ANEXO A: Especificações técnicas das resinas de troca iônica utilizadas	78
A.1. Purolite CT275DR	78
A.2. Mitsubishi Diaion PK208	79
A.3. Mitsubishi Diaion PA306S	80
A.4. Mitsubishi Diaion PA408	81
ANEXO B: Análise termogravimétrica - Curvas da perda de massa e da derivada da perda de massa das amostras de óleos e produtos de reação	82
B.1. Esterificação	82
B.2. Transesterificação	89
ANEXO C: Planejamento e Análise de Experimentos: Relatórios gerados pelo software Minitab	
14	98
C.1. Esterificação	98
C.2. Transesterificação	98
ANEXO D: Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR)	100
D.1. Esterificação	100
D.2. Transesterificação	104

Lista de Figuras

Figura 01: Reação de transesterificação.	7
Figura 02: Etapas da reação de transesterificação, com formação dos intermediários (Knothe, G. <i>et al</i> : 2005).....	8
Figura 03: Mecanismo de transesterificação com catálise alcalina (Schuchardt, U. <i>et al</i> : 1998).	10
Figura 04: Reação de saponificação do ácido graxo livre com o hidróxido de sódio (Miao, X. <i>et al</i> : 2009).....	10
Figura 05: Formação de ácido graxo livre devido à presença de água.	11
Figura 06: Reação de hidrólise com formação do alcóxido e água.	11
Figura 07: Reação de esterificação (Van Gerpen, J.: 2005).....	12
Figura 08: Mecanismo de transesterificação com catálise ácida (Schuchardt, U. <i>et al</i> : 1998). .	13
Figura 09: Fruto da macaúba.	18
Figura 10: Fluxograma do processo de produção do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).	20
Figura 11: Nível de regeneração e taxa de regeneração de resinas de troca aniônica de bases fortes exauridas com NaCl, 500 mg CaCO ₃ /L (DIAION 1:2008).	26
Figura 12: Substituição da água em resinas de troca iônica por etanol (DIAION 1:2008).	26
Figura 13: Etapas de reação na resina catiônica.....	29
Figura 14: Etapas de reação na resina aniônica.....	29
Figura 15: Foto do reator de mistura.....	43
Figura 16: Fotos do reator rotativo.	44
Figura 17: Etapas do processo de produção do biodiesel em batelada.	45
Figura 18: Desenho do reator proposto.	49
Figura 19: Foto do reator proposto.....	50
Figura 20: Espectro FT-IR do óleo de macaúba de acidez elevada.....	51
Figura 21: Espectro FT-IR do óleo de macaúba de baixa acidez.....	51
Figura 22: Curvas de perda de massa TG/DTG das amostras de óleo de macaúba.....	52
Figura 23: Resina Purolite CT275DR.....	53
Figura 24: Resinas PK208, PA306S e PA408 antes (acima) e depois (abaixo) dos tratamentos.	54
Figura 25: Resina CT275DR após oito horas de reação em reator de mistura.....	55
Figura 26: Amostra após centrifugação, produzida em reator rotativo.	56
Figura 27: Resultados de acidez, CG e TG para as reações de esterificação em ordem decrescente de acidez.	58
Figura 28: Curvas dos efeitos principais no índice de acidez.....	59
Figura 29: Curvas dos efeitos das interações no índice de acidez.....	60
Figura 30: Espectros de absorção FT-IR das amostras de óleo ácido de macaúba e produtos das reações E05 e E08.	61

Figura 31: Resultados de acidez, CG e TG para as reações de esterificação em ordem decrescente com relação ao valor de acidez.....	62
Figura 32: Efeito da concentração da resina PA306S no rendimento da transesterificação.	63
Figura 33: Meio reacional da reação T10.	63
Figura 34: Curvas dos efeitos principais no teor de ésteres por CG nas reações de transesterificação.	64
Figura 35: Curvas dos efeitos das interações no teor de ésteres por CG nas reações de transesterificação.	65
Figura 36: Espectros FT-IR do produto T04 e do óleo de macaúba.....	66
Figura B.1.1: Curvas TG e DTG do óleo ácido de macaúba.	82
Figura B.1.2: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E01.....	83
Figura B.1.3: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E02.....	83
Figura B.1.4: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E03.....	84
Figura B.1.5: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E04.....	84
Figura B.1.6: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E05.....	85
Figura B.1.7: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E06.....	85
Figura B.1.8: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E07.....	86
Figura B.1.9: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E08.....	86
Figura B.1.10: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E09.....	87
Figura B.1.11: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E10.....	87
Figura B.1.12: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E11.....	88
Figura B.1.13: Curvas TG e DTG do produto da esterificação ETa.	88
Figura B.2.1: Curvas TG e DTG do óleo de macaúba.	89
Figura B.2.2: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T01.....	90
Figura B.2.3: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T02.....	90
Figura B.2.4: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T03.....	91
Figura B.2.5: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T04.....	91
Figura B.2.6: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T05.....	92
Figura B.2.7: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T06.....	92
Figura B.2.8: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T07.....	93
Figura B.2.9: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T08.....	93
Figura B.2.10: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T09.....	94
Figura B.2.11: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T10.....	94
Figura B.2.12: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T11.....	95
Figura B.2.13: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T12.....	95
Figura B.2.14: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação ETb.	96
Figura B.2.15: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação TTa.....	96
Figura B.2.16: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação TTb.....	97
Figura D.1.1: Espectro FT-IR do óleo ácido de macaúba.....	100
Figura D.1.2: Espectro FT-IR do produto da esterificação E01.	100

Figura D.1.3: Espectro FT-IR do produto da esterificação E02.....	101
Figura D.1.4: Espectro FT-IR do produto da esterificação E03.....	101
Figura D.1.5: Espectro FT-IR do produto da esterificação E04.....	101
Figura D.1.6: Espectro FT-IR do produto da esterificação E05.....	102
Figura D.1.7: Espectro FT-IR do produto da esterificação E06.....	102
Figura D.1.8: Espectro FT-IR do produto da esterificação E07.....	102
Figura D.1.9: Espectro FT-IR do produto da esterificação E08.....	103
Figura D.1.10: Espectro FT-IR do produto da esterificação E09.....	103
Figura D.1.11: Espectro FT-IR do produto da esterificação E10.....	103
Figura D.1.12: Espectro FT-IR do produto da esterificação E11.....	104
Figura D.2.1: Espectro FT-IR do óleo de macaúba.....	104
Figura D.2.2: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T01.....	105
Figura D.2.3: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T02.....	105
Figura D.2.4: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T03.....	105
Figura D.2.5: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T04.....	106
Figura D.2.6: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T05.....	106
Figura D.2.7: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T06.....	106
Figura D.2.8: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T07.....	107
Figura D.2.9: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T08.....	107
Figura D.2.10: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T09.....	107
Figura D.2.11: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T10.....	108
Figura D.2.12: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T11.....	108
Figura D.2.13: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T12.....	108
Figura D.2.14: Espectro FT-IR do produto da transesterificação ETb.....	109
Figura D.2.15: Espectro FT-IR do produto da transesterificação TTa.....	109
Figura D.2.16: Espectro FT-IR do produto da transesterificação TTb.....	109

Lista de Tabelas

Tabela 01: Composição do óleo da polpa do fruto da macaúba (Pimenta, T. V.: 2010).	19
Tabela 02: Diferentes catalisadores heterogêneos para transesterificação de óleos vegetais..	24
Tabela 03: Resinas de troca iônica avaliadas como catalisadores na produção de biodiesel... 28	
Tabela 04: Parâmetros de reação e rendimento obtidos nos trabalhos citados na Tabela 03. . 28	
Tabela 05: Especificação brasileira do B100 (Resolução ANP N°7: 2008).	34
Tabela 06: Frequência de absorção características na região (1500-1060 cm^{-1}) utilizada na identificação biodiesel metílico em misturas com triacilgliceróis (Siatís, N.G. et. al.: 2006).	38
Tabela 07: Características das resinas catiônicas e aniônicas utilizadas neste trabalho.	42
Tabela 08: Esterificação do óleo de macaúba de acidez elevada com 20 %m/m de resina.....	47
Tabela 09: Transesterificação do óleo de macaúba de baixa acidez.	47
Tabela 10: Esterificação do óleo de macaúba de acidez elevada em outras condições operacionais, com 20 %m/m de resina.	47
Tabela 11: Transesterificação do óleo de macaúba em outras condições operacionais.	47
Tabela 12: Teor de água e índice de acidez das amostras de óleo de polpa de macaúba.	50
Tabela 13: Substituição do Cl^- por OH^- nas resinas aniônicas.	54
Tabela 14: Avaliação da esterificação do óleo de macaúba com acidez elevada.....	57
Tabela 15: Avaliação da transesterificação do óleo de macaúba com baixa acidez.....	61
Tabela 16: Resultados dos ensaios para avaliação da conversão em duas etapas.	66
Tabela A.1.1: Características físico-químicas típicas da Purolite CT275DR.	78
Tabela A.2.1: Características físico-químicas típicas da PK208.	79
Tabela A.3.1: Características físico-químicas típicas da PA306S.	80
Tabela A.4.1: Características físico-químicas típicas da PA408.	81

Lista de Abreviaturas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro (sem diesel)
CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CG	Cromatografia gasosa
CSTR	Reator tanque agitado contínuo (<i>Continuous-stirred tank reactor</i>)
DTG	Derivada da curva de perda de massa em função da temperatura
ECR	Recirculação de gás de escape (<i>Exhausted Gas Recirculation</i>)
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
PFR	Reator tubular (<i>Plug-flow reactor</i>)
SCR	Redução catalítica seletiva (<i>Selective Catalytic Reduction</i>)
TG	Termogravimetria

1. Introdução

Atualmente, temas como aquecimento global, crédito de carbono, emissões veiculares e combustíveis renováveis estão cada vez mais em pauta, e têm sido prioridade de pesquisadores em todo o mundo. Sustentabilidade deixou de ser um modismo para virar uma necessidade e a busca por soluções energéticas limpas tem tomado dimensões cada vez maiores. No Brasil, juntamente com o etanol, o biodiesel é um dos biocombustíveis que recebe grande aporte de recursos para pesquisas e desenvolvimento.

Definindo de forma simples, o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, obtido a partir de óleo vegetal ou gordura animal. A rota mais comum de produção é através da reação de transesterificação, na qual o óleo ou gordura reage com um álcool, metanol ou etanol, na presença de um catalisador, gerando glicerol e biodiesel.

A utilização do biodiesel em substituição parcial ou total ao óleo diesel mineral possui algumas vantagens. Por ser proveniente de fontes renováveis, o biodiesel possui menor contribuição para o aquecimento global devido ao ciclo fechado de carbono. Sua utilização propicia uma diminuição dos níveis de emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e particulados. Ao ser adicionado ao diesel mineral, aumenta sua lubricidade, solucionando esse inconveniente observado em diesel de baixos teores de enxofre, que são cada vez mais utilizados. A desvantagem do biodiesel está no aumento das emissões de óxidos de nitrogênio, o que pode ser minimizado com regulagem dos motores e adoção de sistemas de pós-tratamentos de gases, ECR (*Exhausted Gas Recirculation*) ou SCR (*Selective Catalytic Reduction*).

A disponibilidade de matéria-prima de baixo custo é o fator chave para a viabilidade econômica na produção de biodiesel, uma vez que seu impacto no preço final é superior a 85%. Nos Estados Unidos e no Brasil, a soja é considerada a matéria-prima principal. Na Europa, prevalece-se a utilização da colza. Devido condições edafoclimática, o óleo de palma é apontado ser de elevado potencial nos países tropicais (MME:2010).

Em Minas Gerais, são considerados como potenciais fontes de óleo para produção de biodiesel o nabo forrageiro, planta muito utilizada para adubação verde e como alimentação animal, o pinhão manso, planta imprópria para uso na alimentação humana ou animal, mas, excelente no uso como fertilizante, e a macaúba, palmeira encontrada em grande quantidade em oito estados do Brasil e com predominância em Minas Gerais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Conjuntamente com a matéria-prima, outros fatores que elevam os custos no processo de transformação do óleo vegetal ou gordura animal em biodiesel por transesterificação alcalina, estão associados às etapas de purificação da matéria-prima e produtos. Adicionalmente, tem-se geração de efluentes industriais e a impossibilidade de reaproveitamento do catalisador.

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando contornar essas limitações, reduzir as restrições quanto à qualidade da matéria-prima, minimizar o número de operações de purificação da matéria-prima, do biodiesel e coprodutos e, conseqüentemente, diminuir a geração de efluentes.

Na presente dissertação de mestrado, propõem-se avaliar, em escala de laboratório, métodos de produção de biodiesel utilizando-se rota etílica, catalisadores sólidos e matéria-prima atualmente em foco no Estado de Minas Gerais: óleo vegetal extraídos da polpa do fruto da macaúba em condições de baixa e elevada acidez. Como catalisador, avaliou-se a viabilidade técnica da utilização de resinas de troca iônica, comercialmente disponíveis, como catalisadores sólidos, substituindo os tradicionais catalisadores alcalinos homogêneos. Para promover a esterificação dos óleos de elevada acidez foram utilizadas as resinas catiônicas Purolite CT275DR e Mitsubishi PK208, enquanto que para a transesterificação dos óleos de baixa acidez, ou previamente esterificados, foram utilizadas as resinas aniônicas Mitsubishi PA306S e PA408. Outro foco do trabalho foi a utilização do etanol no lugar do metanol, dificultando alguns aspectos técnicos do processo de produção, porém, com as vantagens de ser menos tóxico e por ser proveniente de uma fonte renovável, cuja tecnologia de produção é nacionalmente relevante: produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

As reações foram conduzidas em um reator diferente dos reatores de batelada comumente utilizados em escala de laboratórios, nos quais a mistura dos reagentes é promovida mecanicamente por um impelidor ou por agitação magnética. Utilizou-se um reator cuja mistura era promovida através da rotação do vaso reacional, preservando assim, a integridade da resina de troca iônica.

Em uma amostra de óleo de macaúba com acidez inicial de 40,8%, foram obtidas reduções da acidez de até 94,7% através da utilização das resinas catiônicas como catalisador, evidenciando seu potencial uso no pré-tratamento de óleos ácidos para produção de biodiesel. Com resinas de troca aniônica, conversões próximas a 100% foram alcançadas em duas etapas de transesterificação. Esses resultados indicam grande potencial na utilização das resinas de troca iônica como catalisadores na produção de biodiesel. Ressalta-se a contribuição de idéias e resultados inéditos desse trabalho para a comunidade científica, como a utilização de resinas comerciais até então não avaliadas, como a Purolite CT275DR, na esterificação e transesterificação por rota etílica de amostras de óleo de macaúba com

diferentes valores de acidez, e o desenvolvimento de um processo de produção mais flexível quanto ao teor de ácidos graxos livres da matéria-prima.

A presente dissertação apresenta uma revisão da literatura científica disponível sobre biodiesel, contendo descrição dos principais mecanismos de reações, catalisadores e reagentes, correspondente ao Capítulo 2. O objetivo geral e objetivos específicos são apresentados no Capítulo 3. A metodologia experimental seguida, tanto para a síntese do biodiesel quanto para a caracterização dos reagentes, catalisadores e produtos é descrita no Capítulo 4. No Capítulo 5 tem-se a apresentação dos resultados obtidos com discussão. As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados estão relacionadas no Capítulo 6. No Capítulo 7, apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração desse trabalho. As descrições detalhadas das resinas de troca iônica e os resultados das análises termogravimétricas e de infravermelho encontram-se nos anexos no final deste documento.

2. Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar as reações de esterificação e transesterificação de amostras de óleo de polpa da macaúba catalisadas por resinas de troca iônica, visando à produção de biodiesel. Foram utilizadas amostras de óleos com baixa acidez e com acidez elevada. Como objetivos específicos, citam-se:

- Desenvolvimento de um processo de produção de biodiesel mais flexível quanto ao teor de ácidos graxos livres da matéria-prima;

- Produção de biodiesel pela rota etílica;

- Utilização de um catalisador de fácil recuperação e possível de ser reutilizado, eliminando etapas de purificação do produto;

- Avaliação das resinas catiônicas Purolite CT275DR e Mitsubishi PK208, comercialmente disponíveis, como catalisadores na esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo de macaúba com acidez elevada;

- Avaliação das resinas aniônicas Mitsubishi PA306S e Mitsubishi PA408, comercialmente disponíveis, como catalisadores na transesterificação dos triacilgliceróis presentes no óleo de macaúba com baixa acidez;

- Desenvolvimento de um reator para produção contínua de biodiesel.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Contextualização

Entende-se como energia limpa aquela que não libera, ou libera de forma reduzida quando comparada às fontes de energias fósseis, resíduos e gases que contribuem para o aquecimento global, seja na sua produção, seja no seu consumo. O uso de combustíveis fósseis libera grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando os impactos do efeito estufa. Seu uso libera também óxidos de enxofre, que envenenam os catalisadores automotivos, causando perda de eficiência e tornando os veículos mais poluentes.

Apesar do crescimento mundial pela procura por fontes de combustível e o surgimento de fontes alternativas renováveis, projeções indicam que até 2035, os combustíveis fósseis serão responsáveis por mais da metade dessa oferta. Os biocombustíveis corresponderão a 8% do consumo mundial de combustíveis de transporte em 2035, um aumento considerável quando comparado aos 3% alcançados em 2009. O consumo mundial, atualmente em 63,8 bilhões de litros/ano, aumentará para 255,3 bilhões de litros/ano. Acredita-se que os Estados Unidos e o Brasil permanecerão como os maiores consumidores mundiais de biocombustíveis, com 38% e 20% do consumo mundial, respectivamente (MME:2010).

Dentre as energias limpas destacam-se a energia solar, a energia eólica, a energia de usinas hidroelétricas, o biogás, o etanol e biodiesel. O Brasil é o maior produtor mundial de etanol a partir da cana-de-açúcar e possui os melhores indicadores de produção, em consequência de sua curva de aprendizado, pois este país utiliza o etanol há mais de trinta anos. Destaca-se, também, o biodiesel, substituto do diesel de petróleo, em que o Brasil se transformou, em poucos anos, em um dos maiores produtores mundiais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, o biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais com características físico-químicas específicas (Resolução ANP N°7: 2008). Outro conceito bastante aceito para biodiesel é o de combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol com um álcool de cadeia curta, usualmente o metanol e o etanol (Parente, E. J. S: 2009). Para se obter o biodiesel, o óleo vegetal ou gordura animal é sujeita a uma reação química chamada transesterificação. Nessa reação, o óleo ou a gordura, constituídos basicamente por triacilgliceróis, reagem com um

álcool (metanol, etanol ou outro álcool de cadeia curta), na presença de um catalisador (ácido ou alcalino) gerando moléculas de biodiesel e glicerol (Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: 2005).

Pela relativa simplicidade na sua produção e pela disponibilidade de terras ociosas propícias ao cultivo de oleaginosas, o biodiesel é um combustível com potencial para produção de grandes volumes, capaz de atender tanto ao mercado interno, quanto direcionar o seu excedente para a exportação, como acontece hoje com o etanol (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Desde janeiro de 2010, o percentual de biodiesel misturado ao diesel é 5% em volume. Em novembro de 2010 a produção brasileira foi de 203 milhões de litros, com acumulado no ano de 2,2 bilhões de litros, entretanto com capacidade instalada de produção é de 5,0 bilhões de litros por ano. Nessa mesma data, o óleo de soja se manteve como a matéria-prima mais utilizada, com 82,92% de participação, seguida pela gordura bovina e pelo óleo de algodão com 12,92% e 3,18%, respectivamente. Outras matérias-primas totalizaram apenas 0,98% (MME:2010). Atualmente, a produção de biodiesel encontra-se muito dependente da soja. O investimento em pesquisa deve fornecer novas alternativas viáveis de produção a partir de novas matérias-primas, como a palma, a macaúba e o pinhão manso (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009). Nos Estados Unidos, a soja é considerada a matéria-prima principal. Na Europa, prevalece-se a utilização da colza. O óleo de palma tem grande potencial nos países tropicais. Devido suas condições edafoclimáticas, o Brasil apresenta uma das maiores diversidades de matéria-prima. (Knothe, G. et al: 2005).

O preço do óleo de soja possui grandes oscilações no mercado. Como exemplo, a cotação internacional do óleo de soja, segundo *Chicago Board of Trade*, saltou de R\$1,40 em julho de 2010 para R\$1,80 o litro em dezembro do mesmo ano. Essa alta reflete um cenário de oferta de soja mais apertada em relação à demanda no âmbito global (MME:2010).

Diversas são as fontes de triacilgliceróis (comumente chamados de triglicerídeos) para produção de biodiesel. É possível produzir biodiesel a partir de óleos de soja, canola, algodão, mamona, pinhão-manso, palma, coco, nabo forrageiro, girassol, crambe e macaúba, gorduras animais, sobretudo o sebo bovino, algas, óleos de fritura e esgoto, dentre outras fontes. Geralmente, fatores geográficos, climáticos e econômicos determinam a matéria-prima de maior interesse para a produção do biodiesel. Atualmente, as matérias-primas de baixo custo são aquelas com elevada acidez (Bianchi, C. L.; Boffito, D. C.; Pirola, C.; Ragaini, V.: 2009), como óleo residual de fritura, alguns óleos não utilizados para alimentação, como o de pinhão manso e óleos extraídos de frutos que não foram colhidos no período adequado. Entretanto, essas matérias-primas possuem restrições para utilização na produção de biodiesel através

dos processos tradicionais e consolidados industrialmente, gerando a necessidade de um pré-tratamento do óleo, onerando o produto.

O processo de produção de biodiesel mais adotado atualmente em escala industrial é a transesterificação via catálise homogênea alcalina devido à sua simplicidade tecnológica e ao elevado rendimento de produção. Porém, essa rota produtiva apresenta problemas que agregam custo ao processo, como a necessidade de utilização de matérias-primas nobres com baixa acidez e a impossibilidade da reutilização do catalisador, que se perde com os efluentes da produção. A necessidade de utilização de matéria-prima com baixa acidez impossibilita a utilização de óleos residuais de fritura e de algumas plantas nativas de produção extrativista, como a macaúba, sem que haja um pré-tratamento das mesmas.

3.2. Reação de Transesterificação

Genericamente, a transesterificação é uma reação na qual um éster reage com um alcóxido, gerando outro éster (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1998). Trata-se de uma reação reversível, ou seja, ela acontece tanto no sentido de formação dos produtos quanto no sentido de formação dos reagentes. Em uma reação reversível, quando a velocidade da reação direta (de formação dos produtos) se iguala a velocidade da reação inversa (de formação dos reagentes) diz-se que a reação alcançou o equilíbrio. A Figura 01 apresenta um esquema simplificado da reação de transesterificação na produção do biodiesel.

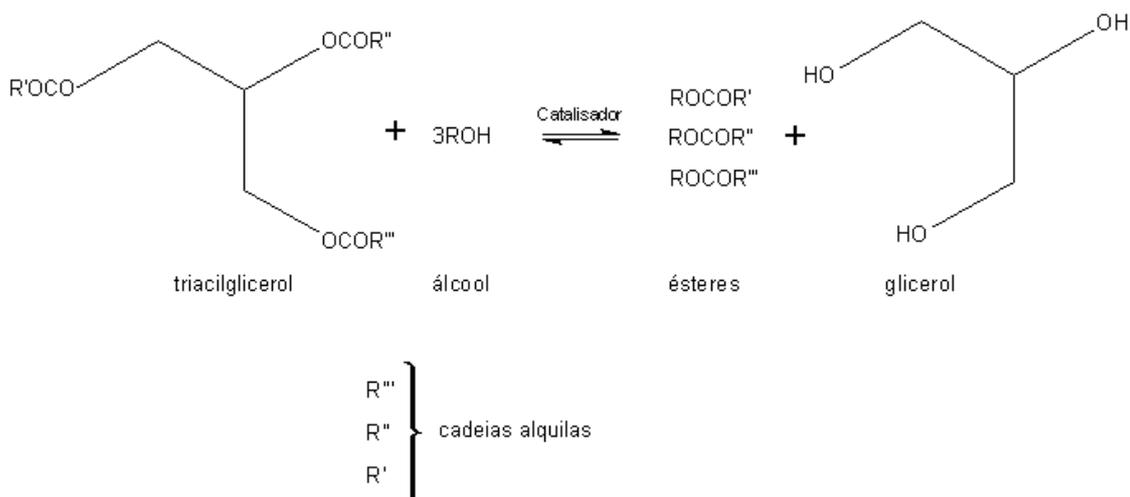


Figura 01: Reação de transesterificação.

Estequiometricamente, uma molécula de triacilglicerol (ou triglicerídeo) reage com três moléculas de álcool, formando três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e uma de glicerol. Utiliza-se um excesso de álcool no intuito de deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, aumentando assim a eficiência na conversão dos triacilgliceróis em

biodiesel, de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Em geral, com 1000 kg de óleo vegetal produzem-se 1000 L de biodiesel (Parente, E. J. S: 2009).

O esquema da Figura 01 é uma representação global da reação. Na realidade, o que ocorre são três etapas distintas e sucessivas, nas quais a molécula de triacilglicerol se transforma em diacilglicerol, monoacilglicerol e, finalmente, glicerol. Essa seqüência pode ser visualizada na Figura 02.

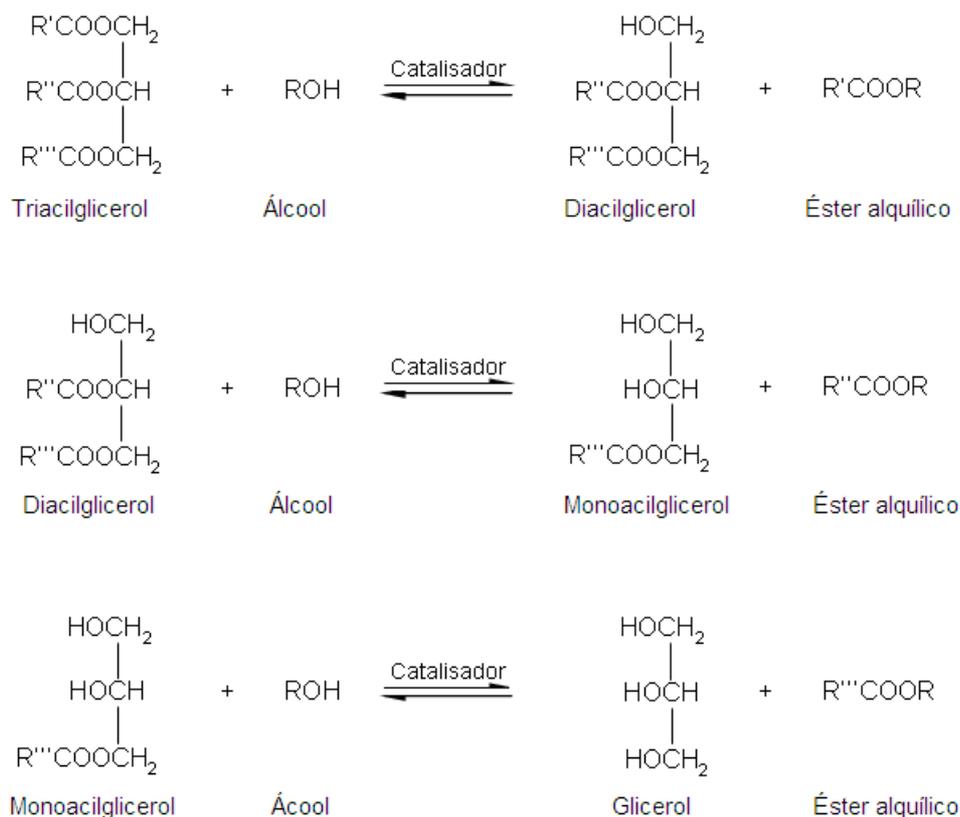


Figura 02: Etapas da reação de transesterificação, com formação dos intermediários (Knothe, G. et al: 2005).

3.3. Catálise

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, normalmente promovendo um mecanismo de reação diferente sendo que ao final do processo o catalisador permanece inalterado, podendo ser regenerado e reutilizado. O catalisador cria um mecanismo alternativo de reação, com menor energia de ativação, aumentando a constante de velocidade da reação e assim favorecendo que a conversão ocorra em menor tempo. Ele atua na cinética da reação e não no seu equilíbrio termodinâmico, não influenciando

nas quantidades formadas no equilíbrio, conseqüentemente não alterando a constante de equilíbrio da reação para uma mesma temperatura (Fogler, S. H.: 2002).

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel, existem várias possibilidades de catalisadores. A mais comum é a catálise alcalina homogênea, devido à rapidez na reação e ao preço dos catalisadores (Miao, X.; Li, R.; Yao, H.: 2009). Existem também vários trabalhos utilizando-se catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos (Loterio, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.: 2005). A escolha do catalisador dependerá, dentre outros fatores, da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel.

Há outros meios de produção, como reações catalisadas por enzimas e reações sem catalisador, com utilização de metanol supercrítico (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009). A catálise enzimática oferece boa seletividade de reação e a enzima pode ser imobilizada em um suporte ou substrato. Porém, são catalisadores caros e com atividade instável. A reação com metanol supercrítico requer temperaturas e pressões elevadas, próximas a 300 °C e 20 MPa, respectivamente, tornando o processo caro (Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.: 2007). Porém, não há a formação de sabão, havendo mais tolerância em relação à presença de água no meio reacional (Valle, P. W. P. A.: 2009).

3.3.1. Catálise Básica ou Alcalina

A transesterificação é uma reação termodinamicamente favorável, porém, cineticamente inviável a baixas temperaturas. Ou seja, a reação acontece, mas em um tempo longo. Para torná-la viável, utiliza-se um catalisador, que pode ser alcalino (básico) ou ácido. Sua escolha dependerá basicamente das características da matéria-prima e influenciará também nas operações de purificação do biodiesel.

O mecanismo de transesterificação com catálise alcalina é apresentado na Figura 03, página 10. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo o alcóxido e protonando a base. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o éster alquílico e o anion de diacilglicerol são formados. Esse último desprotona o catalisador, regenerando-o para iniciar uma nova reação. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis reagem seguindo o mesmo mecanismo (Schuchardt, U. *et al*: 1998).

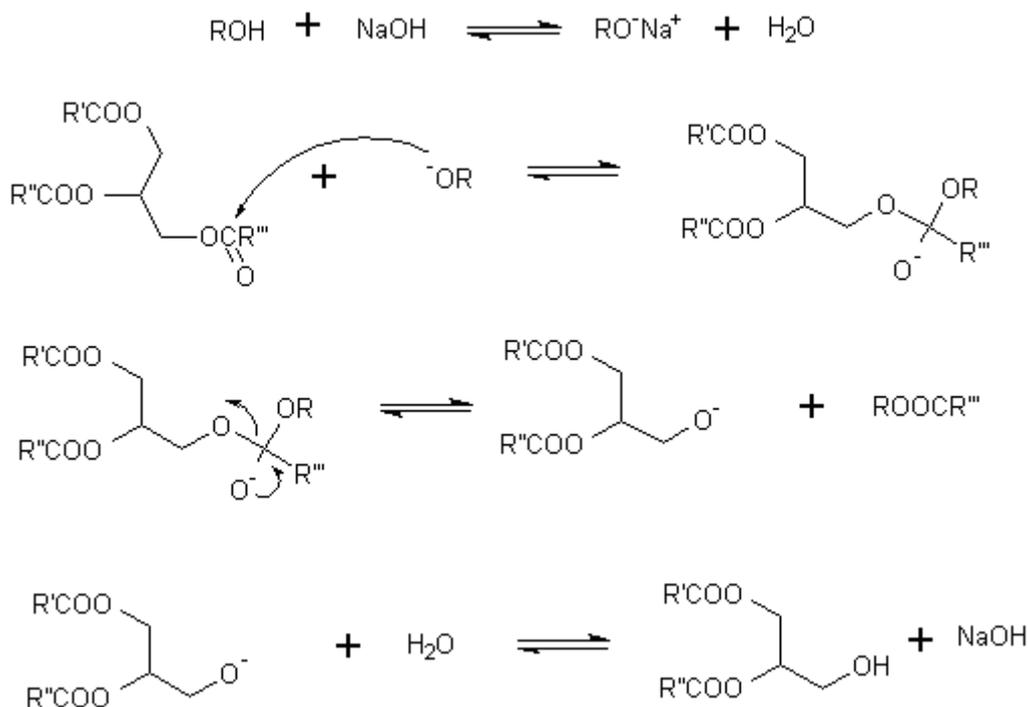


Figura 03: Mecanismo de transesterificação com catálise alcalina (Schuchardt, U. *et al*: 1998).

Comparada à catalise ácida, a catálise alcalina possui vantagens econômicas e operacionais pelo baixo custo dos catalisadores e condições de produção moderadas de temperatura, tempo de reação e quantidade de álcool. Os catalisadores mais utilizados são hidróxidos como NaOH e KOH (Miao, X. *et al*: 2009). Em contrapartida, possui restrições quanto à pureza dos reagentes. O teor de ácidos graxos livres do óleo vegetal ou outra fonte de triacilglicerol deve ser inferior a 0,5% m/m. Com teores de até 5%, a reação ainda pode ser catalisada por bases, porém, uma quantidade maior de catalisador deve ser adicionada para compensar a formação de sabão, um sal produzido na reação do ácido graxo livre com a base, como indicado na Figura 04. Teores de ácidos graxos acima de 5% geram sabão suficiente para inibir a separação de fases durante a etapa de purificação do biodiesel (Van Gerpen, J.: 2005). A produção do sabão acarreta na diminuição da eficiência de conversão e dificulta a separação do glicerol e do biodiesel na etapa de purificação (Loterio, E. *et al*: 2005). Óleos residuais de fritura contêm de 2% a 7% de ácidos graxos livres enquanto gorduras animais contêm de 5% a 30% (Van Gerpen, J.: 2005).

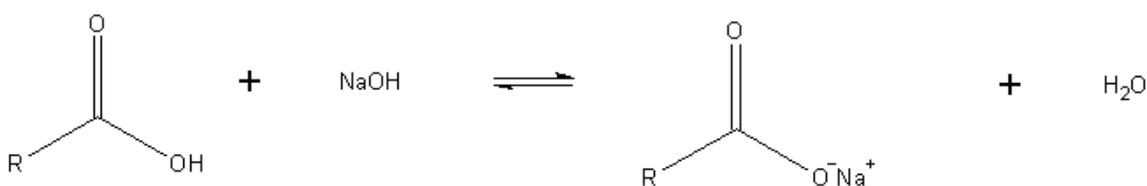


Figura 04: Reação de saponificação do ácido graxo livre com o hidróxido de sódio (Miao, X. *et al*: 2009).

Como pode ser observado, na reação de saponificação, além do sabão, há a formação de água. Da mesma forma que os ácidos graxos livres, deve-se ter um controle rigoroso do teor de água nos reagentes, sobretudo no álcool. A presença de água provoca a hidrólise dos ésteres alquílicos, produzindo ácido graxo livre, como mostrado na Figura 05.

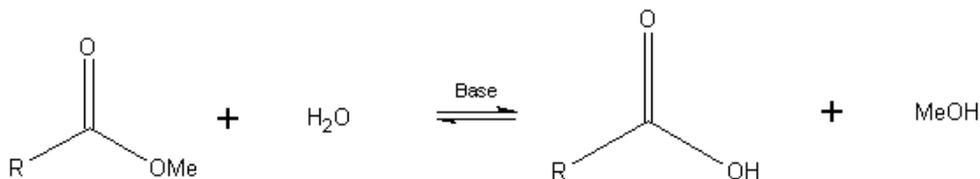


Figura 05: Formação de ácido graxo livre devido à presença de água.

O teor de água não deve ultrapassar 0,3% m/m (Loterio, E. *et al*: 2005). Por essa razão, em catálise alcalina, a utilização dos alcóxidos no lugar dos hidróxidos é vantajosa (por exemplo, o metóxido de sódio), pois na dissolução do hidróxido com o álcool, há a formação de água, como observado na reação apresentada na Figura 06 ((Knothe, G. *et al*: 2005).

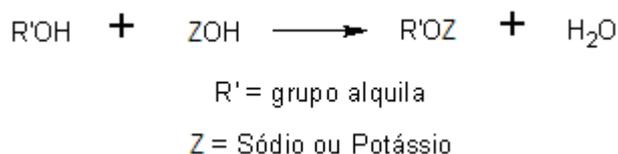


Figura 06: Reação de hidrólise com formação do alcóxido e água.

O hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio são os catalisadores alcalinos mais utilizados atualmente. O metóxido de potássio e o metóxido de sódio vêm sendo bastante utilizados por apresentarem melhores rendimentos devido à ausência de água (Sharma, Y.C., Singh, B.: 2009). Mesmo com toda restrição quanto à acidez do óleo ou gordura e à presença de água nos reagentes, a catálise alcalina ainda é a rota mais utilizada para a produção do biodiesel devida à sua maior rapidez e simplicidade técnica (Kucek, K. T.: 2004). Razões entre 6:1 e 13:1 são utilizadas, dependendo do tipo de álcool. Razões molares muito superiores aos valores ótimos reduzem o rendimento da reação e dificultam a separação do glicerol (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

3.3.2. Catálise Ácida

A produção de biodiesel através de catálise alcalina a partir de uma matéria-prima com elevados teores de ácidos graxos livres e água possui inconvenientes, conforme mencionado anteriormente. Nesses casos, a matéria-prima deve passar por pré-tratamentos que oneram o

processo e geram efluentes. Embora matérias-primas como óleo de residual de fritura e gorduras animais possuam baixo valor, suas elevadas concentrações de ácidos graxos livres as tornam inapropriadas para a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação por catálise alcalina (Loterio, E. *et al*: 2005).

A catálise ácida é uma possível solução para o problema de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres, pois, não apresenta o problema da saponificação por não introduzir cátions metálicos no sistema reacional. Além disso, promove a esterificação dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos e, ao mesmo tempo, a transesterificação dos triacilgliceróis. Todavia, inconvenientes como a baixa velocidade na conversão dos reagentes em produtos, necessidades de temperaturas elevadas e de maior excesso de álcool, tornam essa solução pouco prática (Jacobson, K.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: 2008). As reações via catálise homogênea ácida são cerca de 4000 vezes mais lentas do que as reações via catálise homogênea alcalina (Loterio, E. *et al*: 2005). O ácido sulfúrico é o catalisador mais utilizado atualmente (Sharma, Y.C., Singh, B.: 2009). Seu uso requer equipamentos mais resistentes à corrosão. Diversos trabalhos relatam razões molares metanol:óleo de 1:40 a até 1:275 (Jacobson, K. *et al*: 2008).

Na busca por uma solução para utilização de matéria-prima com elevado teor de ácidos graxos livres com tempos de reação menores que os alcançados com a catálise ácida, um processo de duas etapas foi proposto. Na primeira etapa, reduz-se a concentração de ácidos graxos livres através da esterificação, gerando ésteres alquílicos. A reação de esterificação, realizada por meio da catálise ácida, é representada na Figura 07. Na segunda etapa, ocorre a transesterificação dos triacilgliceróis através da catálise alcalina, formando ésteres alquílicos e glicerol. Esse processo realizado em duas etapas aumenta os custos de produção por envolver um número maior de etapas, incluindo lavagens dos produtos para remoção dos catalisadores (no caso de catálise homogênea) e da correta destinação desse efluente gerado (Jacobson, K. *et al*: 2008). As razões molares álcool:óleo comumente empregadas para reações em duas etapas são 6:1 para a etapa de catálise ácida e 9:1 para a etapa de catálise alcalina (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

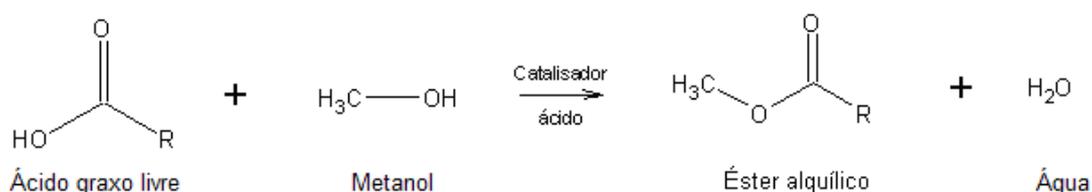


Figura 07: Reação de esterificação (Van Gerpen, J.: 2005).

O mecanismo da transesterificação de um monoacilglicerol via catálise ácida está ilustrado na Figura 08, página 13. Esse mesmo mecanismo pode ser estendido para

diacilgliceróis e triacilgliceróis. A protonação do grupo carbonila do éster resulta na formação de um carbocátion que, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz um intermediário tetraédrico que, por sua vez, perde o glicerol para formar um novo éster, regenerando o catalisador (Schuchardt, U. *et al*: 1998).

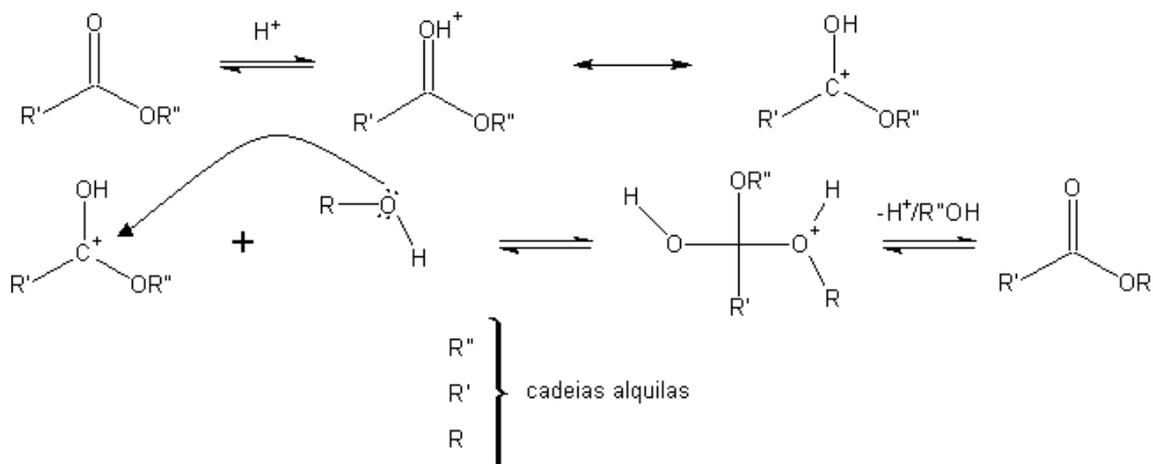


Figura 08: Mecanismo de transesterificação com catálise ácida (Schuchardt, U. *et al*: 1998).

3.3.3. Comparação entre Catálises Homogênea e Heterogênea

Os catalisadores são denominados homogêneos quando estão em solução com pelo menos um dos reagentes no meio reacional. Por outro lado, são denominados heterogêneos quando estão em fase diferentes da dos reagentes (Fogler, S. H.: 2002). Na produção do biodiesel, os catalisadores homogêneos devem ser removidos ao final da transesterificação através de sucessivas lavagens do produto com água, gerando uma grande quantidade de efluente que deverá receber a devida destinação (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente separados da mistura e reutilizados (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). A separação simples e completa do catalisador sólido da mistura reacional torna a catálise heterogênea economicamente atrativa (Fogler, S. H.: 2002). Os catalisadores podem ser removidos fisicamente por meio de filtros ou hidrociclones. No caso de reatores de leito catalítico fixo, não há a necessidade de separação (Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J.: 2009).

Os catalisadores heterogêneos podem ser dos tipos suportados e não-suportados. Nos suportados, o material ativo fica disperso sobre uma substância menos ativa chamada de suporte, enquanto que nos não-suportados há apenas o material ativo. Como a reação catalítica ocorre na interface fluido-sólido ou muito próximo dela, a área superficial torna-se uma importante característica do catalisador. Essa grande área superficial é fornecida por uma estrutura porosa (Fogler, S. H.: 2002). No entanto, catalisadores com poros muito pequenos

como as zeólitas não são adequados para a produção do biodiesel, pois há limitação quanto à difusão das grandes moléculas de ácidos graxos (Bassan, I. A. L.; Faro Jr, A. C.; Gonzalez, W. A.; Silva, M. I. P.; Gil, R. A. S. S.; Lachter, E. R.: 2009).

Em especial, os catalisadores sólidos ácidos têm grande potencial para substituir os ácidos líquidos, eliminando processos de separação, corrosão e problemas ambientais (Kulkarni, G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: 2006). Etapas de purificação do biodiesel e do glicerol para remoção do catalisador acarretam em custos de produção. Para se tornar economicamente viável e para competir comercialmente com o diesel de petróleo, o processo produtivo do biodiesel deve ser contínuo e ter o menor número de operações de separação e purificação (Loterio, E. *et al*: 2005).

Reações catalíticas heterogêneas são realizadas em etapas, sendo que a velocidade global de reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo (Fogler, S. H.: 2002). As etapas são:

1. Transferência de massa dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador.
2. Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, até as proximidades da superfície catalítica interna.
3. Adsorção do reagente sobre a superfície catalítica.
4. Reação na superfície catalítica.
5. Dessorção dos produtos da superfície.
6. Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa.
7. Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula até o seio da fase líquida.

Os catalisadores podem apresentar um declínio de sua atividade catalítica com o tempo. Isso ocorre por diversos fatores tais como a mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, processo denominado envelhecimento, e o depósito de material estranho sobre as porções ativas, processo denominado envenenamento do catalisador (Fogler, S. H.: 2002).

Uma grande variedade de catalisadores heterogêneos vem sendo estudados e relatados na literatura, tanto para promover a esterificação, quanto para a transesterificação. Dessa gama de catalisadores, fazem parte óxidos inorgânicos, óxidos impregnados, zeólitas, sais de zircônio, sais e óxidos de magnésio, cálcio e zinco, hidrotalcitas calcinadas e zirconia sulfatada (Helwani, Z. *et al*: 2009).

3.4. Álcool

Alcoóis de cadeia curta como metanol, etanol e propanol podem ser utilizados na transesterificação dos triacilgliceróis (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, aumentando o rendimento da reação, utiliza-se uma quantidade de álcool acima da quantidade estequiométrica. Esse excesso dependerá do tipo de catalisador utilizado e também do tipo de álcool. Para catálise alcalina, a quantidade de álcool deve ser de pelo menos 1,6 vezes a quantidade estequiométrica (Van Gerpen, J.: 2005).

Por razões técnicas e econômicas, o metanol é o álcool mais utilizado mundialmente para a produção do biodiesel. Nos Estados Unidos, o preço do metanol é aproximadamente a metade do preço do etanol. Porém, o uso do etanol na produção de biodiesel apresenta forte tendência de crescimento, pois, ao contrário do metanol, ele é obtido de fontes renováveis e possui toxicidade inferior a do metanol. Em países como o Brasil, onde é largamente produzido, o etanol se torna mais barato que o metanol (Van Gerpen, J.: 2005).

Tecnicamente, a utilização do etanol gera algumas dificuldades no processo produtivo do biodiesel. Após a transesterificação, as fases éster e glicerol não se separam com a mesma facilidade como ocorre com metanol. Deve-se, então, ser utilizado algum artifício para induzir a separação de fases, como a evaporação do etanol em excesso (Kucek, K. T.: 2004). Além disso, há a dificuldade na reutilização do etanol recuperado, uma vez que ele forma um azeótropo com a água em aproximadamente 96 %v/v de etanol (Atkins, P. W.: 1999). Essa quantidade de água causará problemas de formação de sabão se utilizado na transesterificação em meio alcalino. Esse excesso de água pode ser retirado através de uma destilação sob pressão reduzida, encarecendo o processo (Journey to Forever: 2009).

Por outro lado, o metanol tem ponto de ebulição de 64,7 °C e as reações de transesterificação são conduzidas em temperaturas muito próximas desse valor para o caso da catálise alcalina e temperaturas superiores para catálise ácida, gerando metanol na fase vapor. Os vapores de metanol são altamente tóxicos e podem causar cegueira (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

3.5. Outras Características e Parâmetros de Reação

Além dos tipos, condições e quantidades de reagentes e catalisadores, outros parâmetros também influenciam no rendimento da reação de transesterificação, como a temperatura, o tempo de reação e o grau de agitação.

A literatura disponível indica que a reação de transesterificação é influenciada positivamente pela temperatura. Foi observado em um estudo que a transesterificação alcalina, que se completa a 60 °C em 1 hora, leva 4 horas a 32 °C (Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.: 1984). Porém, temperaturas muito elevadas favorecem as reações de saponificação na catálise alcalina (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Temperaturas próximas a 60 °C são comuns em catálise alcalina, enquanto que para a catálise ácida esse valor é quase sempre superior a 80 °C e valores próximos a 200 °C são freqüentes (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009).

Na transesterificação alcalina, a reação chega a elevados valores de conversão mais rapidamente do que na transesterificação ácida, como já mencionado anteriormente. Estudos mostram que nas condições de 60 °C, 1,1% m/m de NaOH como catalisador e razão molar de 7:1 metanol para óleo, a reação chega a conversões próximas de 100% em 20 minutos (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009), enquanto que em reações catalisadas com ácido sulfúrico, razão molar 50:1, pressão de 180 kPa e agitação de 400 rpm, a conversão chega a 97% em 6 horas (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009).

O grau e a forma de agitação são parâmetros igualmente importantes na produção do biodiesel, uma vez que os reagentes são imiscíveis entre si. A etapa controladora na cinética de reação é a difusão. Logo, uma agitação eficiente influencia sensivelmente na rapidez da reação. A influência da agitação tem importância nos primeiros minutos da reação. Após esse período inicial, a temperatura passa a influenciar de forma muito mais significativa (Noureddini, H.; Zhu, D.: 1997).

3.6. Matérias-primas para Produção de Biodiesel

Para o processo de produção do biodiesel podem ser utilizadas diferentes fontes de triacilgliceróis, dentre elas, plantas oleaginosas, óleos residuais e gorduras animais. A disponibilidade de matéria-prima barata é o fator chave para a viabilidade econômica na produção de biodiesel, uma vez que seu impacto no preço final é superior a 85%.

A utilização de óleo residual de fritura é uma solução interessante para a produção de biodiesel em grandes centros urbanos, pois, além de se produzir um combustível renovável, propicia destinação a esse passivo ambiental, evitando a contaminação de corpos d'água e disposição em aterros sanitários. Entretanto, as diferentes qualidades do óleo residual de fritura, dependente do tipo de utilização, e a necessidade de um pré-tratamento são aspectos que dificultam seu processamento (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

A gordura animal também é uma opção interessante e que vem sendo utilizada com uma frequência crescente no país. A diferença fundamental dessa matéria-prima com relação às outras é a necessidade de tanques de armazenamento aquecidos, uma vez que a gordura é sólida na temperatura ambiente (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

O óleo de mamona foi considerado uma matéria-prima de grande potencial na produção do biodiesel. Entretanto, há aplicações que são consideradas mais interessantes para esse óleo, como lubrificante de alta precisão, confecção de filtros hospitalares de hemodiálise, de prótese óssea de resina, dentre diversas outras aplicações na medicina. Além disso, esse óleo possui uma viscosidade muito superior a de outros óleos, gerando um biodiesel mais viscoso que não atenderia a especificação brasileira vigente, a não ser quando usado em blendas (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

No Estado de Minas Gerais, entram como potenciais fontes de óleo para produção de biodiesel o nabo forrageiro, planta muito utilizada para adubação verde e como alimentação animal, o pinhão manso, planta imprópria para uso na alimentação humana ou animal, mas, excelente no uso como fertilizante, e a macaúba, palmeira nativa encontrada em grande quantidade em oito estados do Brasil e com predominância em Minas Gerais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

3.6.1. Macaúba

Macaúbas são palmeiras do gênero *Acrocomia*, família Palmae, 15 diferentes espécies, das quais 10 são encontradas no Brasil. A espécie *Acrocomia sclerocarpa* ou *Acrocomia aculeata* é a de maior dispersão no Estado de Minas Gerais, podendo produzir mais de 20 toneladas de frutos por hectare, desenvolvendo-se bem em regiões de altitudes entre 500 m e 1000 m, índices pluviométricos inferiores a 1500 mm e temperaturas entre 15 °C e 35 °C. Em pesquisa conduzida pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC – em uma população oscilante de 100 a 216 palmeiras por hectare, o rendimento de óleo variou entre 1500 kg/ha e 5000 kg/ha. Essas características fazem da macaúba um grande potencial para a produção do biodiesel em Minas Gerais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

O fruto da macaúba é composto por um epicarpo duro de coloração marrom-amarelada (casca externa), mesocarpo amarelo (polpa), endocarpo duro e escuro (castanha), fortemente aderido à polpa, contendo uma ou duas amêndoas oleaginosas. Casca, polpa e amêndoas possuem potenciais para utilização industrial, como a extração de óleo. Em média, os frutos maduros pesam cerca de 50 g e contêm, aproximadamente, 22% m/m de óleo (Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.; Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Brito, M. S. F.: 2009).

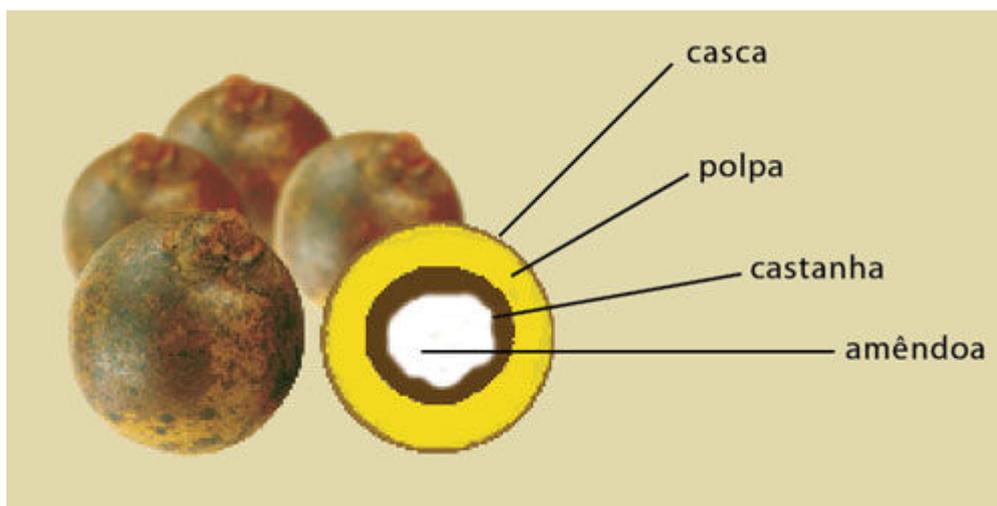


Imagem: Geraldo Magela Perpétuo

Figura 09: Fruto da macaúba.

O melhor momento de colheita é quando os primeiros frutos começam a cair do cacho. Neste estado inicial, o fruto apresenta grau de maturação ótimo e qualidade adequada para processamento. Quando não são colhidos nesse período, acumulam-se no solo, ficando expostos por longos períodos a microorganismos que provocam a deterioração dos triacilgliceróis da polpa, produzindo ácidos graxos livres e, conseqüentemente, aumentando a acidez do óleo (Luciano, M. A. *et al*: 2009). O óleo produzido a partir desses frutos deteriorados passa a ser inadequado à produção de biodiesel via catálise alcalina, conforme visto anteriormente. Para esse óleo acidificado, a catálise ácida é um caminho mais viável. O estudo e desenvolvimento dessa oleaginosa como matéria-prima para produção de biodiesel pode ser um fator incentivador para o aumento da produção do biodiesel em Minas Gerais que, em 2009, apresentou apenas 1,8% de toda a produção autorizada no Brasil (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Em relação ao óleo extraído da polpa do fruto da macaúba, há a predominância de ácidos graxos insaturados, correspondendo a aproximadamente 80% do total. Destacam-se os maiores percentuais para o ácido oléico, seguido pelo ácido graxo linoléico. O ácido palmítico é o maior representante dos ácidos graxos saturados, representando percentuais próximos a 16% para frutos do estado Minas Gerais. A Tabela 01, página 19, apresenta a composição de uma amostra de óleo da polpa de macaúba coletada no campus da Universidade Federal de Minas Gerais (Pimenta, T. V.: 2010).

Tabela 01: Composição do óleo da polpa do fruto da macaúba (Pimenta, T. V.: 2010).

Ácidos graxos	Percentuais (% m/m)
C8:0 (caprílico)	Não detectado
C10:0 (cáprico)	Não detectado
C12:0 (láurico)	Não detectado
C13:0	Não detectado
C14:0 (mirístico)	0,03
C16:0 (palmítico)	16,51
C16:1 (palmitoléico)	2,92
C16:1 trans	0,05
C17:0 (margárico)	0,05
C17:1 (heptadecenóico)	0,08
C18:0 (esteárico)	2,89
C18:1 (oléico)	64,41
C:18:1 posicional	3,25
C18:2 (linoléico)	8,82
C18:3 (linolênico)	0,81
C20:0 (araquídico)	0,16
C22:1 (erúcico)	0,03
Saturados	19,63
Insaturados	80,37

3.7. Processo de Produção do Biodiesel

O processo de produção do biodiesel está vinculado ao tipo de catálise utilizada na transesterificação e ao tipo de álcool utilizado. Começando pelo tratamento da matéria-prima, a neutralização e a desumidificação se fazem necessárias no caso de catálise alcalina, caso o óleo apresente acidez e umidade acima de 0,5% m/m e 0,3% m/m, respectivamente (Loterio, E. *et al*: 2005). Além disso, em alguns óleos são necessários remoção de particulados através de filtração ou sedimentação, como no caso da utilização de óleo de fritura. A Figura 10, página 20, apresenta de forma simplificada o fluxograma de um processo produtivo genérico do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).

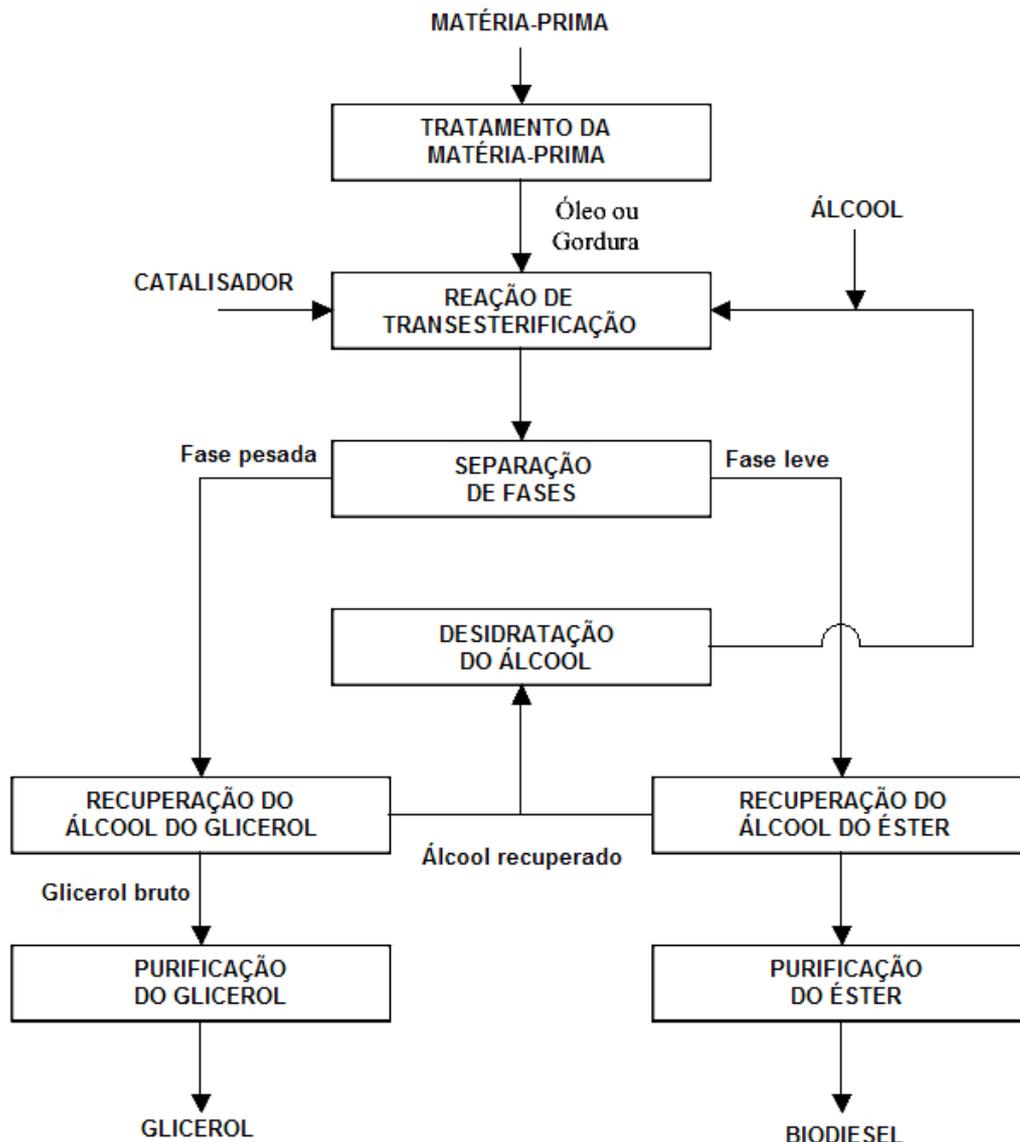


Figura 10: Fluxograma do processo de produção do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).

A reação de transesterificação é apenas uma das etapas do processo produtivo do biodiesel. Além da reação, há operações de tratamento da matéria-prima, quando necessário, separação de fases, recuperação do álcool utilizado em excesso para reutilização e purificação dos produtos (biodiesel e glicerol).

Após a reação de transesterificação, o meio reacional será constituído de duas fases, a superior (fase leve) contendo predominantemente ésteres e a fase inferior (fase pesada) contendo predominantemente glicerol. Ambas as fases estarão contaminadas por álcool, catalisador (no caso de catálise homogênea), óleo não convertido ou parcialmente convertido e outras impurezas. A separação dessas fases pode ser promovida por decantação ou centrifugação (Parente, E. J. S.: 2009).

A recuperação do álcool pode ser feita separadamente em cada fase, ou antes, da separação de fases. Em algumas condições, a separação de fases é dificultada pela presença do álcool, como no caso da utilização do etanol ou em reações com razões álcool:óleo muito elevadas (Helwani, Z. *et al*: 2009). A remoção do álcool é comumente feita através de evaporação ou destilação. O álcool recuperado deve ser desumidificado para reutilização no processo, o que pode ser feito através de destilação. A recuperação do etanol não pode ser feita por destilação atmosférica devido à azeotropia da solução etanol-água (Parente, E. J. S.: 2009).

Após a etapa de separação de fases, a fase mais leve conterá predominantemente ésteres alquílicos. Porém, conterá também, em menor quantidade, óleo não convertido ou parcialmente convertido, resíduos de catalisador (sobretudo na catálise homogênea), sabão (quando a catálise alcalina for utilizada), água, glicerol e álcool (Van Gerpen, J.: 2005). O processo mais comum utilizado para a purificação desses ésteres é a lavagem com água. Na lavagem, promove-se o contato entre a água e a fase leve a fim de que toda impureza de característica polar se transfira para a água (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009). Uma vez terminada a lavagem, a água e as impurezas são separadas por decantação ou centrifugação. Em alguns casos, são utilizadas lavagens com água acidulada para neutralização de catalisadores alcalinos, sucedidas por lavagens com água neutra (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009). Em outros casos, para evitar a formação de emulsão e facilitar a separação de fases, utiliza-se água morna na primeira lavagem (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

A etapa final para obtenção do biodiesel consiste na desumidificação dos ésteres. Os dois métodos mais comumente utilizados são o aquecimento e a adsorção química. A desumidificação com aquecimento deve ser feita em temperaturas moderadas para se evitar a oxidação do biodiesel. Para isso, utiliza-se normalmente a evaporação sob vácuo (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009).

Atualmente, com a necessidade de se evitar a geração de efluente e o aumento de etapas no processo produtivo, outras formas de purificação sem a utilização de água vêm sendo adotadas, substituindo a lavagem e a desumidificação. Nesses casos, utilizam-se compostos adsorventes como resinas de troca iônica e silicato de magnésio (Knothe, G. *et al*: 2005).

A fase pesada, rica em glicerol, pode ser purificada, obtendo-se um coproduto rentável. O glicerol pode ser purificado utilizando-se, na seqüência, etapas de neutralização, decantação e evaporação sob vácuo, obtendo um produto com pureza próxima a 85%. Caso uma pureza

superior a 99% seja desejada, pode-se usar a destilação sob vácuo ou processo de troca iônica (Van Gerpen, J.: 2005).

3.8. Utilização da Catálise Heterogênea na Produção de Biodiesel

Como exposto nos itens anteriores, o uso dos tradicionais catalisadores homogêneos alcalinos na transesterificação de óleos ou gorduras possui restrições associadas ao teor de ácidos graxos livres e ao teor de água na matéria-prima. Ao contrário dos catalisadores homogêneos alcalinos, dos quais há a predominância na utilização dos hidróxidos e dos alcóxidos, os trabalhos atuais sobre transesterificação com catalisador heterogêneo utilizam de uma enorme variedade de catalisadores nos mais variados parâmetros de processo. Citam-se, a seguir, alguns deles:

- Rendimento de 90% m/m foi alcançado na transesterificação do óleo de canola utilizando-se 3% m/m do catalisador TPA (12-Tungstophosphoric acid) suportado em zircônia hidratada a 200 °C. A razão molar metanol:óleo utilizada foi de 9:1 e tempo de reação de 10 horas. A reação foi conduzida em um reator 500cc Parr com agitação de 600 rpm (Kulkarni, G. *et al*: 2006).

- Rendimento de 82% m/m obtido na transesterificação de uma mistura 1:1 de ácido oléico e óleo de algodão com metanol na razão molar de 9:1, temperatura de 200 °C e tempo de reação de 6 horas. Foi utilizado como catalisador o composto $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Peng, B. X.; Shu, Q.; Wang, J. F.; Wang, G. R.; Wang, D. Z.; Han, M. H.: 2008).

- A transesterificação de óleo de fritura contendo 15% m/m de ácidos graxos livres foi realizada com rendimento de 98% m/m utilizando-se 3% m/m de um catalisador de estearato de zinco suportado em SiO_2 , razão molar 18:1 de metanol para óleo, na temperatura de 200 °C, por 10 horas. O reator utilizado foi um 500cc Parr com agitação de 600 rpm pressurizado com 600 psig de nitrogênio. Bons rendimentos também foram alcançados com os catalisadores etanoato de zinco em SiO_2 , MoO_3/Zr e Mo/Zr (Jacobson, K. *et al*: 2008).

- Um catalisador bifuncional (ácido-base) do tipo hidrotalcita foi testado na transesterificação de um óleo de soja bruto com acidez de 9,5%. Numa razão molar de metanol para óleo de 13:1, a 230 °C, durante uma hora, obteve-se um rendimento de 85% m/m. Para o óleo de soja refinado (acidez igual a 0,4 mgKOH/g) obteve-se um rendimento de 95% m/m, nas mesmas condições reacionais. Foi utilizado um reator Parr modelo 4842 com agitação de 500 rpm (Silva, C. C. C. M.; Aguiar, M. F.; Ferreira, T. B.; Aranda, D. A. G.; Souza, M. M. V. M.: 2009).

- Reações de esterificação de ácido láurico catalisada com fosfato de nióbio foram conduzidas utilizando-se metanol, butanol, isobutanol e isopentanol na razão molar de 7:1 de álcool para ácido láurico. As reações foram conduzidas em balão de três bocas equipado com condensador de refluxo e *Dean Stark*, na temperatura de ebulição do álcool correspondente por quatro horas. As conversões foram de 22%, 28% e 54% para butanol, isobutanol e isopentanol, respectivamente, e inferior a 20% para o metanol. A reação com o metanol também foi conduzida em um reator Paar sob pressão nas temperaturas de 120 °C e 160 °C, obtendo-se rendimentos de 69% e 82%, respectivamente (Bassan, I. A. L. *et al*: 2009).

- Complexos de estanho (IV), que exibem caráter ácido de Lewis, foram empregados como catalisadores para a síntese do biodiesel em experimentos com óleo de soja, metanol e os catalisadores ácido butilestanóico (DBDTA) e óxido de dibutilestanho (DBTO), realizados na proporção molar metanol:óleo:catalisador de 400:100:1, obtendo-se conversões de até 79% em 4 horas de reação a 150 °C para o DBTDA e 95% em 2 horas de reação a 150 °C para o DBTO. Foi utilizado um reator de aço inox de 200 mL acoplado com medidor de pressão e temperatura. (Mendonça, D. R.; Silva, J. P. V.; Serra, T. M.; Lima, Z. A. A.; Almeida, R. M.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.: 2009).

- Trabalhos na síntese de zeólitas que apresentam canais e cavidades maiores que os materiais tradicionais têm sido feitos objetivando a produção de biodiesel. Em reações com óleo de soja e sebo bovino, rendimentos de 94,8% e 96,4%, respectivamente, foram alcançados. Para alcançar esses rendimentos, a reação foi conduzida sob refluxo por períodos de 6 a 12 horas a 90 °C. A razão molar utilizada foi de 40:1 de metanol para óleo e 2% de catalisador (Saccoccio, E. M.; Marrara, D. M.; Franco, G. C. P; Morengo, M. M.; Paula, A. S.; Vasconcellos, A.; Nery, J. G.: 2009).

A Tabela 02, na página 24, lista uma série de outros catalisadores heterogêneos, alcalinos e ácidos, reportados na literatura (Helwani, Z. *et al*: 2009).

Tabela 02: Diferentes catalisadores heterogêneos para transesterificação de óleos vegetais.

Óleo vegetal	Catalisador	Razão MeOH/óleo	Tempo de reação (h)	Temp. (°C)	Conversão (%)
Blendas	Sílica/MgO	8	5	220	96
Soja	WO ₃ /ZrO ₂	40	20	200-300	90
Soja	LDH calcinado (Li-Al)	15	1-6	65	71,9
Palma	Hidrotalcita	30	6	100	86,6
Soja	La/Zeólita beta	14.5	4	160	48,9
Soja	MgO MgAl ₂ O ₄	3	10	65	57
Girassol	NaOH/alumina	6-48	1	50	99
Soja	MgO, ZnO, Al ₂ O ₃	55	7	70, 100, 130	82
Soja	Cu e Co	5	3	70	-
Girassol	CaO/SBA-14	12	5	160	95
Pinhão Manso	CaO	9	2,5	70	93
Diversos	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ , SO ₄ ²⁻ /SiO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂	19,4	1	75	70
Canola	Mg-Al HT	6	4	65	90,5
Soja	CaO, SrO	12	0,5-3	65	95
Soja	ETS-10	6	24	120	94,6
Algodão	Hidrotalcita HT	6	12	180-210	87

Como observado, em uma grande variedade de catalisadores heterogêneos encontrados na literatura científica alcança-se bons rendimentos de reação. Porém, na maioria das vezes, esbarram-se em questões que inviabilizam economicamente sua utilização em escala industrial, como o preço do catalisador, indisponibilidade comercial e nas elevadas condições de operação: temperatura, pressão e razão molar álcool:óleo.

3.8.1. Utilização de Resinas de Troca Iônica na Produção de Biodiesel

As resinas de troca iônica são matrizes poliméricas com ligações cruzadas que possuem em sua estrutura grupos funcionais trocadores de íons, como ácidos sulfônicos e amônia quaternária. A matriz polimérica típica é um copolímero na forma de esferas, com dimensões na faixa de 300 µm a 1180 µm, feito a partir de dois monômeros, o estireno e o divinilbenzeno. Os íons ligados quimicamente à estrutura do polímero são chamados de íons

fixos, como o $-\text{SO}^{3-}$ no caso do ácido sulfônico. Os íons móveis eletricamente neutralizados pelos íons fixos, como o H^+ para o ácido sulfônico, são chamados contra-íons (DIAION 1:2008).

A densidade de ligações cruzadas, característica importante nas resinas, varia de acordo com a proporção de estireno e divinilbenzeno. Quanto maior a concentração desse último, maior é o número de ramificações na matriz polimérica, elevando a densidade da cadeia. O divinilbenzeno funciona como uma conexão entre as cadeias de estireno, gerando ligações cruzadas. Desta forma, o percentual em massa de divinilbenzeno no polímero é conhecido como *crosslinkage* ou densidade de ligações cruzadas. A troca iônica acontece nos microporos presentes nas resinas através de difusão. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menores são os microporos e, conseqüentemente, mais difícil é a difusão. Em contrapartida, uma baixa densidade de ligações cruzadas gera uma resina frágil. Em geral, a densidade de ligações cruzadas é de cerca de 8% (DIAION 1:2008).

A matriz polimérica da resina não adsorve umidade. Porém, com a inserção do grupo funcional, a resina adquire forte tendência em adsorver água. Quando mergulhadas em água, as resinas de troca iônica sofrem um processo de inchamento (*swelling*). Esse inchamento é resultado de reações de hidratação dos íons fixos e dos contra-íons. Essa expansão acontece até o equilíbrio das forças de expansão e contração das cadeias poliméricas. Em outras palavras, resinas com maiores densidades de ligações cruzadas adsorvem menos água e incham menos (DIAION 1:2008).

As resinas de troca iônica são classificadas por suas funções como resinas de troca catiônica, resinas de troca aniônica, resinas anfotéricas, resinas quelantes e resinas especiais, como adsorventes sintéticos, sem nenhuma função de troca iônica. As resinas de troca catiônica podem trocar íons positivos como Na^+ e Ca^{2+} e são classificadas em dois grupos: ácidos fortes e ácidos fracos. As resinas de troca catiônica de ácidos fortes podem trocar íons em uma ampla faixa de pH e reagem mais rapidamente, por isso são mais usadas. Em contrapartida, são mais difíceis de serem regeneradas. As resinas de troca catiônica são regeneradas com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico (DIAION 1:2008).

As resinas de troca aniônica podem trocar ânions como Cl^- e SO_2^- e são classificadas em bases fortes e bases fracas, cujas diferenças são similares às dos ácidos fortes e ácidos fracos. São, geralmente, fornecidas com Cl^- contra-íons e úmidas para evitar sua deterioração durante armazenamento. O Cl^- pode ser substituído por OH^- pela reação:



Como se trata de uma reação reversível, necessita-se de excesso de NaOH para regeneração eficiente. A Figura 11, página 26, mostra curvas de regeneração para diferentes

agentes regenerantes, apresentando o percentual de remoção de cloreto em função da quantidade de regenerante por litro de resina (DIAION 1:2008).

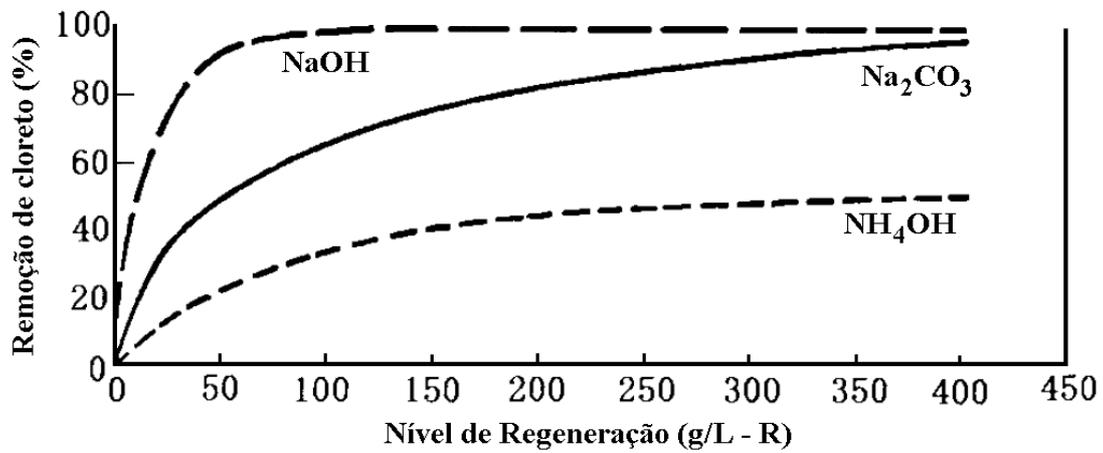


Figura 11: Nível de regeneração e taxa de regeneração de resinas de troca aniônica de bases fortes exauridas com NaCl, 500 mg CaCO₃/L (DIAION 1:2008).

A Figura 12 ilustra um processo de substituição da água por etanol nas resinas, apresentando o percentual de substituição em função da quantidade de etanol por litro de resina (DIAION 1:2008). Esse procedimento é fundamental na produção de biodiesel, uma vez que a eficiência de reação é consideravelmente afetada pela presença de água.

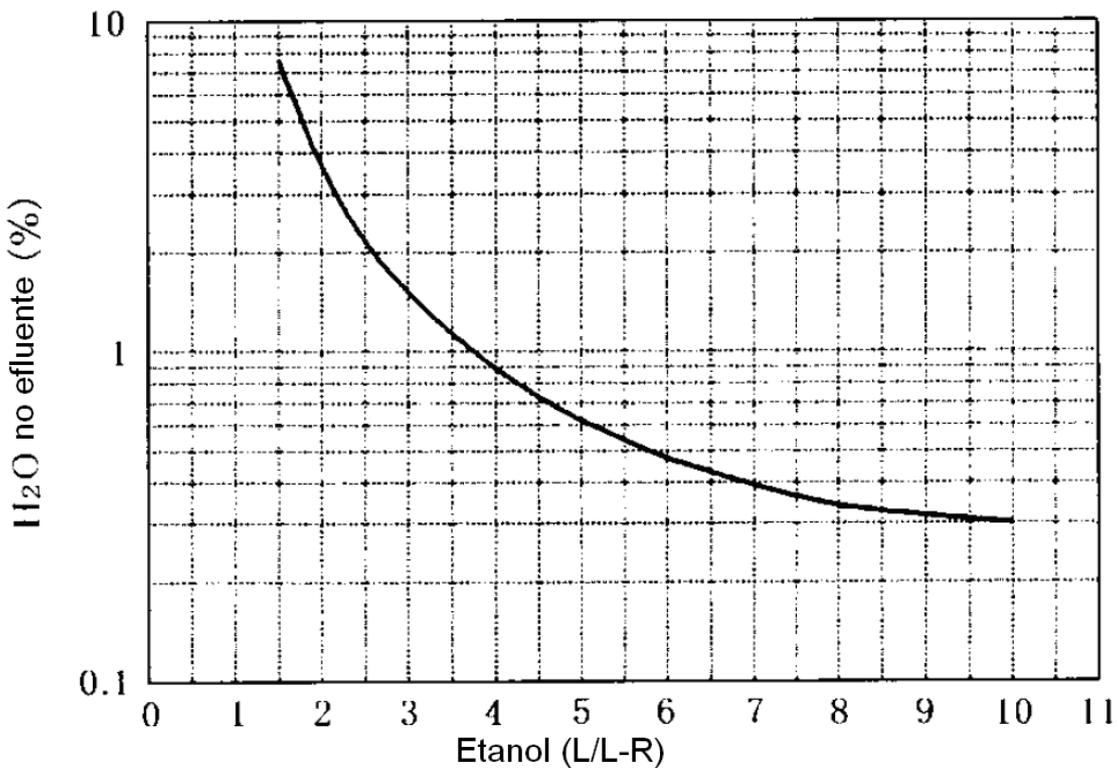


Figura 12: Substituição da água em resinas de troca iônica por etanol (DIAION 1:2008).

Além dos microporos, é possível produzir resinas contendo também macroporos, chamadas de resinas porosas. A presença de macroporos eleva a superfície de contato, tornando as resinas porosas ideais para utilização como catalisadores (DIAION 1:2008).

Resinas de troca iônica porosas e com resistência térmica elevada têm sido amplamente utilizadas como catalisadores. Como vantagens, citam-se: facilidade de separação dos produtos e fácil utilização em processos contínuos. Em contrapartida, citam-se como desvantagens: a resistência térmica inferior a dos catalisadores inorgânicos e reações mais lentas devido às etapas de difusão dos reagentes e dos produtos pelos microporos da resina. Com relação à resistência térmica, em geral, resinas de troca catiônica podem ser usadas até 100~120 °C e resinas de troca aniônica até 40~60 °C (DIAION 2:2008).

Resinas porosas, com baixa densidade de ligações cruzadas, são utilizadas para reações de esterificação por possuírem boa resistência térmica e microporos maiores. No entanto, possuem menor estabilidade à oxidação e menor quantidade de sítios ativos (DIAION 2:2008).

Do ponto de vista econômico, a utilização de resinas de troca iônica tem grande potencial na substituição dos catalisadores convencionais, pois, podem ser facilmente recuperadas e reutilizadas, poupando etapas de purificação dos produtos. A resina de troca iônica pode ter caráter alcalino (troca aniônica) ou ácido (troca catiônica), sendo que nesse último caso, como já visto, servirá tanto para a reação de transesterificação quanto para a reação de esterificação.

Resinas de troca catiônica de ácidos fortes têm sido utilizadas como catalisadores sólidos em diversas áreas: esterificação de olefinas com alcoóis, como na fabricação de metil-terc-butil éter (MTBE); desidratação de alcoóis, gerando olefinas e éteres; alquilação de fenóis; reações de condensação, como na produção de bisfenol-A a partir de fenol e acetona; hidratação de olefinas, formando alcoóis; purificação do fenol após a decomposição do hidroperóxido de cumeno em fenol e acetona; hidrólise de ésteres; e outras reações (Harmer, M. A.; Sun, Q.: 2001).

Em geral, na produção do biodiesel, a capacidade catalítica de resinas orgânicas é fortemente influenciada pelas suas características de dilatação, uma vez que essas características controlam o acesso dos reagentes, através do substrato, aos sítios ácidos da resina. Uma vez dilatados, os poros da resina se tornam macroporos, facilitando a penetração das longas moléculas de óleo. As reações catalisadas por resina de troca iônica devem ser conduzidas abaixo de 140 °C, temperatura acima da qual as resinas são instáveis (Loter, E. *et al*: 2005).

Estudos de produção de biodiesel catalisada por resinas de troca iônica se dividem em duas frentes: utilização de resina aniônica na transesterificação de óleos com baixa acidez e utilização de resina catiônica para esterificação de óleos com elevada acidez como etapa preliminar à transesterificação. A Tabela 03 apresenta algumas resinas testadas na produção de biodiesel e a Tabela 04 apresenta os respectivos parâmetros e rendimento das reações.

Tabela 03: Resinas de troca iônica avaliadas como catalisadores na produção de biodiesel.

N°	Referência	Resina		
		Nome	Fabricante	Natureza
01	Shibasaki-Kitakawa <i>et al</i> : 2007	Diaion PA306s	Mitsubishi	Aniônica
02	Soldi, R. A. <i>et al</i> : 2009	Amberlyst 15	Rohm and Haas	Catiônica
03	Marchetti, J. M.; Errazu, A. F.: 2009	Dowex monosphere 550A	Dow	Aniônica
04	Bianchi, C. L. <i>et al</i> : 2009	Amebelyst 15d	Dow	Catiônica
05	Bianchi, C. L. <i>et al</i> : 2009	Amebelyst 36d	Dow	Catiônica
06	Bianchi, C. L. <i>et al</i> : 2009	Amebelyst 39w	Dow	Catiônica
07	Bianchi, C. L. <i>et al</i> : 2009	Amebelyst 46w	Dow	Catiônica
08	Bianchi, C. L. <i>et al</i> : 2009	Amebelyst 70w	Dow	Catiônica

Tabela 04: Parâmetros de reação e rendimento obtidos nos trabalhos citados na Tabela 03.

N°	Álcool		Óleo/gordura	Tempo de reação (h)	Temp. (°C)	Rendimento (% m/m)
	Tipo	RM ⁽¹⁾				
01	Etanol	10:1	Trioleína	1	50	100
02	Etanol	100:1	Soja	18	64	0
	Metanol	100:1	Soja	18	64	13
03	Etanol	6,1:1	Girassol + ácido oleico	200	55	90
04	Metanol	4:1	Gordura animal	6	63	>90 ⁽²⁾
05	Metanol	4:1	Gordura animal	6	63	>90 ⁽²⁾
06	Metanol	4:1	Gordura animal	6	63	>90 ⁽²⁾
07	Metanol	4:1	Gordura animal	6	63	>90 ⁽²⁾
08	Metanol	4:1	Gordura animal	6	63	>90 ⁽²⁾

(1) Razão molar álcool:óleo.

(2) Mediu-se apenas a conversão de ácidos graxos livres (esterificação).

No trabalho desenvolvido por Shibasaki-Kitakawa *et al* (2007) são testadas várias resinas da Mitsubishi Chemical, alcançando rendimentos elevados com resinas de troca aniônica, porém, conversão desprezível com uma resina de troca catiônica do mesmo fabricante. De acordo com o autor, para a resina de troca catiônica (S(H⁺)), a reação acontece depois que o triacilglicerol (T) é adsorvido na resina:

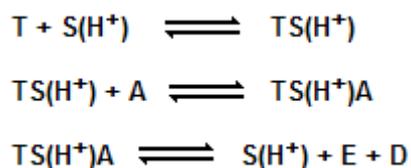


Figura 13: Etapas de reação na resina catiônica.

onde A é o álcool, E é o éster de ácido graxo (biodiesel) e D diacilglicerol. O diacilglicerol formado reage da mesma forma, formando um monoacilglicerol, que por sua vez, forma um glicerol pelo mesmo mecanismo. Para a resina de troca aniônica (S(OH⁻)), a adsorção acontece com as moléculas de álcool:

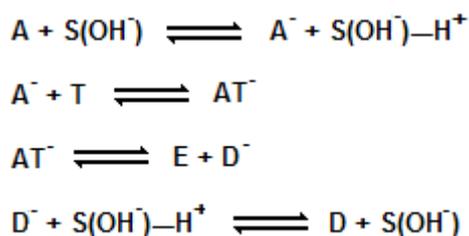


Figura 14: Etapas de reação na resina aniônica.

O autor conclui que o fato da resina de troca aniônica apresentar melhores rendimentos de conversão está relacionado à maior adsorção do álcool pela resina de troca aniônica do que de triacilglicerol pela resina de troca catiônica. Além disso, o autor conclui que poros maiores, menores densidades de ligações cruzadas e menores tamanhos de partícula são características da resina que levam às maiores conversões. A resina de troca aniônica Diaion PA306S que obteve o melhor resultado é uma resina porosa, 3% de ligações cruzadas e tamanho de partícula de 0,15-0,25 mm (Shibasaki-Kitakawa *et al*: 2007). Apesar do elevado rendimento, a utilização dessa resina limita-se ao uso de óleo com baixa acidez.

Mesmo em condições reacionais elevadas de razão molar óleo:álcool e tempo de reação, rendimentos satisfatórios não foram alcançados com a resina Amberlyst 15 (resina macroreticular sulfonada com substrato de estireno-divinilbenzeno, 12% de ligações cruzadas, contendo 3,7 mmol de grupos sulfônicos por grama e tamanho de partícula de 0,6-0,85 mm) (Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Ramos, L. P.; César-Oliveira, M. A. F.: 2009). Rendimentos consideráveis foram alcançados na produção de biodiesel em óleos com até 20% de ácidos graxos livres utilizando-se a resina de troca catiônica Dowex monosphere 550A, da Dow, porém, em tempos elevados de reação, inviabilizando economicamente o processo (Marchetti, J. M.; Errazu, A. F.: 2009).

Quando a finalidade da resina é apenas um pré-tratamento do óleo conduzido pela reação de esterificação, na qual os ácidos graxos livres são convertidos a biodiesel, as resinas Amberlysts 15d, 36d, 39w, 46w e 70w (resinas de troca catiônica macroporosas com $-\text{SO}_3\text{H}$ como sítio ativo, um ácido forte de Brønsted) apresentaram resultados satisfatórios em condições reacionais moderadas. A Amberlyst 40w, diferentemente das demais, apresentou resultado inferior a 90% devida às baixas capacidade de troca, 2,2 meq H^+ /g, e área superficial, 33 m^2/g . Contraditoriamente, a resina Amberlyst 46w apresentou bom resultado, apesar da capacidade de troca mais baixa, 0,43 meq H^+ /g. Acredita-se que esse rendimento tenha sido devido ao formato inovador da resina (*egg-shell*) no qual os sítios ativos se localizam apenas na sua superfície, eliminando a etapa da difusão das moléculas de reagente pelo substrato (Bianchi, C. L.; Boffito, D. C.; Pirola, C.; Ragaini, V.: 2009).

Em geral, as resinas de troca catiônica disponíveis comercialmente utilizadas como catalisadores na esterificação são compostas por copolímeros de divinilbenzeno e estireno, com grupos de ácido sulfônico enxertados no benzeno como sítio ativo, cuja atividade catalítica esta fortemente ligada à propriedade de dilatação, uma vez que essa propriedade controla o acesso dos reagentes aos sítios ativos (Feng, Y.; He, B.; Cai, Y.; Li, J.; Liu, M.; Yan, F.; Liang, X.: 2010).

Alternativamente, há trabalhos focados no desenvolvimento de resinas de troca catiônica voltadas para a produção do biodiesel. Testes com resinas de compostos de poliestireno sulfonados, com grau de sulfonação de 5,0 - 6,2 mmol SO_3/g , desenvolvidas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, obtiveram conversões superiores a 90% de óleo de soja em ésteres metílicos a 64 °C, razão molar 100:1 metanol:óleo e 18 horas de reação. Segundo o autor, a quantidade elevada de álcool é importante por promover uma maior dilatação da resina, facilitando o acesso aos sítios ativos (Soldi, R. A. *et al*: 2009).

Conversão de 96,7% foi obtida em pesquisa desenvolvida pelo *College of Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology* na China, utilizando-se uma resina macroporosa de troca catiônica D002, desenvolvida pela *Chemical Factory of Tianjin University*, China, com densidade de ligações cruzadas de 32%, diâmetro de partícula de 0,05 mm e capacidade de troca iônica superior a 4,0 mmol/g. Para alcançar essa conversão, utilizou-se a razão molar de 9:1 de metanol para óleo de canola contendo 48,8% em massa de ácidos graxos livres, a 60 °C, por 4 horas (Liu, Y.; Wang, L.: 2009).

3.9. Reatores

Hoje, a maior parte da produção do biodiesel é realizada em batelada. As plantas de biodiesel usam reatores com capacidade de produção entre 500 a 10.000 toneladas por ano. Esses valores poderiam ser superiores se a tecnologia de produção contínua fosse aplicada. Embora plantas de produção contínua possuam custos de produção inferiores por unidade de produto, plantas em batelada são mais baratas de se construir e mais facilmente adaptadas para mudanças de condições de processo e de matérias primas. Essa flexibilidade é particularmente importante no caso do biodiesel devida à grande variedade de matérias primas (Helwani, Z. *et al*: 2009).

Dois modelos ideais de reatores contínuos comumente utilizados são o Reator Tanque Agitado Contínuo (CSTR) e o Reator Tubular (PFR). O CSTR normalmente é operado em regime estacionário e de forma a se obter uma boa mistura, não possuindo variações nas concentrações em seu interior, temperatura ou velocidade de reação através do tanque. O PFR opera em regime estacionário, como o CSTR. Considera-se o escoamento altamente turbulento e não existe variação radial na concentração (Fogler, S. H.: 2002). Para reações multifases, como a transesterificação catalítica heterogênea, utiliza-se reatores apropriados para facilitar o contato entre as fases fluidas e o catalisador, como reatores de leito fluidizado e de leito fixo (Helwani, Z. *et al*: 2009). Reatores tipo tanque para reações líquidas catalisadas por sólidos são encontrados muito menos frequentemente do que reatores tubulares, devido às dificuldades na separação de fases e na agitação de uma fase fluida na presença de partículas sólidas (Fogler, S. H.: 2002).

As variáveis-chaves que determinam o grau de conversão e a seletividade de uma reação em um reator são temperatura, pressão, tempo de reação, ou tempo de residência em um reator contínuo, e o grau de mistura (Helwani, Z. *et al*: 2009). As reações de transesterificação para produção de biodiesel requerem elevado grau de mistura, uma vez que os reagentes são líquidos imiscíveis. Com a utilização de catalisadores sólidos, entretanto, a agitação por meio de impelidores não é a melhor escolha, uma vez que ela pode danificar os catalisadores. Para reatores em batelada e CSTRs, o grau de mistura está, quase sempre, diretamente relacionado à rotação de um impelidor. Para PFRs, o grau de mistura é determinado pelo design do reator (misturadores estáticos, como chicanas e aletas) e pelo regime do escoamento (turbulento ou laminar) (Helwani, Z. *et al*: 2009).

Geralmente, plantas de produção de biodiesel de pequeno porte utilizam reatores em batelada. As indústrias com maiores capacidades utilizam processos de fluxo contínuo, com reatores CSTR. Em alguns casos, a reação é dividida em duas etapas, nas quais cerca de 80% do álcool e catalisador são adicionadas em um primeiro reator. Antes de seguir para o segundo reator, o glicerol é separado do biodiesel e adicionam-se os 20 % restantes de álcool e

catalisador. Essa divisão da reação proporciona uma reação completa, além de empregar menos álcool que os processos em uma única etapa (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Estudos têm sido feitos no desenvolvimento de novos reatores com focos diferenciados na eficiência de mistura, no tempo de residência e no processo contínuo. Reatores tipo PFR, reatores de fluxo oscilatório, coluna de destilação reativa e combinações de CSTRs e PFRs vêm sendo investigados para a produção de biodiesel (Helwani, Z. *et al*: 2009).

3.9.1. Propostas de Reatores para a Produção de Biodiesel

Existem trabalhos que estudam a substituição do processo convencional de aquecimento e agitação mecânica vigorosa por tecnologias como o ultrassom, que possui vantagens como a redução do tempo de reação, o aumento de rendimento e seletividade e o favorecimento de reações que, normalmente, não ocorrem em condições normais. O efeito cavitacional do ultrassom gera turbulências que promovem a transferência de massa entre dois fluidos imiscíveis, aumentando a taxa de reação. Trabalhos mostram que a utilização do ultrassom fornece energia suficiente, não sendo necessário o aquecimento do meio reacional. Em estudos na produção de biodiesel catalisada por ácido sulfúrico assistida por ultrassom, a produção de biodiesel a partir de ácidos graxos livres obtidos de óleos de fritura chegou a conversões de 98,2%, em razão molar de 8:1 de metanol para ácido graxo livre, 3,2% de catalisador, 45 minutos de reação e temperatura ambiente (Costa, E.; Lima, L. P.; Matos, L. J. B. L.; Fernandes, F. A. N.: 2009).

Radiação de microondas também vem sendo utilizada na extração e produção de biodiesel (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Um grupo de pesquisa da Universidade Federal do Mato Grosso possui trabalhos de desenvolvimento de um reator para produção de biodiesel etílico via catálise ácida utilizando radiação de microondas (2,45 GHz) como fonte indutora do processo (Dall'Oglio, E. L.; Zulke, A. A.; Campos, D. C.; Zaramello, L.; Vasconcelos, L. G.; Júnior, P. T. S.; Oliveira, C. O.; Kuhnen, C. A.: 2009). Microondas (2,45 GHz) também foram utilizadas no estudo de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel. Utilizou-se um reator monomodo, com banho termostático, condensador e agitador mecânico. Com 30 minutos de reação e razão molar de metanol para óleo de girassol de 12:1, conversões superiores a 98% foram obtidas com catalisadores alcalinos K_2CO_3/Al_2O_3 , KOH/Al_2O_3 e CaO (Oliveira, P. T.; Sales, B. F. F.; Dall'Oglio, E. L.; Júnior, P. T. S.; Oliveira, P. C.; Rodrigues, V.; Parizotto, C. A.: 2009).

Reatores de fluxo oscilatório vêm sendo desenvolvidos objetivando reações que necessitam alto grau de mistura e elevado tempo de residência. Nesses reatores, um fluxo

positivo, contínuo e pulsante passa por um PFR contendo chicanas que geram vórtices no meio reacional, promovendo a mistura dos reagentes. Diferentemente do PFR convencional onde a velocidade do fluxo líquido determina a turbulência do fluxo e, por sua vez, o grau de mistura, no reator de fluxo oscilatório o grau de agitação é determinado pela frequência de oscilação (frequência do pulso), ficando a velocidade líquida do fluxo responsável somente pelo tempo de residência dos reagentes no reator. Tem-se conhecimento de bons resultados na produção de biodiesel somente em pequenas escalas (Zheng, M.; Skelton, R. L.; Mackley, M. R.: 2007).

Um reator específico para a catálise heterogênea que está sendo estudado em nível acadêmico é o reator de coluna empacotada - *packed bed reactor*. Alguns trabalhos em escala de bancada utilizaram resina de troca iônica como leito catalítico, obtendo-se bons resultados com algumas resinas específicas e resultados ruins com a grande maioria das resinas comerciais (Shibasaki-Kitakawa, N. *et al*: 2007) (Liu, Y.; Wang, L.: 2009). Acredita-se que a baixa vazão dos reagentes através da coluna para atingir o tempo de residência necessário (ausência de turbulência) conjuntamente com a ausência de agitação do meio reacional contribua negativamente no rendimento da reação. Além disso, a ausência de agitação pode causar a separação de fases dos produtos (biodiesel e glicerol) ainda dentro do reator.

3.10. Caracterização do Biodiesel

A grande variedade de matérias-primas e as diferentes rotas de produção disponíveis podem influenciar consideravelmente na qualidade do biodiesel. Por isso, a caracterização torna-se um assunto especialmente importante e necessário. A elaboração de uma especificação do biodiesel envolve aspectos como a manutenção da integridade do motor, estabilidade no armazenamento e a simplicidade da análise. As especificações do produto variam para países e regiões, sendo a norma européia (EN 14214), a americana (ASTM D6751) e a brasileira (Resolução ANP N°7: 2008) as mais conhecidas no Brasil.

3.10.1. Especificação Brasileira do Biodiesel

As especificações técnicas do biodiesel brasileiro, somente como biodiesel puro (B100), são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP – em sua Resolução ANP n° 7/2008. Nessa especificação constam vinte e duas características do biodiesel, relacionadas na Tabela 05, página 34, das quais dezenove possuem limites de aceitação e as outras três seus valores devem ser apenas registrados. Misturas BX – X %v/v de biodiesel e (1-X) %v/v de diesel mineral – são regulamentadas pela resolução do diesel em vigor. A seguir, listam-se as características e seus significados.

Tabela 05: Especificação brasileira do B100 (Resolução ANP N°7: 2008).

Característica	Unidade	Limite	Método		
			NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148	1298	3675
			14065	4052	12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água	mg/kg	≤500	-	6304	12937
Contaminação total	mg/kg	≤24	-	-	12662
Ponto de fulgor	°C	≥100	14598	93	3679
Teor de éster	% m/m	≥96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono	% m/m	≤0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas	% m/m	≤0,020	6294	874	3987
Enxofre total	mg/kg	≤50	-	5453	20846
					20884
Sódio + Potássio	mg/kg	≤5	15554	-	14108
			15555		14109
			15553		14538
			15556		
Cálcio + Magnésio	mg/kg	≤5	15553	-	14538
			15556		
Fósforo	mg/kg	≤10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	-	≤1	14359	130	2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	≤19	14747	6371	116
Índice de acidez	mg KOH/g	≤0,50	14448	664	14104
Glicerol livre	% m/m	≤0,02	15341	6584	14105
					14106
Glicerol total	% m/m	≤0,25	15344	6584	14105
Mono, di, triacilglicerol	% m/m	Anotar	15343	6584	14105
			15344		
Metanol ou Etanol	% m/m	≤0,20	15343	-	14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	≥6	-	-	14112

Massa específica a 20°C: razão entre a massa e o volume do biodiesel. Isoladamente, não tem significado como indicação da qualidade do produto. Porém, quando associada a outras características, pode dar uma indicação da composição química do produto (Biodiesel Guidelines: 2009). Seu valor deve estar entre 850 kg/m³ e 900 kg/m³.

Viscosidade cinemática a 40°C: medida de resistência ao fluxo. É um parâmetro importante para sistemas de alimentação e de injeção dos veículos. É uma medida indireta da degradação, térmica e oxidativa, e polimerização do biodiesel. Viscosidades elevadas dificultam a aspiração de combustível no tanque e sua nebulização nas câmaras de combustão. (Rezende, D. B.; Ávila, R. N. A.: 2008). A faixa de viscosidade cinemática especificada pela ANP para o biodiesel é de 3,0 cSt a 6,0 cSt.

Teor de água: percentual em massa de água no biodiesel. Elevados teores de água podem provocar corrosão e desenvolvimento de microorganismos que acarretam problemas em componentes como filtros (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 500 mg/kg.

Contaminação total: é obtida através de filtração em membrana. Deve ser controlada para prevenção da saturação de filtros. O limite máximo permitido é de 24 mg/kg.

Ponto de fulgor: a temperatura que a amostra deve atingir para que uma chama, passada sobre sua superfície, incendeie os vapores formados (Runge, P. R. F.; Duarte, G. N.: 1989). É um parâmetro ligado à segurança, importante para o manuseio, o transporte e o armazenamento do combustível. Porém, indiretamente, fornece uma indicação qualitativa da presença de álcool no biodiesel (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite mínimo permitido é de 100 °C.

Teor de éster: percentual em massa de éster na amostra. O teor mínimo especificado é de 96,5% m/m.

Resíduo de carbono: indica a tendência do combustível a formar depósito de carbono em motores, reduzindo sua vida útil (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 0,050% m/m.

Cinzas sulfatadas: são resíduos sulfatados oriundos de uma quantidade de óleo calcinado sob ação de ácido sulfúrico. É um ensaio quantitativo expresso por porcentagem em massa, cujo resíduo final é uma mistura de óxidos metálicos e sulfatos (Química e Derivados: 2009). Seu controle objetiva a prevenção de desgaste de componentes do veículo, entupimento de filtro e depósito. O limite máximo permitido é de 0,020% m/m.

Enxofre total: a determinação do teor de enxofre em combustíveis é importante em virtude da natureza corrosiva de seus produtos de combustão (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 50 mg/kg.

Sódio + Potássio: podem estar presentes como sólidos abrasivos ou sabões metálicos solúveis. Seu controle visa à prevenção de desgaste de componentes, entupimento de filtro e depósitos. São oriundos dos catalisadores utilizados no processo de produção do biodiesel (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 5 mg/kg.

Cálcio + Magnésio: as conseqüências são semelhantes às do teor de Sódio + Potássio. São oriundos da água de lavagem no processo de produção do biodiesel (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 5 mg/kg.

Fósforo: proveniente da matéria-prima e eventualmente de processos de neutralização do biodiesel com ácido fosfórico. Causa danos em catalisadores e depósitos (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 10 mg/kg.

Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C: classifica o grau de corrosão do produto através da comparação de padrões ASTM com a corrosão sofrida por uma lâmina de cobre (Runge, P. R. F.; Duarte, G. N.: 1989). Parâmetro importante para utilização em veículo e armazenamento.

Número de cetano: mede a qualidade de ignição do combustível. Combustíveis com baixo número de cetano causam dificuldade de partida, mau funcionamento, ruído e emissão de fumaça opaca (Biodiesel Guidelines: 2009). O valor do número de cetano para o biodiesel não possui especificação, devendo apenas ser registrado.

Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP): método mais utilizado para avaliação do comportamento a baixas temperaturas. A amostra é colocada em um recipiente de vidro com resfriamento controlado e aspirado por um tubo sob vácuo, passando através de um filtro de padrão. A maior temperatura na qual a amostra demora mais que 60s para fluir pelo filtro ou não retorna ao tubo de ensaio indica o ponto de entupimento (Rezende, D. B.; Ávila, R. N. A.: 2008). As regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia possuem limite máximo de 19 °C. Para as demais regiões o valor deve ser anotado.

Índice de acidez: medida da acidez do biodiesel. A acidez do combustível tem origem no processo de produção do biodiesel ou na sua oxidação. Sua presença pode causar corrosão em componentes do veículo (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 0,50 mg KOH/g.

Glicerol livre: produto da transesterificação remanescente no biodiesel. Podem causar depósito e entupimento do sistema (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 0,02% m/m.

Glicerol total: glicerol livre mais óleo não reagido ou parcialmente reagido. Podem causar depósito e entupimento do sistema (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite máximo permitido é de 0,25% m/m.

Mono, di, triacilglicerol: produtos intermediários da reação de transesterificação. Podem causar entupimento de filtro, especialmente em baixas temperaturas, e depósitos (Biodiesel Guidelines: 2009). Pequenas concentrações de produtos intermediários são capazes de elevar o ponto de névoa, temperatura na qual se inicia a cristalização (Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: 2005). Seus valores devem ser registrados.

Metanol ou Etanol: o teor de álcool remanescente do processo de produção do biodiesel pode causar abaixamento do ponto de fulgor, diminuição da lubricidade, corrosão de injetores e degradação de materiais (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite mínimo permitido é de 0,20% m/m.

Índice de iodo: indica o número de insaturações da amostra. O número de insaturações está relacionado à estabilidade à oxidação do biodiesel. Quando maior o índice de iodo, menor a estabilidade à oxidação (Biodiesel Guidelines: 2009). Não há especificação para essa propriedade, bastando seu registro.

Estabilidade à oxidação a 110°C: o biodiesel se oxida muito mais facilmente do que o diesel mineral, produzindo compostos que podem causar danos ao veículo, como formação de depósitos, entupimento de filtro, degradação de elastômeros e corrosão de metais (Biodiesel Guidelines: 2009). O limite mínimo permitido é de 6 horas.

3.10.2. Outros Ensaios

- Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A região de maior utilidade na química orgânica está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , chamada de região do infravermelho médio. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção de informações sobre a estrutura da amostra (Silverstein, R. M.; Webster, F. X.: 2000).

Não é possível a utilização de FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) para a identificação dos intermediários diacilglicerol e monoacilglicerol. No entanto, pode-se identificar a presença de glicerol, triacilgliceróis, ácidos graxos livres e ésteres alquílicos em um espectro. Trabalhos visando análise quantitativa de ácidos graxos livres em óleo (Verleyen, T.; Verhe, R.; Cano, A.; Huyghebaert, A.; De Greyt, W.: 2001) e triacilgliceróis em biodiesel (Siatis, N.G.; Kimbaris, A. C.; Pappas, C. S.; Tarantilis, P. A.; Polissiou, M. G.: 2006) foram desenvolvidos. A Tabela 06 a seguir apresenta faixas de frequência de absorção utilizadas na identificação de biodiesel metílico em misturas com triacilgliceróis.

Tabela 06: Frequência de absorção características na região (1500-1060 cm^{-1}) utilizada na identificação biodiesel metílico em misturas com triacilgliceróis (Siatis, N.G. et. al.: 2006).

Posição da banda (cm^{-1})	Característica	Triacilglicerol	Biodiesel metílico
1445	deformação angular assimétrica CH_3^-		X
1238-1248	deformação O-H-	X	X
1200	estiramento O-CH_3^-		X
1170	estiramento simétrico C-O-C estiramento C-C	X	X
1100	def. angular assimétrica $\text{O-CH}_2\text{-C}$ def. angular assimétrica $\text{-CH}_2\text{-OH}$	X	

O pico atribuído à vibração C- $\text{CH}_2\text{-O}$ (1100 cm^{-1}) é reduzido nos ésteres alquílicos, porém, presente no espectro do óleo. A região entre 1300 cm^{-1} a 1060 cm^{-1} inclui bandas de absorção relacionadas diretamente à presença ésteres, diferenciando ésteres alquílicos e gliceróis principalmente através das absorções devidas a vibrações C-O, cujo pico mais característico é o O-CH_3 (1200 cm^{-1}), relativo ao grupo metílico adicionado durante a transesterificação. Além das regiões utilizadas para determinações quantitativas, há um pico característico em 1445 cm^{-1} indicando, qualitativamente, a presença do grupo CH_3 (Siatis, N.G. et. al.: 2006). Nos espectros de ésteres etílicos, essas frequências podem apresentar alguma modificação, sobretudo aquelas relacionadas ao grupo CH_3 . FT-IR também tem sido utilizado na análise quantitativa de ácidos graxos livres em gorduras e óleos. Essa quantificação é feita através da medida da banda de absorção na frequência 1711 cm^{-1} (Verleyen, T. et. al: 2001).

- Análise Termogravimétrica como monitoramento da reação de transesterificação

As curvas TG e DTG medem a quantidade e a taxa de perda de massa no material como função do aumento da temperatura ou como uma função do tempo em atmosferas controladas. O método pode ser usado para caracterizar materiais que exibem perda de massa e para detectar possíveis mudanças de fase devido à decomposição, oxidação ou

desidratação. Estas informações auxiliam a identificar a perda percentual de massa correlacionando com a composição química, processos ou desempenho (Ávila, R. N. A.: 2009).

Para uma amostra pura de biodiesel, a perda de massa deve acontecer em uma única faixa de temperatura. A derivada da curva da perda de massa em função da temperatura apresenta uma perspectiva interessante, onde cada pico representa um determinado composto. Por exemplo, uma amostra contendo ésteres alquílicos e óleo vegetal possui dois picos de perda de massa, um centrado próximo de 200 °C e outro próximo de 400 °C. Por possuir cadeia menor que o óleo, o biodiesel é mais volátil. Logo, o pico a 200 °C refere-se ao biodiesel, enquanto que o pico a 400 °C refere-se ao óleo.

4. Metodologia Experimental

Nesta seção, são descritas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento experimental deste trabalho com foco na produção do biodiesel utilizando resinas de troca iônica. As fases do trabalho estão descritas em ordem sequencial.

4.1. Pesquisa Bibliográfica

A pesquisa bibliográfica foi conduzida durante todo o trabalho e em todas as etapas, sendo o Portal de Periódicos Capes a principal fonte de consulta de artigos técnico-científicos. Para a elaboração da Revisão Bibliográfica, foram pesquisados os artigos mais recentemente publicados sobre biodiesel, englobando os processos de produção, catálise ácida e alcalina, catálise homogênea e heterogênea, catálise com resinas de troca iônica, reatores para produção de biodiesel e outros usos diversos.

Informações relativas à produção de biodiesel no Brasil, matérias-primas utilizadas e toda informação sobre o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel foram extraídos de publicações de organizações federais e estaduais, como a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, o Ministério de Minas e Energia, o Ministério da Ciência e Tecnologia e a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior de Minas Gerais.

4.2. Projeto do Reator

Este trabalho incluiu o projeto e a construção de um reator para a produção de biodiesel, que atendesse a processos em batelada e contínuos. Os principais aspectos considerados foram: sistema de agitação; controle de temperatura por meio de banho de circulação; possibilidade de operação contínua com elevado tempo de residência; apropriado para uso com catalisador heterogêneo e, também, homogêneo; volume de 500 mL; bocal para inserção de termômetro; válvula de segurança para alívio de pressão; sistema de amostragem e; utilização de materiais compatíveis com os reagentes e os produtos.

4.3. Óleos Vegetais e Caracterização

Neste trabalho foram utilizados óleos extraídos do fruto da macaúba em duas condições: a primeira, óleos extraídos da polpa de frutos frescos, portanto com baixa acidez e;

a segunda, óleos extraídos de frutos com tempo indeterminado de coleta, portanto possuindo elevada acidez. Esses óleos foram obtidos no Laboratório da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O óleo com acidez elevada foi utilizado para a avaliação do processo de esterificação dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos com foco nos parâmetros temperatura, tempo de reação, razão molar álcool:óleo e tipo de álcool. O óleo com baixa acidez foi utilizado no estudo do processo de transesterificação dos triacilgliceróis em ésteres alquílicos com avaliação dos parâmetros tempo de reação, razão molar álcool:óleo, quantidade de resina e tipo de álcool. Os efeitos dos parâmetros de processo na conversão foram determinados através de planejamento e análise de experimentos com análise de variância utilizando o software Minitab (Minitab 14).

Com ambos os óleos, foram realizadas três análises de caracterização:

1) Teor de água determinado através de titulação volumétrica com reagente de Karl Fischer fator 5, método de Karl Fischer, em titulador automático Metrohm 702 SM Titrino (ASTM E203).

2) Índice de acidez determinado por titulação ácido-base com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L como titulante e indicador fenolftaleína, em dosador automático Metrohm 665 Dosimat (Instituto Adolfo Lutz).

3) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR), equipamento Thermo Nicolet FTIR NEXUS 470, com detector de DTGS (sulfonato de glicerina trideuterada) e divisor de feixe (*beamsplitter*) de KBr. O método utilizado foi a Refletância Total Atenuada (ATR) sobre cristal de germânio (Ge), resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans, em uma faixa de 4000 a 675 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram tratados pelo software Nicolet OMINC v.7.0, com normalização e correção da linha de base.

4) Análise termogravimétrica (TG), em um equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo TGA 2960 com faixa de trabalho do equipamento de 25 a 1000 °C. O equipamento utiliza um termopar de Platinel II, uma panela de teste em platina com capacidade de 50 μL a 100 μL e capacidade de massa de 100 mg e uma balança com resolução de 0,1 μg , com precisão menor que 0,1% e faixa de leitura de 0,1 μg a 100 mg. As curvas TG/DTG foram geradas com rampa de alta resolução de 10 °C/min de 30 °C a 600 °C, vazão de nitrogênio de 40 mL/min, em cerca de 20 mg de amostra (Ávila, R. N. A.: 2009).

4.4. Resinas de Troca Iônica

A definição das resinas de troca iônica selecionadas por este trabalho resultou do trabalho de pesquisa bibliográfica com foco na identificação de características que fossem favoráveis a produção de biodiesel por catálise ácida e alcalina. Uma vez definidas essas características, iniciou-se um trabalho de contato com os fornecedores compatibilizando as

características desejadas com a possibilidade de fornecimento gratuito das resinas para testes. Duas empresas responderam positivamente: Purolite Ion Exchange Resins – fabricante da resina catiônica CT275DR, com representação no Brasil pela empresa Kurita do Brasil Ltda; Mitsubishi Chemical Corp, fabricante das resinas aniônicas PA306S e PA408 e da resina catiônica PK208 representada pela Itochu Chemical America, Inc. Essas resinas foram gentilmente cedidas pelos fabricantes nas quantidades de 500 mL cada uma.

Ressalte-se que, as resinas CT275DR e PK208 são resinas de troca catiônica de ácidos fortes, com matriz polimérica de estireno e divinilbenzeno e grupos sulfônicos. Por terem caráter ácido, foram avaliadas na esterificação dos ácidos graxos livres. As resinas PA306S e PA208 são resinas de troca aniônica de bases fortes, com matriz polimérica de estireno e divinilbenzeno e grupos de amônia quaternária. Diferenciam-se uma da outra no grupo de troca iônica. A resina PA306S possui um grupo trimetilamônio, chamada de Tipo I, enquanto que a resina PA208, chamada de Tipo II, possui um grupo dimetiletanolamônio, portanto, menos alcalina e de mais fácil regeneração. As principais características dessas resinas, informadas pelos fabricantes, são mostradas na Tabela 07.

Tabela 07: Características das resinas catiônicas e aniônicas utilizadas neste trabalho.

Características	CT275DR	PK208	PA306S	PA408
Natureza	Catiônica	Catiônica	Aniônica	Aniônica
Tipo	Porosa	Porosa	Porosa	Porosa
Densidade de ligações-cruzadas (%)	-	4	3	4
Tamanho de partícula (mm)	0,65 - 0,90	0,40 - 0,60	0,15 - 0,45	0,40 - 1,2
Densidade aparente (g/dm ³)	1200	745	645	725
Capacidade de troca iônica (meq/m ³)	6,2 x 10 ³	1,2 x 10 ³	0,8 x 10 ³	0,9 x 10 ³
Temperatura máxima de operação (°C)	145 (H ⁺)	120 (H ⁺)	60 (OH ⁻)	40 (OH ⁻)

A resina CT275DR foi fornecida seca, com menos de 3% de umidade, condição adequada para uso. As demais resinas foram fornecidas úmidas, a fim de evitar a deterioração durante armazenamento. As aniônicas PA306S e PA408 foram fornecidas com Cl⁻ como contra-íon e a catiônica PK208 com o Na⁺. Assim, antes da utilização dessas resinas como catalisadores, deve-se proceder a remoção da água e a substituição dos contra-íons Cl⁻ e Na⁺ por OH⁻ e H⁺, respectivamente.

O procedimento experimental deste trabalho iniciou-se com a metodologia proposta por Shibasaki-Kitakawa (2007) para a substituição dos contra-íons com uma lavagem com solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol/L e secagem, seguida de avaliação por espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva. Foi utilizado um Espectrômetro Shimadzu modelo EDX 720, tubo de ródio, tensão de 15 kV e corrente de 100 µm, com faixa de aquisição 0 keV a 20 keV, tempo de exposição de 300 s e colimador de 5 mm. Foram realizadas análises semiquantitativas para avaliação da substituição dos contra-íons, comparando-se a intensidade da linha $K\alpha$ do cloro e do sódio (2,622 keV e 1,041 keV) na amostra tratada e na amostra

original (porém com a água substituída pelo etanol). Os resultados deste teste indicaram a necessidade de adaptação da metodologia por meio do aumento da concentração das soluções de substituição e número dos ciclos de lavagem. A metodologia detalhada está descrita como resultado deste trabalho.

Na sequência ao tratamento, conforme descrito, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) com o objetivo de avaliar o estado das resinas antes e depois dos tratamentos. O método padrão utilizado para essas análises foi o seguinte:

- Uso de 10 mg de amostra, aproximadamente.
- Rampa de 20 °C/min de 30 °C a 600 °C e vazão de nitrogênio de 40mL/min.
- Isoterma em 600 °C por 5 min e vazão de ar sintético de 12 0mL/min.
- Rampa de 50 °C/min de 600 °C a 790 °C.
- Isoterma em 790 °C por 1 min.

4.5. Produção do Biodiesel

Os testes que culminaram na metodologia de produção de biodiesel com catalisador heterogêneo incluíram o uso de dois reatores com características diferenciadas. Os primeiros testes foram realizados em vaso de reação com agitação magnética e chapa de aquecimento (CERAMAG Midi da IKA WORKS USA), com entrada para termômetro e presença de condensador reto com circulação de água. Neste trabalho, esse esquema de reator será referido como Reator de Mistura, sendo mostrada na Figura 15. Os resultados indicaram danos por quebra das resinas.



Figura 15: Foto do reator de mistura.

Assim, a busca por alternativa resultou na realização de testes com o uso de um equipamento rotavapor (FISATOM), cujo condensador e o balão coletor de condensado foram substituídos por um condensador reto com circulação de água. Foi utilizada uma rotação de aproximadamente 80 rpm em todos os ensaios. Esse sistema reacional será referido como Reator Rotativo, sendo apresentado na Figura 16.



Figura 16: Fotos do reator rotativo.

Para as reações, os alcoóis utilizados foram o etanol absoluto grau PA (99,3%) e o metanol grau PA (99,8%), ambos fornecidos pela indústria Fmaia. O procedimento detalhado das reações é descrito na seção 4.7.

Após as reações de produção do biodiesel, as etapas seguintes de filtração, remoção do álcool e separação de fases, foram comuns para ambos os reatores. A filtração foi conduzida em conjunto Millipore sob vácuo (compressor aspirador FANEN Modelo CAL) em papel filtro de 30 μm (Millipore AN3H). As remoções do etanol em excesso foram realizadas por destilação em equipamento rotavapor (FISATOM) sob vácuo de 400 mmHg, banho de 90 °C, com circulação de água. Por fim, as separações de fases foram realizadas em uma centrífuga Jouan B4i, a 1800 rpm por 30 minutos. Todas as pesagens foram realizadas em Sartorius BP221S, com precisão de 0,1 mg. A Figura 17 apresenta fluxograma resumido do processo de produção.

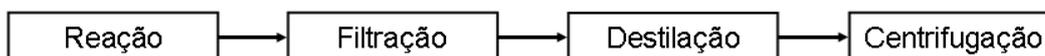


Figura 17: Etapas do processo de produção do biodiesel em batelada.

4.6. Caracterização do Biodiesel

A caracterização do biodiesel produzido neste trabalho incluiu ensaios de infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TG), cromatografia gasosa (CG) e índice de acidez.

A análise de FT-IR permite avaliação qualitativa da presença de óleo vegetal não convertido, glicerol, grupo OH⁻ (água ou álcool), ácidos graxos livres e do biodiesel propriamente dito. Os ensaios de FT-IR foram realizados na Fiat Automóveis.

A termogravimetria (TG) permitiu avaliar a pureza do produto através da determinação do percentual em massa perdido em cada faixa de temperatura. As curvas TG/DTG medem a quantidade e a taxa de perda de massa no material em função do aumento da temperatura ou do tempo em atmosferas controladas. O método utilizado foi o mesmo descrito na seção 4.3. Os ensaios foram realizados na Fiat Automóveis.

O teor de ésteres alquílicos por cromatografia gasosa (CG) é a característica fundamental na avaliação do rendimento da reação. O ensaio foi realizado em equipamento Perkin Elmer, modelo Clarus 600, segundo norma ABNT NBR15342, split 50:1, coluna Altech ECtm-wax com 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro, temperatura do injetor de 250

°C, isoterma de 200 °C e fluxo de gás de 1,5 mL/min. As determinações de teor de éster foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais.

Para a determinação do índice de acidez, utilizou-se a metodologia de titulação, conforme descrita na seção 4.3. Os ensaios foram realizados na Fiat Automóveis.

4.7. Avaliação dos Parâmetros de Reação

Os procedimentos de produção de biodiesel e avaliação dos parâmetros de reação foram divididos em duas etapas:

1ª) Esterificação do óleo de macaúba com acidez elevada, na qual avaliou-se a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos. Nessa etapa utilizaram-se resinas de troca catiônica, CT275DR e PK208, e os rendimentos foram determinados a partir das análises de acidez e teor de éster. Para avaliação qualitativa da reação, realizaram-se testes de FT-IR nos produtos das reações.

2ª) Transesterificação do óleo de macaúba com baixa acidez, na qual avaliou-se a conversão dos triacilgliceróis em ésteres alquílicos. Nessa etapa foram utilizadas resinas de troca aniônica, PA306S e PA408, e os rendimentos foram determinados a partir das análises de teor de éster.

Em todas as reações conduzidas nesse trabalho, foram utilizados cerca de 15 g de óleo de macaúba. Para o cálculo da quantidade de álcool em cada reação usou-se como referência os valores de massa molar de 46 g/mol para o etanol, 32 g/mol para o metanol e 866 g/mol para os óleos de macaúba de baixa e elevada acidez, conforme composição apresentada na Tabela 01, página 19 (Pimenta, T. V.: 2010).

Os testes de produção de biodiesel seguiram um planejamento experimental em três fatores e dois níveis, utilizando valores baseados na literatura pertinente, conforme apresentado na Tabelas 08 e 09, página 47. Na sequência, para o tratamento estatístico dos resultados e avaliações dos efeitos de cada fator e suas interações, utilizou-se regressão múltipla e metodologia de planejamento e análise de experimentos, método para investigar simultaneamente os efeitos de variáveis múltiplas (fatores) e uma variável de saída (resposta). Para todos os cálculos, considerou-se um nível de significância de 5% (Montgomery, D. C; Runger, G. C.:2008).

Tabela 08: Esterificação do óleo de macaúba de acidez elevada com 20% m/m de resina.

Ensaio	Resina	Álcool	Razão molar álcool:óleo	Tempo de reação (horas)	Temperatura (°C)
E01	CT275DR	Etanol	10	6	60
E02	CT275DR	Etanol	10	6	90
E03	CT275DR	Etanol	20	6	60
E04	CT275DR	Etanol	10	8	90
E05	CT275DR	Etanol	10	8	60
E06	CT275DR	Etanol	20	6	90
E07	CT275DR	Etanol	20	8	60
E08	CT275DR	Etanol	20	8	90

Tabela 09: Transesterificação do óleo de macaúba de baixa acidez.

Ensaio	Resina	Álcool	Razão molar álcool:óleo	Catalisador (% m/m)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)
T01	PA306S	Etanol	10	20	60	6
T02	PA306S	Etanol	20	20	60	6
T03	PA306S	Etanol	10	20	60	8
T04	PA306S	Etanol	20	20	60	8
T05	PA306S	Etanol	10	10	60	6
T06	PA306S	Etanol	20	10	60	6
T07	PA306S	Etanol	10	10	60	8
T08	PA306S	Etanol	20	10	60	8

Adicionalmente, em consequência da avaliação dos resultados, nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas reações que foram conduzidas fora do planejamento de experimentos, com condições reacionais, reagentes ou catalisadores diferentes. Nesses ensaios, foram avaliadas reações com o metanol (E10, E11 e T12), com uma segunda resina (E09 e T11) e diferentes concentrações de resina (T09 e T10).

Tabela 10: Esterificação do óleo de macaúba de acidez elevada em outras condições operacionais, com 20% m/m de resina.

Ensaio	Resina	Álcool	Razão molar álcool:óleo	Tempo de reação (horas)	Temperatura (°C)
E09	PK208	Etanol	20	8	90
E10	CT275DR	Metanol	20	8	90
E11	CT275DR	Metanol	20	8	60

Tabela 11: Transesterificação do óleo de macaúba em outras condições operacionais.

Ensaio	Resina	Álcool	Razão molar álcool:óleo	Catalisador (% m/m)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)
T09	PA306S	Etanol	20	5	60	8
T10	PA306S	Etanol	20	40	60	8
T11	PA408	Etanol	20	20	40	8
T12	PA306S	Metanol	20	20	60	8

O percentual de catalisador referido nesse trabalho corresponde à quantidade de resina em relação à massa total do conteúdo do reator: álcool, óleo e resina. Para a avaliação da esterificação do óleo com acidez elevada, fixou-se o percentual de catalisador em 20% m/m. Na avaliação da transesterificação do óleo com baixa acidez, testaram-se outros percentuais de catalisador.

As temperaturas citadas nas Tabelas 08, 09, 10 e 11 da página 47 correspondem às temperaturas do banho termostático. A temperatura real no meio de reação, correspondente à temperatura de refluxo do álcool, não foi monitorada. Sabe-se que nos casos das reações conduzidas a 90°C, as temperaturas do meio reacional eram inferiores a esse valor, uma vez que o etanol e o metanol possuem pontos de ebulição próximos a 78 °C e 56 °C, respectivamente.

Por fim, foram realizadas duas sínteses em duas etapas baseando-se nas melhores condições alcançadas nas reações das Tabelas 08 e 09, página 47. Na primeira síntese, identificada como ensaio TT (transesterificação-transesterificação), foram realizadas duas reações sequenciais de transesterificação em uma amostra de óleo de macaúba com baixa acidez. Na segunda síntese, identificada como ensaio ET (esterificação-transesterificação), realizou-se a esterificação do óleo ácido de macaúba, seguida de reação de transesterificação. Em ambos os casos, após a primeira etapa o produto foi filtrado e centrifugado, como descrito na seção 4.5, e, posteriormente, pesado. As quantidades de álcool e resina utilizadas na segunda etapa foram baseadas na massa de produto obtida ao final da primeira etapa e na massa molar do óleo de 866 g/mol. Após a segunda etapa, o produto foi tratado de forma análoga.

5. Resultados e Discussão

Os resultados estão apresentados conforme sequência de desenvolvimento.

5.1. Projeto do Reator

O reator projetado e construído neste trabalho está apresentado na Figura 18.

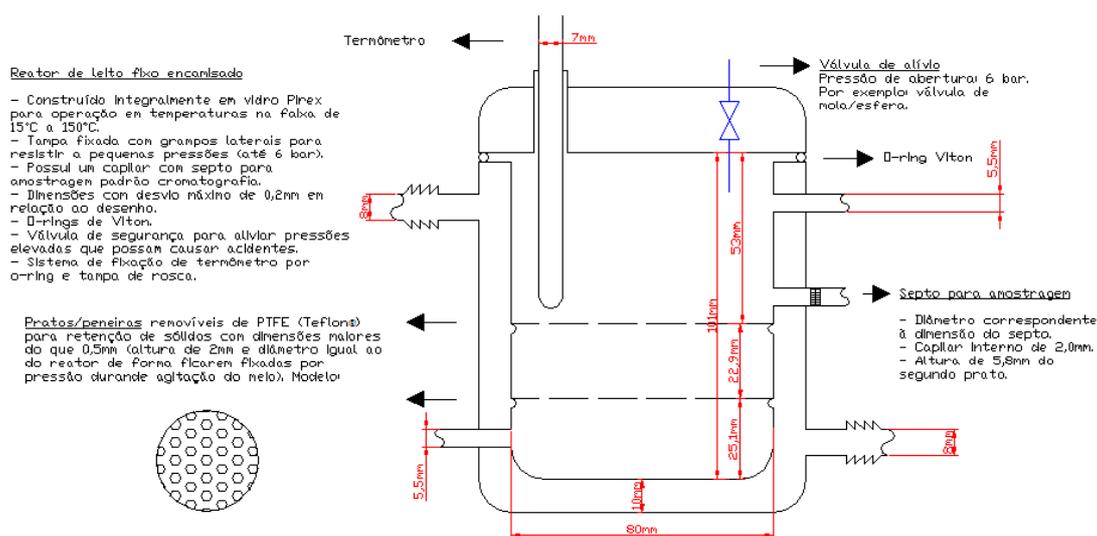


Figura 18: Desenho do reator proposto.

Destacam-se as principais características desse reator:

- Operação com catálise homogênea e catalise heterogênea por meio de inclusão de leito fixo de resina entre os pratos removíveis.
- Operação em sistema de batelada ou sistema contínuo com alimentação no sentido inferior-superior.
- Sistema de retirada de amostra através de septo por meio de seringa.
- Sistema de manutenção de temperatura utilizando fluido de recirculação pela camisa.
- Sistema fechado com válvula de segurança para alívio de pressão a partir de 6 bar.
- Bocal para adaptação de termômetro.
- Agitação na base inferior por meio de agitador magnético.
- Construção em vidro pirex e o-rings de viton.
- Peneiras removíveis em PTFE (teflon) com capacidade de retenção de sólidos com dimensões maiores que 0,5 mm.
- Volume de 500 mL.

O reator foi construído, conforme mostrado na Figura 19, e deve ser utilizado para continuidade dos estudos deste trabalho.



Figura 19: Foto do reator proposto.

5.2. Caracterização dos Óleos Vegetais

O teor de água e a acidez são características que devem ser conhecidas nas matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel. Além dessas características, os espectros de FT-IR das amostras de óleo de macaúba também foram analisados e discutidos. A Tabela 12 apresenta os valores de teor de água e índice de acidez das matérias-primas desse trabalho.

Tabela 12: Teor de água e índice de acidez das amostras de óleo de polpa de macaúba.

Característica	Unidade	Óleo de acidez elevada	Óleos de baixa acidez
Teor de água	% m/m	0,53	0,07
Índice de acidez	mg KOH/g	81,19	2,68
	% m/m de ácido oléico	40,81	1,35

Através de espectros de FT-IR, Figuras 20 e 21, página 51, verifica-se a semelhança entre os dois óleos de macaúba, exceto pelas presenças de um pico duplo na amostra com acidez elevada e um pico simples na amostra com baixa acidez. No pico duplo, os picos entre $1725-1700\text{ cm}^{-1}$ e entre $1750-1735\text{ cm}^{-1}$, correspondem, respectivamente, a ácidos carboxílicos

acíclicos e a ésteres acíclicos, enquanto o pico simples presente na amostra de baixa acidez, corresponde a ligações C=O (Silverstein, R. M.; Webster, F. X.: 2000).

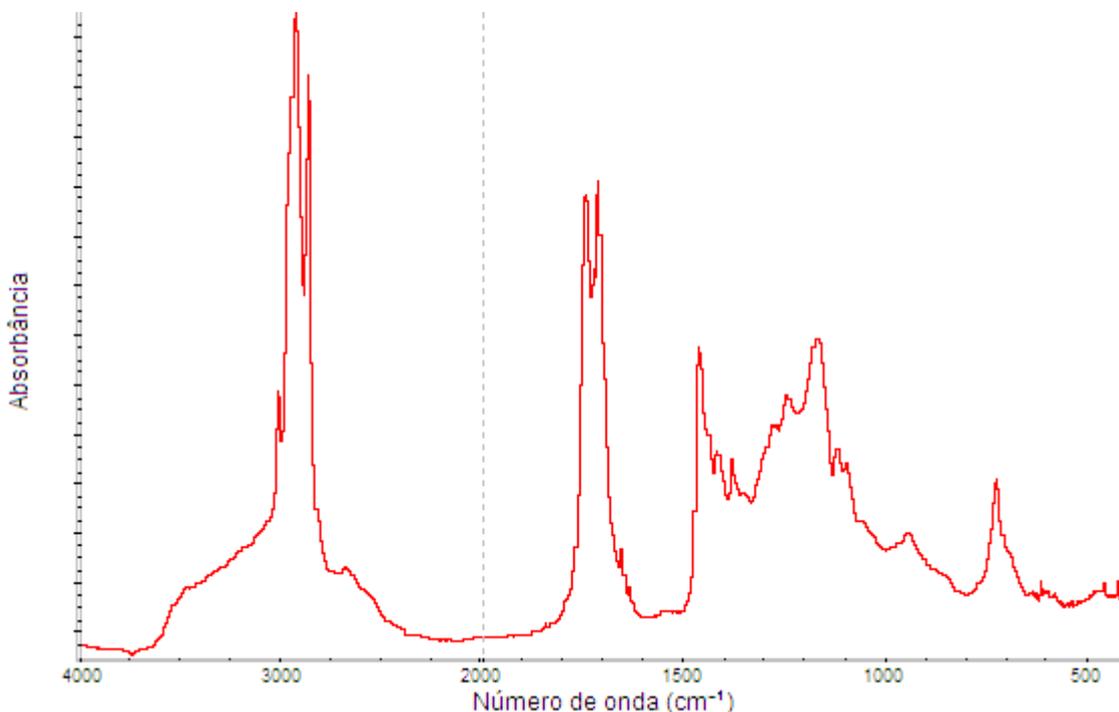


Figura 20: Espectro FT-IR do óleo de macaúba de acidez elevada.

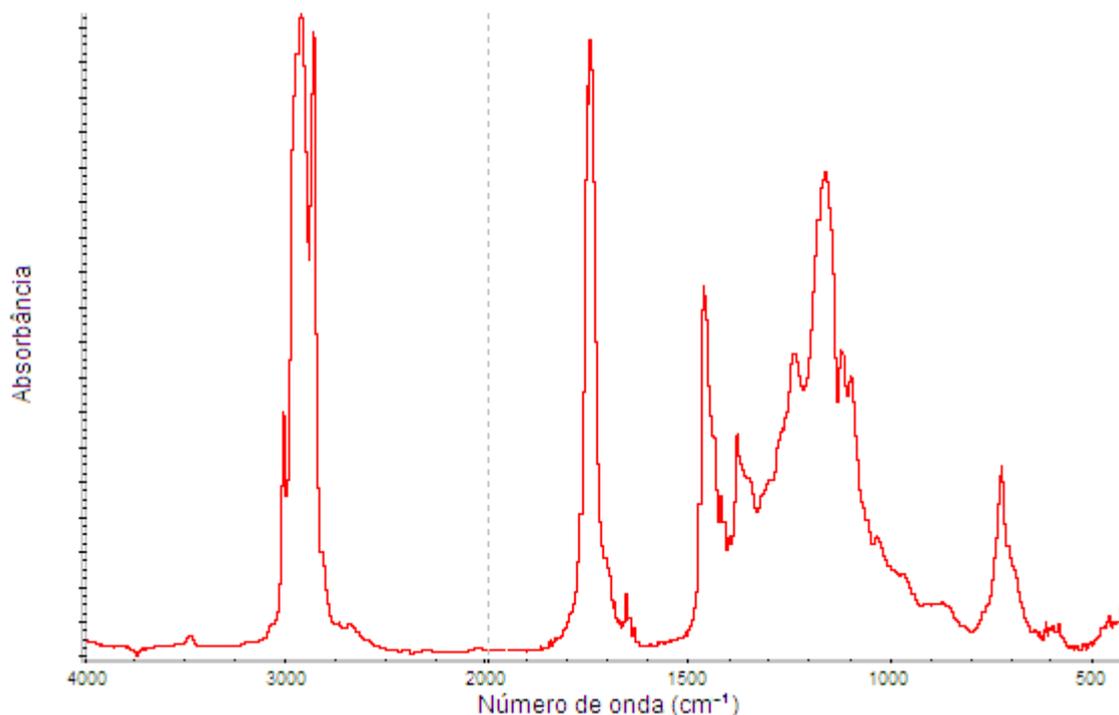


Figura 21: Espectro FT-IR do óleo de macaúba de baixa acidez.

Os resultados da análise termogravimétrica dos óleos são apresentados nas curvas de perda de massa na Figura 22, página 52. Os gráficos separados de perda de massa e da derivada da perda de massa (TG/DTG) são apresentados nas seções B.1 e B.2 do ANEXO B,

na página 82. Destacam-se, na amostra de acidez elevada, duas regiões principais de perda de massa, a primeira correspondente aos triacilgliceróis, centrada próximo a 200 °C, e a segunda, próximo a 400 °C, correspondente aos ácidos graxos livres, equivalente a 37,7% da massa total. Há uma terceira região de perda de massa acima de 400 °C equivalente a produtos de oxidação (Ávila, R. N. A.: 2009). Na amostra de baixa acidez foi observada apenas uma região de perda de massa correspondente aos triacilgliceróis.

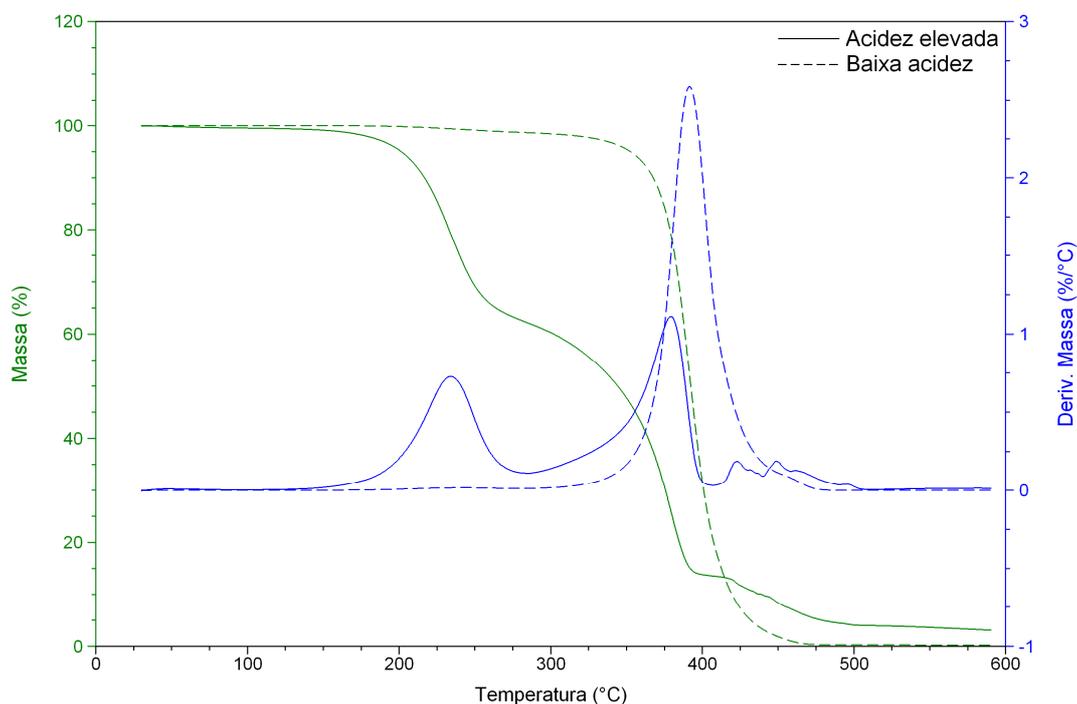


Figura 22: Curvas de perda de massa TG/DTG das amostras de óleo de macaúba.

5.3. Preparação das Resinas

A resina Purolite CT275DR foi adquirida pronta para utilização, ou seja, com H⁺ como contra-íon e com baixa umidade, portanto não necessitou de nenhum tratamento prévio. A Figura 23, página 53, apresenta uma foto da resina.



Figura 23: Resina Purolite CT275DR.

As demais resinas deste trabalho, fabricadas pela Mitsubishi, sofreram um tratamento prévio, cujo procedimento foi uma adaptação da metodologia sugerida por Shibasaki-Kitakawa (2007) para substituição dos contra-íons e remoção de umidade. A metodologia deste trabalho é descrita a seguir:

- Lavagem por duas horas em agitação magnética branda com soluções aquosas de NaOH 10 %m/v para as resinas aniônicas e H_2SO_4 1:1 para a resina catiônica (o dobro do volume de resina), seguida de filtração a vácuo em papel filtrante de 30 μm . Esse procedimento foi realizado três vezes, sempre com a renovação das soluções utilizadas.

- Lavagem com água deionizada (o dobro do volume de resina) com agitação magnética branda por trinta minutos, seguida de filtração a vácuo em papel filtrante de 30 μm . Esse procedimento foi realizado duas vezes, substituindo-se a água utilizada.

- Lavagem com etanol absoluto (o dobro do volume de resina) com agitação magnética branda por trinta minutos, seguida de filtração a vácuo em papel filtrante de 30 μm . Esse procedimento foi realizado duas vezes, substituindo-se o etanol utilizado.

- Secagem em estufa com circulação de ar a 50 °C por uma hora. Para o tratamento da resina PA408 foi utilizada a temperatura de 40 °C, temperatura máxima de operação indicada pelo fabricante.

Além de substituir os contra-íons Cl^- e Na^+ por OH^- e H^+ , respectivamente, o procedimento acima visa substituir as moléculas de água adsorvidas nas resinas por moléculas de etanol, pois a presença de água é prejudicial na produção do biodiesel. Uma alternativa interessante seria a remoção da água e manutenção da resina na forma seca (sem etanol). Essa condição asseguraria uma pesagem mais correta da resina. Porém, além da re-hidratação pela presença de umidade no ambiente, a resina poderia sofrer degradação durante o processo de secagem. Por isso, optou-se pela secagem branda e parcial. Para evitar dispersões muito elevadas no teor de etanol adsorvido, realizou-se um único tratamento em grande quantidade de resina, de forma que para todas as reações fosse utilizado um catalisador com características semelhantes. A Figura 24, página 54, apresenta fotos das

resinas antes e após o tratamento. Destaca-se que as resinas aniônicas apresentaram mudança visual de cor da coloração branca para amarela clara no processo de substituição dos contra-íons, seguido do escurecimento durante processo de eliminação da água.



Figura 24: Resinas PK208, PA306S e PA408 antes (acima) e depois (abaixo) dos tratamentos.

A eficiência da substituição dos contra-íons foi avaliada semiquantitativamente por espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva. A Tabela 13 a seguir apresenta a intensidade da linha $\text{K}\alpha$ do cloro para as amostras antes e depois do tratamento. A coluna “Cloro remanescente” indica de forma semiquantitativa a quantidade de cloro remanescente após o tratamento, baseando-se da diminuição da intensidade de energia dispersa equivalente a esse elemento.

Tabela 13: Substituição do Cl^- por OH^- nas resinas aniônicas.

Resina	Intensidade na linha $\text{K}\alpha$ do cloro antes do tratamento	Intensidade na linha $\text{K}\alpha$ do cloro após o tratamento	Cloro remanescente
PA306S	1,5814cps	0,0933cps	5,9%
PA408	1,1032cps	0,0283cps	2,6%

Devida a baixa dispersão, o elemento sódio sofre interferência dos elementos mais energéticos, não sendo possível avaliar sua substituição através da espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva. Tentou-se, então, uma avaliação por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica, porém, sem sucesso. Devido às condições severas de tratamento e para os propósitos desse trabalho, assumiu-se que a substituição ocorreu de maneira satisfatória.

5.4. Avaliações Preliminares do Processo de Produção

Para avaliação do desempenho dos reatores de mistura e rotativo, foram realizadas reações entre óleo ácido de macaúba e etanol, na presença da resina catiônica CT275DR. Os parâmetros de reação utilizados foram razão molar álcool:óleo 20:1, resina 20% m/m do total (reagentes + catalisador), temperatura de refluxo e oito horas de reação. Nessa etapa, não foi avaliado o rendimento da reação, e sim a condição de agitação e a integridade da resina no final do teste.

Durante a reação no reator de mistura, ocorreram diversas crepitações (estalos) com projeções de reagente e resina. A agitação foi ajustada de forma a manter a resina em movimento em todo o volume de reagente, assegurando, assim, a homogeneidade entre resina, reagentes e produtos. Após as oito horas de reação, o meio reacional foi filtrado para remoção da resina. Conforme apresentado na Figura 25, a resina apresentava-se em estado de elevada degradação (comparar com a Figura 23, na página 53). As causas da degradação foram atribuídas aos impactos causados pela agitação e pela exposição a uma temperatura elevada na base do reator, onde se encontrava a fonte de calor do sistema (chapa de aquecimento).



Figura 25: Resina CT275DR após oito horas de reação em reator de mistura.

Por outro lado, o uso do reator rotativo propiciou uma homogeneização no meio reacional com uma agitação perceptivelmente mais branda do que no reator de mistura. Assim, com o movimento rotativo todo o meio reacional entrava em contato com o catalisador, sendo que a temperatura foi mais bem controlada e distribuída nas paredes do reator. Após oito horas de reação, a resina permaneceu com a forma esférica visivelmente inalterada em relação à apresentada na Figura 23, página 53.

A partir desses testes, o reator rotativo foi adotado como o equipamento de produção de biodiesel por catálise heterogênea. Na Figura 26 é apresentada uma amostra produzida por meio do reator rotativo após operação de centrifugação para separação das fases éster, superior, e glicerol, inferior.

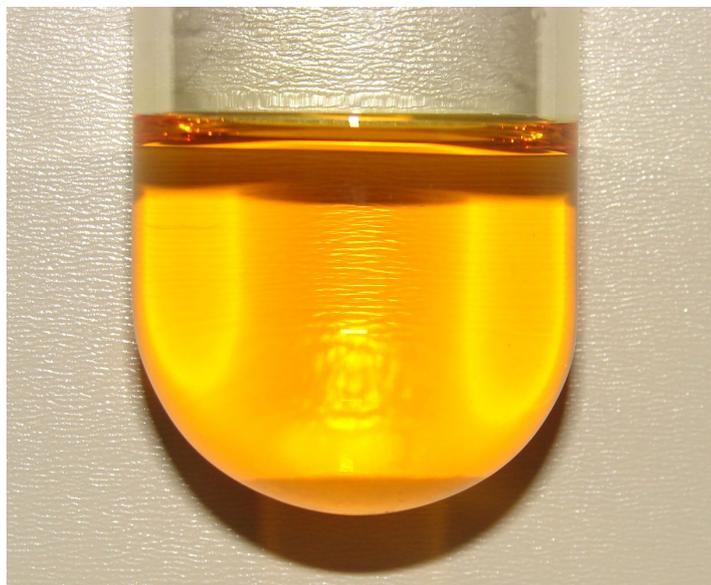


Figura 26: Amostra após centrifugação, produzida em reator rotativo.

5.5. Avaliação dos Parâmetros de Reação

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas sínteses relacionadas nas Tabelas 08, 09, 10 e 11 da página 48.

5.5.1. Esterificação

Os resultados dos ensaios relacionados nas Tabelas 08 e 10 da página 47, referentes à esterificação do óleo de macaúba com acidez elevada, são apresentados na Tabela 14, página 57.

Tabela 14: Avaliação da esterificação do óleo de macaúba com acidez elevada.

Ensaio	TG % m/m	Teor de éster CG % m/m	Índice de acidez %m/m ácido oléico	Redução da acidez %m/m ácido oléico
E01	38,8	13,94	29,2	28,5
E02	50,4	46,50	4,1	89,9
E03	39,4	16,10	27,3	33,2
E04	55,2	51,74	3,3	91,8
E05	39,2	16,57	25,4	37,7
E06	45,6	38,55	7,5	81,6
E07	39,8	22,96	24,1	41,0
E08	55,5	51,71	2,2	94,7
E09	48,8	40,06	4,3	89,4
E10	60,4	51,36	2,5	93,8
E11	43,6	28,23	12,0	70,6

Nos resultados obtidos através de TG e relacionados na Tabela 14, considerou-se a região de perda de massa em pico centrado próximo a 200 °C. Como visto na seção 5.2, página 52, e no ANEXO B, página 82, sabe-se que a perda de massa do óleo de acidez elevada nessa região é de 37,7%, com contribuição predominante dos ácidos graxos livres. Sabe-se, também, que tanto os ácidos graxos livres quanto os ésteres alquílicos possuem perda de massa nessa mesma região, bem como produtos intermediários da reação de transesterificação. Logo, durante a esterificação, se todo o conteúdo de ácido graxo livre fosse convertido a ésteres alquílicos, a região de perda de massa do produto de reação centrada próximo a 200 °C seria algo próximo do valor original de 37,7%. Porém, como observado nos resultados de TG da Tabela 14, todos os valores foram superiores aos 37,7%, indicando ter havido outra reação além da esterificação, com formação de outros produtos. A provável causa desse aumento é atribuída à transesterificação de parte do óleo por catálise ácida, gerando ésteres alquílicos.

A Figura 27, página 58, apresenta graficamente os resultados de TG e CG em ordem decrescente de acidez. Ressalte-se que as escalas relativas do eixo da ordenada estão em conformidade com os valores da Tabela 14. Somente a partir da reação E11 tem-se uma grande redução na acidez e aumento da perda de massa. Até então, o valor de perda de massa ficou em torno do valor original de 37,7%, correspondendo à soma dos ácidos graxos livres ainda presentes e ésteres alquílicos formados. Somente após grandes reduções na acidez, a perda de massa começa a aumentar, possivelmente devida à contribuição da transesterificação. Ainda na Figura 27, página 58, verifica-se que, a partir da reação E11, o teor de ésteres determinado por CG possui a mesma tendência observada na perda de massa avaliada por TG.

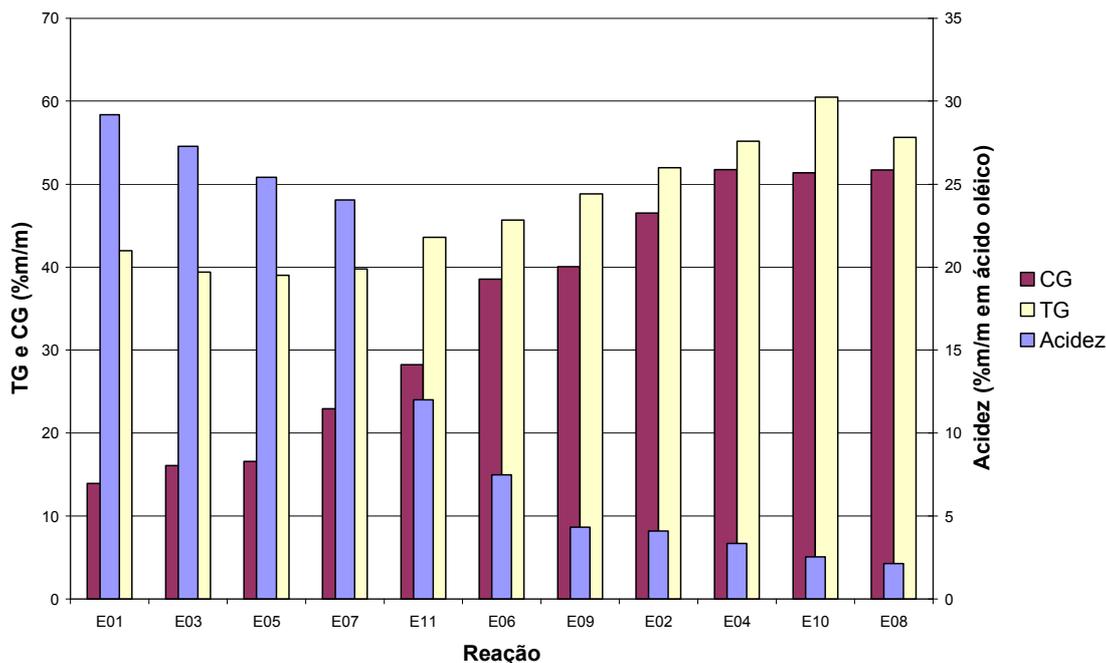


Figura 27: Resultados de acidez, CG e TG para as reações de esterificação em ordem decrescente de acidez.

Da Tabela 14, página 57, destaca-se que a acidez inicial de 40,8% m/m em ácido oléico do óleo de macaúba foi reduzida consideravelmente em todas as reações: as reduções foram de 28,5% a 94,7%. A maior redução foi alcançada na condição mais extrema, correspondente à reação E08, sendo esta comparável ao resultado obtido pela reação E04, com as mesmas condições de temperatura e tempo de reação, porém com uma menor razão molar álcool:óleo.

As condições do ensaio E08 foram repetidas utilizando-se a resina PK208 da Mitsubishi no ensaio E09 e, mantendo-se a resina da Purolite, mas utilizando metanol no ensaio E10. Os resultados indicam um desempenho ligeiramente melhor com o uso da resina Purolite, enquanto que a comparação associado ao uso de etanol versus metanol, não apontou diferença significativa. Este resultado é importante quando se pretende produzir um combustível por processo que se utilize matéria-prima e reagentes 100% renováveis.

Ainda, comparando-se os resultados obtidos nas reações E10 e E11, ambas realizadas com metanol na mesma razão molar, observa-se uma diferença considerável nos resultados. Na reação E10, conduzida a 90°C, obteve-se um produto com baixa acidez, perda de massa e teor de ésteres elevados. Por outro lado, na reação E11 realizada a 60°C, observam-se menores valores de perda de massa e de teor de ésteres e maior valor de acidez, evidenciando que a temperatura é fator fundamental no rendimento da reação. Adicionalmente ao fator temperatura mais elevada, o estado físico do álcool na reação pode ter influenciado no melhor resultado encontrado a 90 °C.

Os elevados valores de teor de ésteres e de redução da acidez, alcançados em algumas condições como as das reações E04 e E08, ambas a 90 °C, 8 horas de reação e com razões molares álcool:óleo diferentes, indicam uma potencial aplicação das resinas catiônicas nas reações de esterificação e como tratamento de óleos ácidos para a produção de biodiesel pela rota etílica.

Os efeitos dos fatores - razão molar, tempo de reação e temperatura - das reações apresentadas na Tabela 08, página 47, e os efeitos de suas interações foram avaliados através de regressão múltipla. A resposta utilizada na avaliação foi o índice de acidez. A memória de cálculo pode ser consultada no ANEXO C, página 98. As Figuras 28 e 29, a seguir, apresentam curvas que resumem os resultados dessa análise estatística.

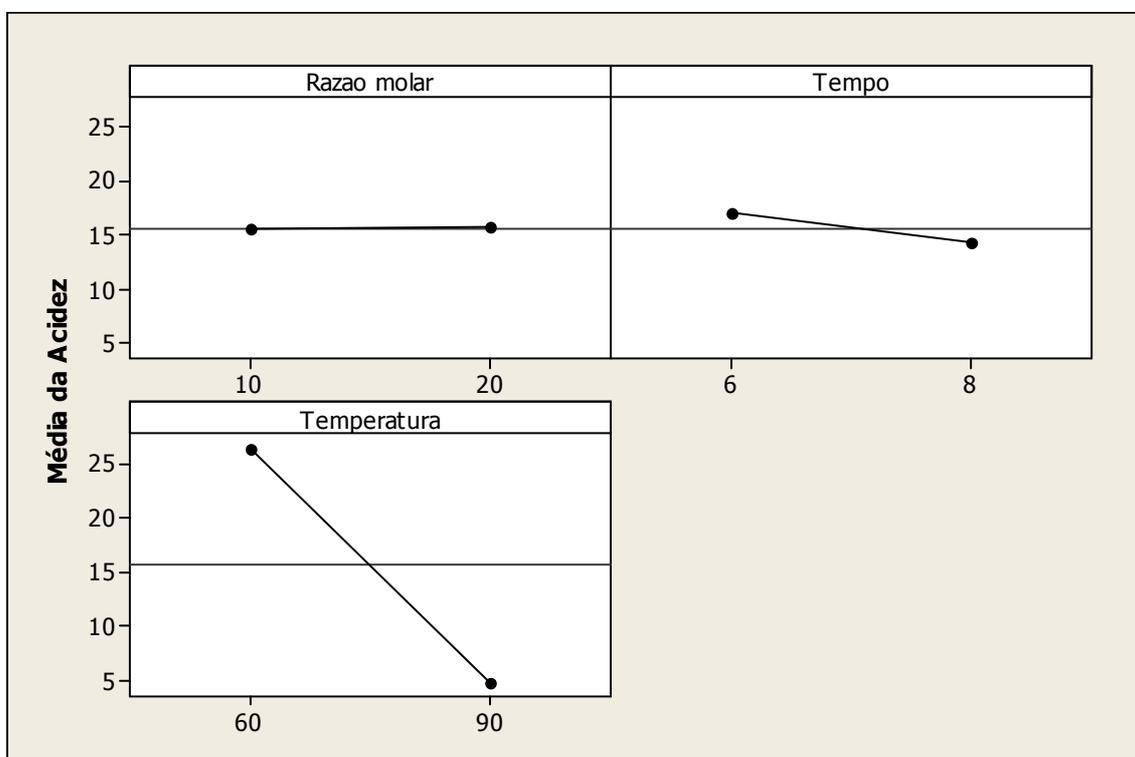


Figura 28: Curvas dos efeitos principais no índice de acidez.

Na Figura 28, para cada fator, quanto maior a inclinação da reta, maior a influência do fator no rendimento da reação nos níveis avaliados. A Figura 29, página 60, apresenta o efeito da interação entre dois fatores no rendimento da reação. Quanto maior o paralelismo das retas, menor o efeito da interação correspondente.

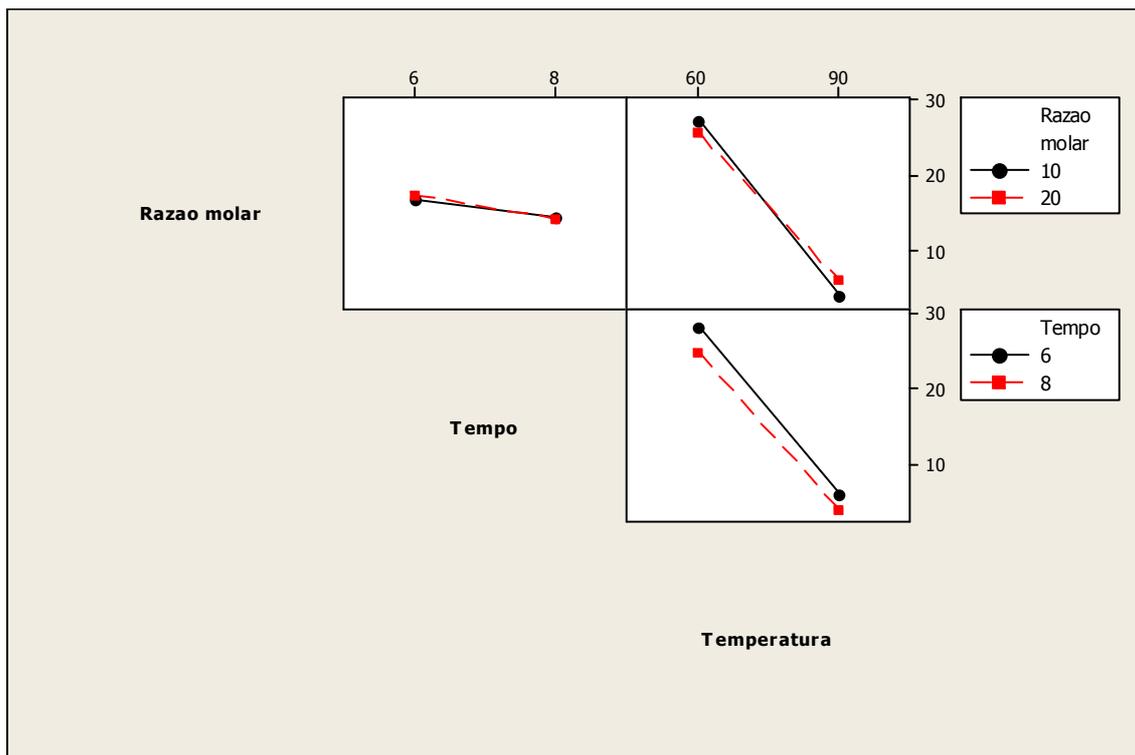


Figura 29: Curvas dos efeitos das interações no índice de acidez.

Analisando os gráficos, verifica-se que dos parâmetros avaliados, a temperatura do banho tem grande influência na resposta e a razão molar tem pouca influência. Além disso, não há interações entre os fatores. Considerando-se um nível de significância de 5%, somente a temperatura influenciou na resposta.

Como mostrado na seção 5.2, página 51, a acidez pode ser evidenciada por um pico no espectro de FT-IR, na região número de onda próximo a 1711 cm^{-1} . Na Figura 30, página 61, são mostrados três espectros, referentes ao óleo ácido de macaúba e aos produtos das reações E05 e E08. Observa-se que o pico em 1711 cm^{-1} possui uma intensidade de absorvância elevada no óleo, tem essa intensidade reduzida no produto da reação E05 e não aparece no produto da reação E08. Os demais espectros podem ser vistos no ANEXO D, página 100. Esse resultado evidencia mais uma vez o melhor resultado obtido nas condições do E08.

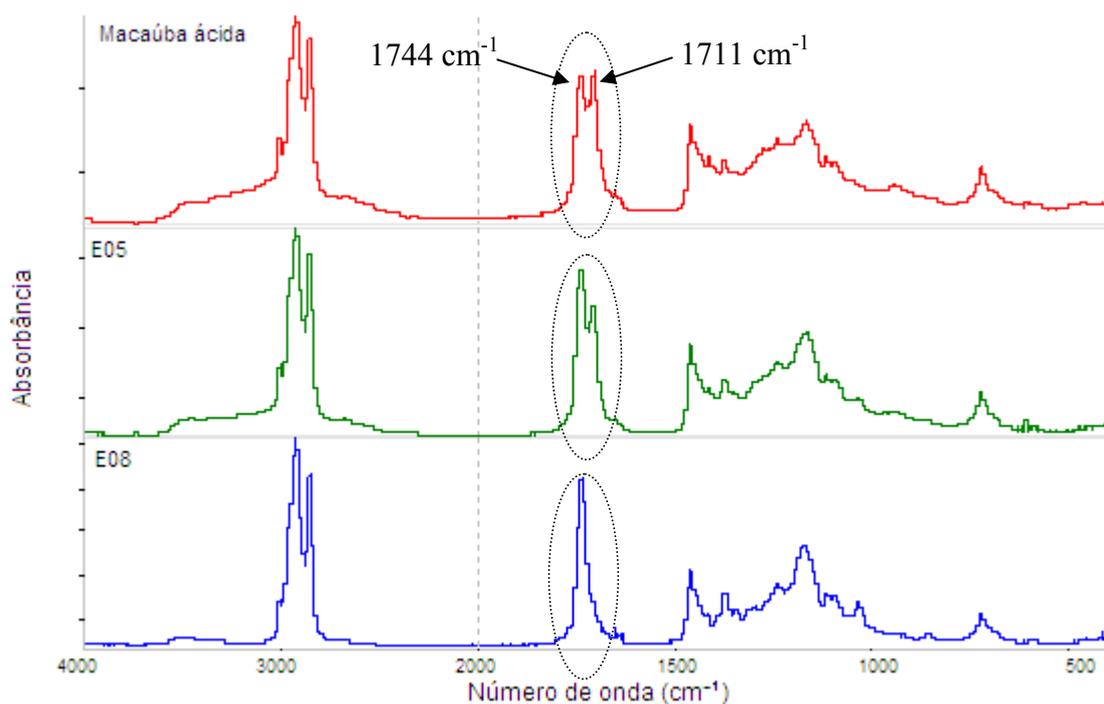


Figura 30: Espectros de absorção FT-IR das amostras de óleo ácido de macaúba e produtos das reações E05 e E08.

5.5.2. Transesterificação

Os resultados dos ensaios de transesterificação conforme relacionados nas Tabelas 09 e 11, página 47, são apresentados na Tabela 15. Como na esterificação, o melhor rendimento também foi alcançado nas condições extremas avaliadas.

Tabela 15: Avaliação da transesterificação do óleo de macaúba com baixa acidez.

Ensaio	TG % m/m	Teor de éster CG % m/m
T01	59,3	35,50
T02	90,6	63,91
T03	60,1	42,14
T04	91,6	65,04
T05	41,0	28,66
T06	67,7	43,95
T07	40,9	26,66
T08	69,7	49,31
T09	46,6	31,89
T10	97,5	96,36
T11	34,7	22,94
T12	83,4	55,06

Da mesma forma que na avaliação da esterificação, na seção anterior, considera-se na análise de TG a região de perda de massa com pico centrado próximo a 200 °C,

correspondente aos ésteres alquílicos. Como visto na seção 5.2, página 52, e no ANEXO B, página 82, a perda de massa do óleo de baixa acidez nessa região é nula. Isso significa que, após as reações, toda perda de massa que ocorrer nessa região será causada por produtos da reação, sejam eles finais ou intermediários. Portanto, a perda de massa nessa região deve aumentar proporcionalmente com o aumento do teor de ésteres, o que foi observado experimentalmente e ilustrado na Figura 31.

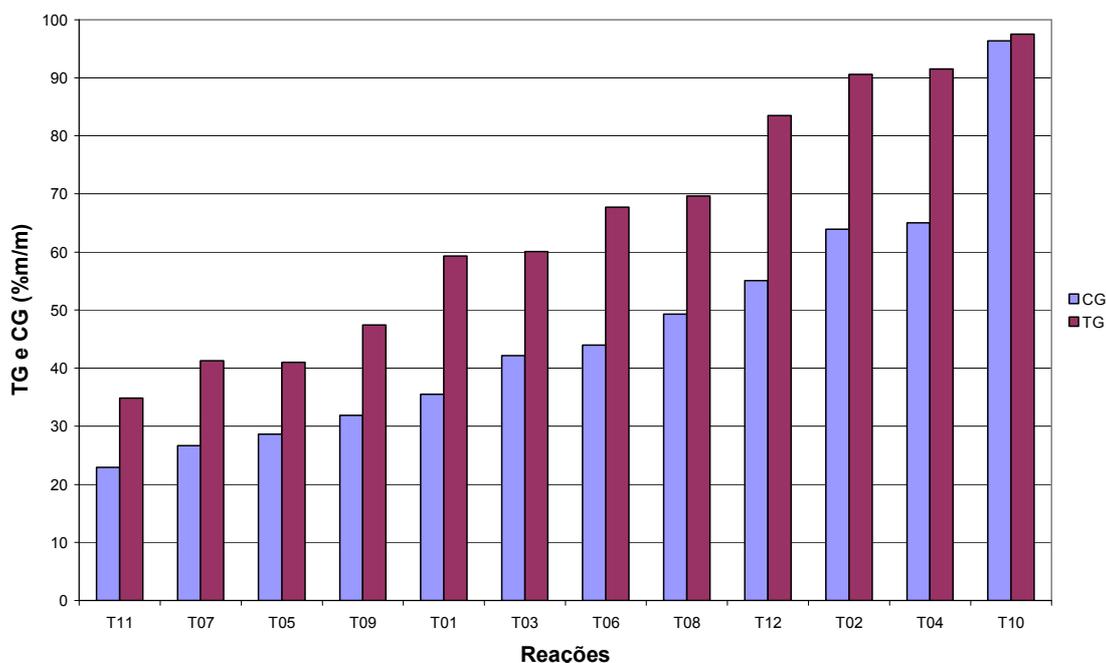


Figura 31: Resultados de acidez, CG e TG para as reações de esterificação em ordem decrescente com relação ao valor de acidez.

Observa-se que o valor de perda de massa determinado por TG é sempre maior do que o teor de ésteres determinado por CG. Isso se deve à presença de produtos intermediários que possuem perda de massa na mesma região que os ésteres alquílicos.

A comparação entre os resultados dos Ensaios T01 a T08 indicam uma superioridade na eficiência de conversão quando se utiliza uma quantidade de resina 20% m/m e razão molar etanol:óleo 20:1, sendo que o fator tempo de reação não influenciou significativamente.

As reações T09 e T10 foram uma proposta de se avaliar concentrações diferentes do catalisador, 5% m/m e 40% m/m, respectivamente. Baseando-se nas análises de TG e CG, apresentadas no gráfico da Figura 32, página 63, conclui-se que o rendimento aumenta com a concentração de resina. Porém, a utilização de grande quantidade de resina em reações em batelada pode trazer problemas operacionais devidas à baixa fluidez do meio reacional, como visualizado na Figura 33, página 63. Essa condição de excesso de resina pode trazer complicações nos processos de recuperação e purificação do biodiesel.

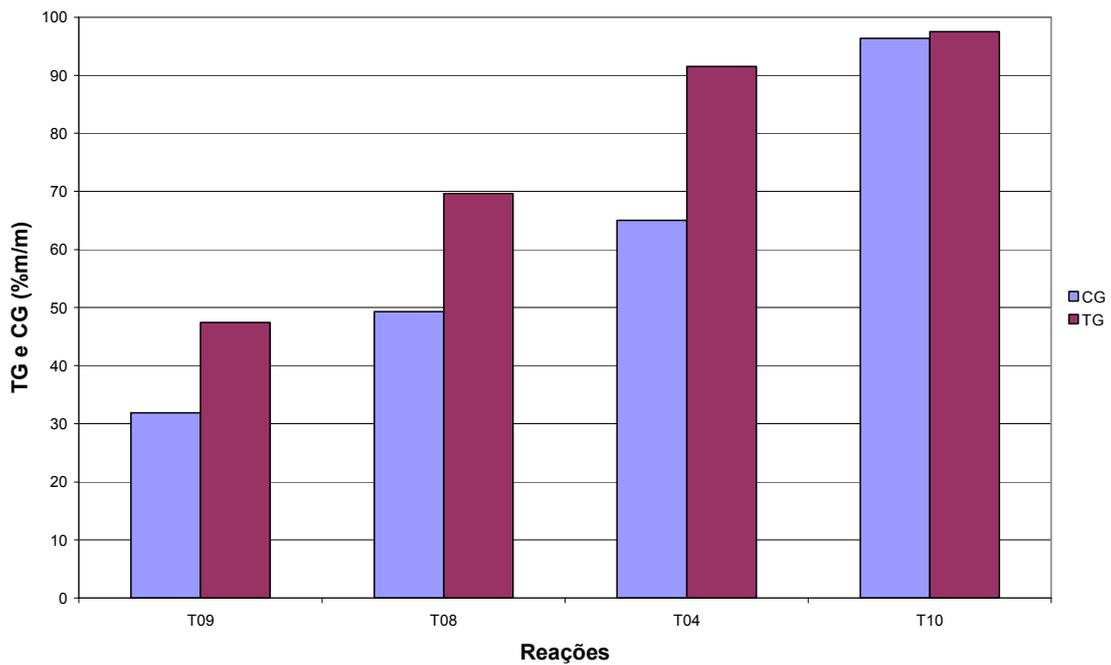


Figura 32: Efeito da concentração da resina PA306S no rendimento da transesterificação.



Figura 33: Meio reacional da reação T10.

A reação T12 utilizando metanol foi conduzida nas mesmas condições operacionais da reação T04 com etanol. Porém, o rendimento obtido na reação com metanol foi inferior ao obtido na reação com etanol. Tal resultado contraria a expectativa, uma vez que, de acordo com a literatura disponível, os rendimentos alcançados com metanol são, em geral, superiores aos rendimentos alcançados com etanol. Porém, vale lembrar que as condições ótimas para as transesterificações com metanol e etanol são diferentes. Também se obteve resultado mais

satisfatório com o uso do etanol nos processos de esterificação catalisada pela resina sólida catiônica, o que deverá ser melhor investigado em trabalhos futuros. Porém, a maior miscibilidade do etanol com o óleo pode ter contribuído para a obtenção do melhor rendimento. Diferentemente do ocorrido na esterificação, a temperatura avaliada na transesterificação é inferior aos pontos de ebulição do etanol e do metanol. Logo, o melhor rendimento obtido com o etanol não está relacionado com a temperatura do meio reacional, nem com o estado físico do álcool.

O produto da reação no ensaio T11, catalisada pela resina PA408, apresentou o menor teor de ésteres de todas as reações realizadas. Esse rendimento baixo pode ter sido consequência da baixa temperatura de reação, 40 °C, escolhida por ser a temperatura máxima de operação dessa resina. Este resultado evidencia mais uma vez a importância do fator temperatura na catálise com resinas iônicas sólidas avaliadas neste trabalho. Além disso, a resina PA408 possui caráter menos alcalino do que a PA306S.

Os efeitos dos fatores - razão molar, tempo de reação e quantidade de catalisador - das reações da Tabela 09 e os efeitos de suas interações foram avaliados através de regressão múltipla. A temperatura não foi avaliada, como no caso da esterificação, pelo fato da temperatura máxima de operação da resina ser de apenas 60 °C. A resposta utilizada nessa avaliação foi o teor de ésteres determinado por CG. A memória de cálculo pode ser consultada no ANEXO C, página 98. As Figuras 34 e 35, a seguir, apresentam curvas que resumem os resultados da análise estatística.

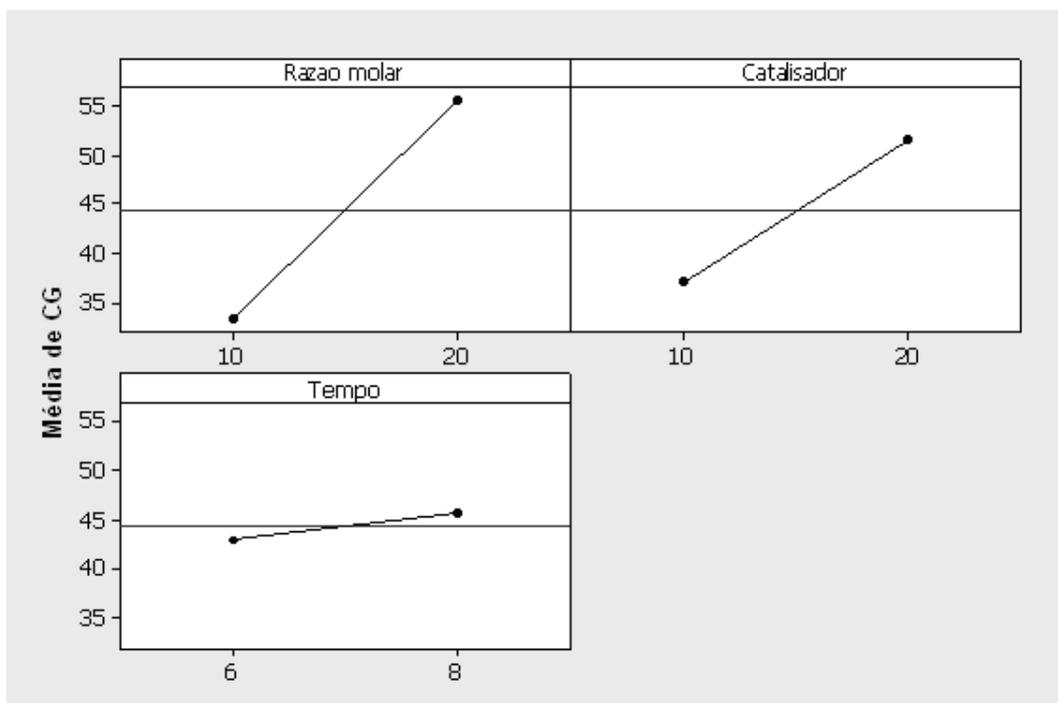


Figura 34: Curvas dos efeitos principais no teor de ésteres por CG nas reações de transesterificação.

Na Figura 34, página 64, para cada fator, quanto maior a inclinação da reta, maior a influência do fator no rendimento da reação nos níveis avaliados. A Figura 35 apresenta o efeito da interação entre dois fatores no rendimento da reação. Quanto maior o paralelismo das retas, menor o efeito da interação correspondente.

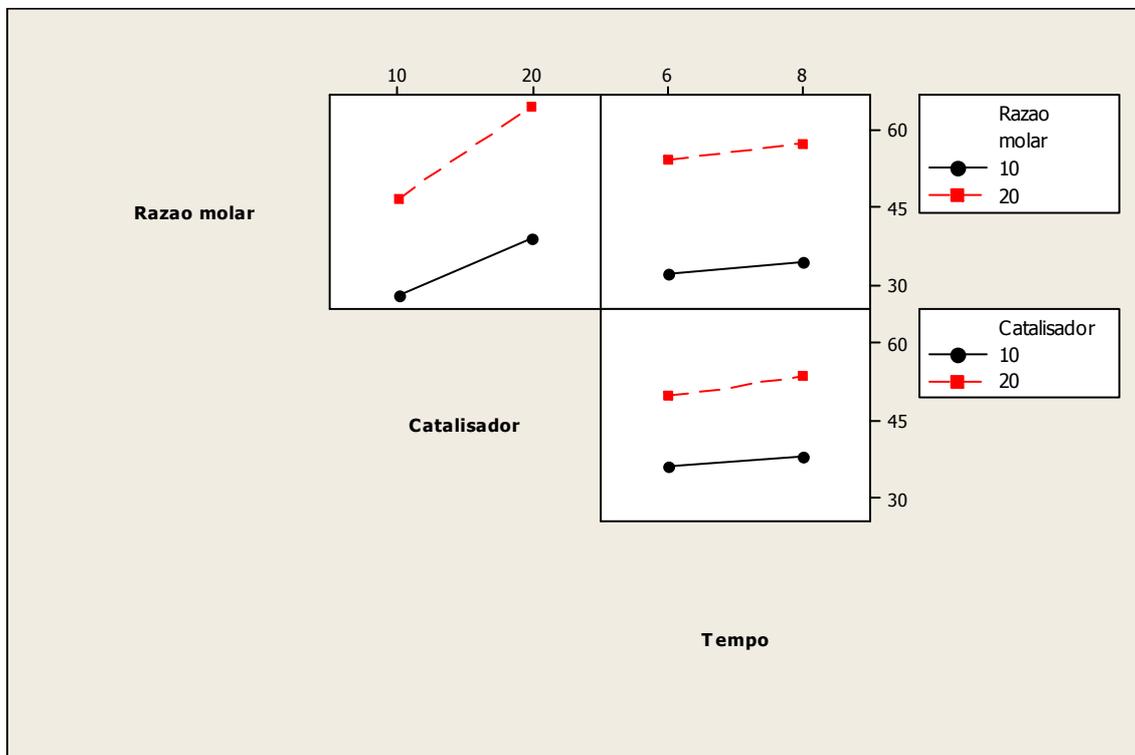


Figura 35: Curvas dos efeitos das interações no teor de ésteres por CG nas reações de transesterificação.

Dos fatores avaliados, a razão molar e a quantidade de catalisador possuem maiores influências nas respostas. As interações entre os fatores não apresentaram influência considerável. Considerando-se um nível de significância de 5%, somente a razão molar influenciou na resposta.

Os produtos das reações de transesterificação também foram avaliados por FT-IR, porém, não foi verificada nenhuma diferença característica nos espectros. Como exemplo, a Figura 36, página 65, mostra o espectro do produto de T04 e o espectro do óleo de macaúba. Além da diferença de intensidade dos picos devida à espessura do filme de amostra no equipamento, observa-se no espectro do produto de T04 a presença de uma banda em 3500 cm^{-1} ausente no espectro do óleo de macaúba. Essa banda corresponde a grupos OH, que podem ser provenientes de álcool remanescente no produto. Os demais espectros podem ser visualizados no ANEXO D, página 104.

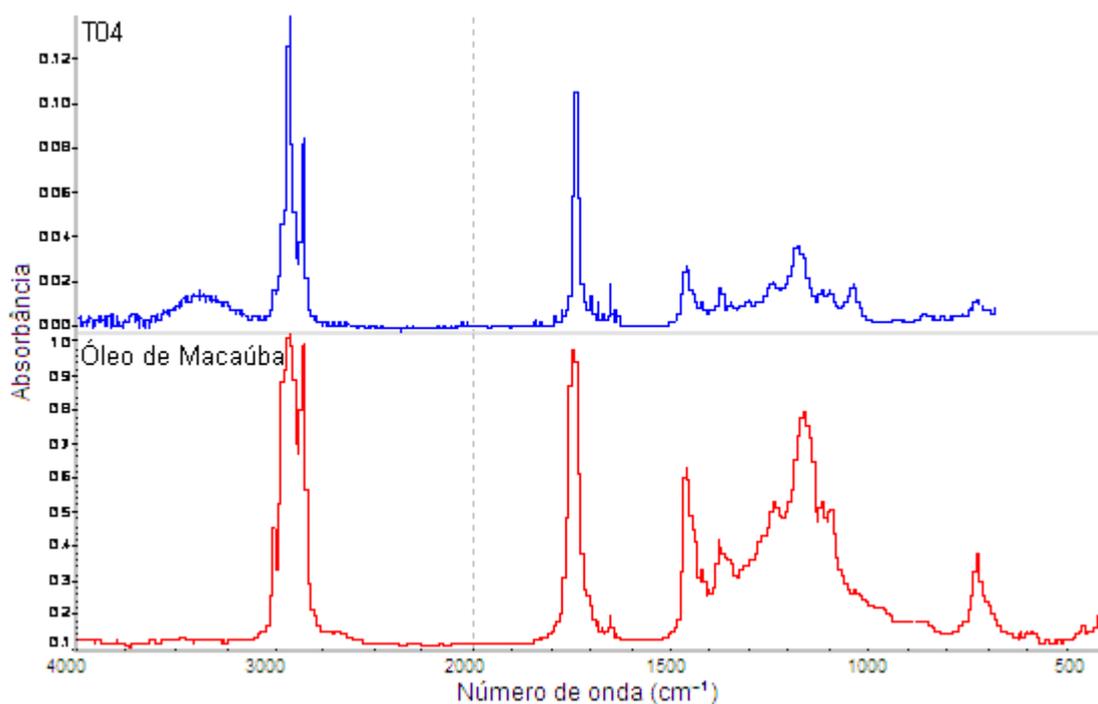


Figura 36: Espectros FT-IR do produto T04 e do óleo de macaúba.

5.6. Reação em Duas Etapas

Para a avaliação da conversão do óleo de macaúba em ésteres alquílicos em duas etapas foram utilizados os parâmetros de reação das Tabelas 08 e 09, página 47, que obtiveram melhores conversões. Para a esterificação utilizaram-se as condições de ensaio E08 e para as transesterificações as condições utilizadas em T04. A primeira e a segunda etapas das reações foram identificadas com as letras “a” e “b”, respectivamente. A Tabela 16 apresenta os resultados de TG em cada etapa e os resultados e CG ao final da segunda etapa.

Tabela 16: Resultados dos ensaios para avaliação da conversão em duas etapas.

Ensaio	Etapas	TG % m/m	Teor de éster CG % m/m
TT	TTa	94,0	-
	TTb	99,5	99,59
ET	ETa	54,0	-
	ETb	91,3	84,53

Antes de avaliar a conversão após a segunda etapa, observa-se que o resultado de perda de massa por TG das etapas TTa e ETa foram semelhantes aos obtidos pelos ensaios T04 e E08, respectivamente, indicando boa reprodutibilidade da metodologia para a obtenção de biodiesel.

Avaliando-se apenas os resultados de TG, verifica-se que o resultado da primeira etapa de TT foi superior aos resultados da segunda etapa de ET, indicando que algo presente no produto da reação ETa prejudica a transesterificação dos triacilgliceróis. É possível que algum composto existente no óleo ácido de macaúba tenha influenciado negativamente na transesterificação. A acidez não foi determinada no produto de ETa a fim de se realizar a reação ETb com massa semelhante aos dos demais ensaios, aproximadamente 15 g. Porém, pela semelhança dos resultados de TG, acredita-se que a acidez de ETa seja próxima da acidez determinada em E08 de 2,15% m/m contra 1,35% m/m para o óleo de macaúba de baixa acidez. A acidez do produto de ETb foi avaliada em 0,04%.

Através dos resultados finais de CG, observa-se que ambas as reações em duas etapas alcançaram rendimentos elevados, especialmente a reação TT, onde a conversão foi próxima de 100%. Esses resultados mostram o potencial caminho para utilização das resinas de troca iônica como catalisadores na produção de biodiesel. Com relação à reação ET, seria necessária a realização de novos ensaios investigativos fundamentados na identificação dos produtos da reação intermediária, associadas com a busca de condições de processamento ideais para as reações seqüenciais de caráter diferenciado, de forma que se obtenha nível de conversão dos reagentes a ésteres alquílicos próximo a 100%.

6. Conclusões

6.1. Meios de Produção

Após os testes com as duas propostas de reatores para a produção em batelada, observou-se que agitações mecânicas rigorosas, como àquelas promovidas por impelidores e agitadores magnéticos, podem danificar as resinas prejudicando a produção e inviabilizando a reutilização das mesmas. No reator rotativo, a agitação mais branda se mostrou eficiente na homogeneização do meio reacional. Embora não tenha sido objeto de estudo desse trabalho, existem etapas mais lentas no processo do que a etapa de transferência de massa dos reagentes no interior da fase fluida, tais como as etapas de difusão dos reagentes e produtos no interior da resina. Assim, agitações mais severas não influenciariam na velocidade e no grau de conversão dos reagentes.

As resinas de troca iônica fabricadas pela Mitsubishi foram fornecidas úmidas e com Na^+ e Cl^- como contra-íons, nas resinas catiônicas aniônicas, respectivamente. Para a produção do biodiesel, seja por esterificação, seja por transesterificação, as resinas devem ser secas e seus contra-íons substituídos por H^+ e OH^- . Para a viabilização de um processo em escala industrial, sugere-se que as resinas sejam fornecidas já nas condições de uso. Em seu catálogo de produtos, a Mitsubishi informa que as resinas podem ser fornecidas em tais condições.

6.2. Esterificação

Através de reações de esterificação catalisadas por resinas de troca catiônica, foi possível obter reduções de até 94,7% no índice de acidez do óleo de macaúba com acidez inicial de 40,8% m/m em massa de ácido oléico. A maior redução foi alcançada nas condições mais extremas testadas, razão molar etanol:óleo de 20:1, temperatura de 90 °C e tempo reacional de 8 horas. A reação com etanol obteve resultado ligeiramente melhor do que o obtido com o metanol, possivelmente devido a melhor miscibilidade do etanol com o óleo. Com a resina Purolite CT275DR alcançaram-se resultados melhores do que com a Mitsubishi PK208 por possuir maior capacidade de troca iônica.

Nos testes com o metanol, foram alcançados maiores teores de ésteres alquílicos e maiores reduções na acidez para a reação conduzida a 90 °C, comparada à reação conduzida a 60 °C, nas mesmas condições de razão molar álcool:óleo e tempo de reação. Esse resultado é uma evidência de que a temperatura é fator fundamental no rendimento da reação. Porém, acredita-se que a grande diferença de rendimento entre os ensaios a 60 °C e a 90 °C não está

relacionado apenas à diferença de temperatura, mas também ao estado físico do álcool na reação. Na comparação entre as conversões nas rotas metílicas e etílicas nas mesmas condições reacionais, o resultado foi ligeiramente melhor com o uso do etanol.

Dentro do planejamento de experimentos realizado, verifica-se que dos parâmetros avaliados, a temperatura tem grande influência na resposta e a razão molar tem pouca influência. Além disso, não há interações entre os fatores. Considerando-se um nível de significância de 5%, somente a temperatura influenciou na resposta.

A utilização de resinas de troca catiônica se mostrou uma alternativa com grande potencial na utilização como catalisadores da reação de esterificação de ácidos graxos livres, podendo ser usadas como etapa de pré-tratamento de matérias-primas com acidez elevada na produção do biodiesel.

6.3. Transesterificação

O maior rendimento obtido, 65,0% em massa, foi alcançado nas condições extremas testadas, razão molar de 20:1, 20% m/m de catalisador, resina PA306S em 8 horas de reação. Todas as reações foram conduzidas na temperatura de 60 °C, limite máximo de operação da resina. O resultado obtido com a resina PA408, nas mesmas condições extremas, foi muito inferior devida à menor temperatura de reação de 40 °C, limite de operação dessa resina, e também por ela ser uma resina aniônica do tipo II, ou seja, com um caráter menos alcalino do que a PA306S.

Foi evidenciado que a maior quantidade de catalisador influencia positivamente no rendimento da reação. Foram realizados testes com as percentuais de PA306S com 5%, 10%, 20% e 40% do volume total, obtendo-se teores de ésteres próximos de 100% na última condição, contudo a visível saturação do meio com elevada quantidade de resina pode causar problemas operacionais de processamento, necessitando de futuras investigações.

O rendimento obtido na reação com metanol foi inferior ao obtido na reação com etanol nas mesmas condições operacionais. Em geral, para outros catalisadores, os rendimentos alcançados com metanol são superiores aos rendimentos alcançados com etanol. Também se obteve resultado mais satisfatório com o uso do etanol nos processos de esterificação catalisada pela resina sólida catiônica, o que deverá ser melhor investigado em trabalhos futuros.

Através do planejamento e análise de experimentos, dentro dos valores avaliados, conclui-se que a razão molar e a quantidade de catalisador possuem maiores influências nas respostas. As interações entre os fatores não apresentaram influência significativa.

Considerando-se um nível de significância de 5%, somente a razão molar influenciou na resposta.

6.4. Reações em Duas Etapas

A utilização de duas etapas na produção de biodiesel eleva as conversões a valores próximos a 100% de ésteres alquílicos. A configuração das etapas dependerá das características de acidez da matéria-prima utilizada. Se a matéria-prima tiver acidez elevada, pode-se promover a esterificação dos ácidos graxos livres utilizando-se resinas catiônicas como catalisador e, em seguida, a transesterificação dos triacilgliceróis catalisada por resinas aniônicas. Nos casos de matérias-primas de baixa acidez, pode-se realizar duas etapas de transesterificação.

Neste trabalho, com o óleo de baixa acidez, uma conversão próxima de 99,6% foi obtida em duas etapas de transesterificação. Uma conversão de 84,5% foi obtida em uma reação de esterificação seguida de uma transesterificação a partir de uma matéria-prima com acidez elevada, 40,8% m/m em massa em ácido oléico. Nesse caso, novas investigações devem ser conduzidas para que a conversão dos reagentes a ésteres alquílicos fosse próxima a 100%.

6.5. Conclusões Gerais

A análise termogravimétrica pode ser utilizada como análise semi-quantitativa e para acompanhamento da reação de transesterificação, porém, seus resultados serão sempre maiores ou iguais aos teores de ésteres avaliados por cromatografia gasosa devida à influência dos produtos intermediários da reação.

As resinas de troca iônica apresentaram grande potencial como catalisadores das reações de esterificação e transesterificação, tendo como grande vantagem a possibilidade de serem reutilizadas até sua saturação e, posteriormente, regeneradas.

6.6. Sugestão de Trabalhos Futuros

A fim de complementar o trabalho desenvolvido e apresentado nessa dissertação de mestrado, os seguintes trabalhos são sugeridos:

- Desenvolvimento de um processo contínuo de produção de biodiesel com a utilização de resinas de troca iônica como catalisadores.

- Estudo das capacidades de saturação, reutilização e regeneração das resinas de troca iônica estudadas.

- Investigações para verificar o melhor desempenho das resinas nos processos com etanol comparativamente ao metanol.

- Produção de biodiesel através da hidrólise do óleo de macaúba seguida pela esterificação catalisada por resinas de troca catiônica.

- Testes de novas resinas comerciais e outras fontes de matéria-prima.

- Desenvolvimento de novas resinas de troca iônicas especialmente desenhadas para a produção de biodiesel.

- Realização da esterificação e da transesterificação dos óleos de macaúba catalisadas por resinas de troca iônica em reatores pressurizados.

7. Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 7, DE 19.3.2008 – DOU 20.3.2008.

ASTM E203: *Standard test method for water using volumetric Karl Fischer titration*, 2008.

Atkins, P. W.: *Físico-Química*. 6ª ed. Rio de Janeiro, ed. LTC, vol. 1, 252 p, 1999.

Ávila, R. N. A.: (2009) Características físico-químicas e estabilidade á oxidação do biodiesel de nabo forrageiro. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Bassan, I. A. L.; Faro Jr, A. C.; Gonzalez, W. A.; Silva, M. I. P.; Gil, R. A. S. S.; Lachter, E. R.: (2009) Esterificação de ácidos láuricos com álcoois catalisada por fosfato de nióbio com o emprego de dois diferentes tipos de reatores. In: 3° *Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 699-700.

Bianchi, C. L.; Boffito, D. C.; Pirola, C.; Ragaini, V.: (2009) Low Temperature De-acidification Process of Animal Fats a Pre-Step to Biodiesel Production. *Catalysis Letters*. V. 134, p. 179-183.

Biodiesel Guidelines (2009). 1ª ed. Worldwide Fuel Charter Committee. Março de 2009.

Costa, A. C.; Braga, P. R. S.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.: (2009) Catalisadores WO₃/ZSM-5 modificados para a produção de biodiesel. In: 3° *Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 665-666.

Costa, E.; Lima, L. P.; Matos, L. J. B. L.; Fernandes, F. A. N.: (2009) Estudo dos efeitos razão molar álcool/ácido e concentração de catalisador na produção de biodiesel assistida por ultrassom. In: 3° *Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 731-732.

Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: (2009) *Bioenergia: Cadeia Produtiva e Co-produtos em Minas Gerais*. Instituto de Estudos Pró-Cidadania – PRÓ-CITTÀ/SECTES, Belo Horizonte.

Dall'Oglio, E. L.; Zulke, A. A.; Campos, D. C.; Zaramello, L.; Vasconcelos, L. G.; Júnior, P. T. S.; Oliveira, C. O.; Kuhnen, C. A.: (2009) Confecção de reatores em fluxo contínuo para a

produção de biodiesel etílico, adaptado para uso de micro-ondas como fonte indutora. In: 3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 673-674.

DIAION 1: *Manual of ion exchange resins and synthetic absorbent*, volume 1. 4th edition, Mitsubishi Chemical Corporation, 2008.

DIAION 2: *Manual of ion exchange resins and synthetic absorbent*, volume 2. 4th edition, Mitsubishi Chemical Corporation, 2008.

Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: (2009) Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Doi:1016/j.rser.2009.06.007.

Feng, Y.; He, B.; Cai, Y.; Li, J.; Liu, M.; Yan, F.; Liang, X.: (2010) Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. V. 101, p. 1518-1521.

Fogler, S. H.: *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Terceira Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 892.

Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.: (1984) Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAACS*. v. 61, p. 1638-1643.

Harmer, M. A.; Sun, Q.: (2001) Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*. V. 221, p. 45-62.

Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J.: (2009) Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. v. 90, p. 1502-1514.

Instituto Adolfo Lutz: *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos*. 2ª ed., São Paulo, IAL, 1976. vol.1, 371p.

Jacobson, K.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: (2008) Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 85, p. 86-91.

Journey to Forever (2009). Disponível em: http://journeytoforever.org/ethanol_link.html#ethylester. Acesso em: 15 de outubro de 2009.

Kansedo, J.; Lee, K. T.; Bhatia, S.: (2009) Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and Bioenergy*. V. 33, p. 271-276.

Knothe, G.: (2006) Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. *JAOCS*. V. 83, n. 10. p. 823-833.

Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: (2005) *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press, 303p.

Kucek, K. T.: (2004) *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. 123p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

Kulkarni, G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: (2006) Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem.* v.8, p 1056-1062.

Lima, L. P.; Costa, E.; Matos, L. J. B. L.; Fernandes, F. A. N.: (2009) Ácidos graxos livres: produção e esterificação assistidas por ultrassom. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 621-622.

Liu, Y.; Wang, L.: (2009) Biodiesel production from rapeseed deodorizer distillate in a packed column reactor. *Chemical Engineering Processing*. V. 48, p. 1152-1156.

Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.: (2005) Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 44, p. 5353-5363.

Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.; Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Brito, M. S. F.: (2009) Caracterização físico-química do óleo da polpa da macaúba. In: *6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Anais... Montes Claros, MG. Agosto de 2009.

Marchetti, J. M.; Errazu, A. F.: (2009) Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resins catalyst. *Biomass and Bioenergy*, doi:10.1016/j.biombioe.2009.10.016.

Mendonça, D. R.; Silva, J. P. V.; Serra, T. M.; Lima, Z. A. A.; Almeida, R. M.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.: (2009) Metanólise do óleo de soja empregando catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis: dibutil diacetato de estanho (DBRDA) e óxido de dibutil estanho (DBTO). In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 761-762.

Miao, X.; Li, R.; Yao, H.: (2009) Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conver Manage*, doi:10.1016/j.enconman.2009.06.021.

Ministério de Minas e Energia. *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*. 20 ed. ago. 2009.

Minitab 14: Statistical Software Minitab Release 14, produzido por Minitab Inc.

Mitsubishi PK208: Product Data Sheet, Mitsubishi Chemical Corporation.

Mitsubishi PA306S: Product Data Sheet, Mitsubishi Chemical Corporation.

MME – Ministério de Minas e Energia (2010). *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*, nº 35, novembro de 2010. Disponível em: http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_035_-_novembro_de_2010.pdf. Acesso em: 15 de janeiro de 2011.

Montgomery, D. C; Runger, G. C.: *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2ª ed., Rio de Janeiro, editora LTC, 2008. 463 p.

Noureddini, H.; Zhu, D.: (1997) Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *JAOCS*. v. 74, n. 11. p. 1457-1463.

Oliveira, P. T.; Sales, B. F. F.; Dall'Oglio, E. L.; Júnior, P. T. S.; Oliveira, P. C.; Rodrigues, V.; Parizotto, C. A.: (2009) Estudo de Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel induzida por micro-ondas. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 717-718.

Parente, E. J. S. Biodiesel: *Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: 28 set. 2009.

Peng, B. X.; Shu, Q.; Wang, J. F.; Wang, G. R.; Wang, D. Z.; Han, M. H.: (2008) Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid catalysis. *Process Safety and Environment Protection*. v 86, p. 441-447.

Perry, R. H.; Green, D. W.: (1999) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7ª ed. McGraw-Hill.

Pimenta, T. V.: (2010) *Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização*. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Purolite CT275DR: Product Data Sheet, Purolite Ion Exchange Resins, 2007.

Química e Derivados (2009). Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd382/oleos2.htm>. Acesso em: 03 de novembro de 2009.

Rezende, D. B.; Ávila, R. N. A.: (2008) Comparative Study of the Cold performance and Oxidation Stability among Different Samples of B20 and B100. SAE Technical Paper Series, 2008-36-0211.

Runge, P. R. F.; Duarte, G. N.: (1989) *Lubrificantes nas Indústrias*. São Paulo: Triboconcept, 324 p.

Saccoccio, E. M.; Marrara, D. M.; Franco, G. C. P; Morengo, M. M.; Paula, A. S.; Vasconcellos, A.; Nery, J. G.: (2009) Síntese de novos catalisadores zeolíticos para a produção de biodiesel via rota metálica utilizando como matérias-primas óleos vegetais e sebo bovino. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Anais...* Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 845-846.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: (1998) Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Brazil, v. 9, n. 1, p. 199-210.

Sharma, Y.C.; Singh, B.: (2009) Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p. 1646-1651.

Sheehan, J.; Camobreco, V., Duffield, J.; Graboski, M.; Shapouri, H.: (1998) Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus, final report for U.S. Dept. of Energy's Office of Fuel Development and the U.S. Dept. of Agriculture's Office of Energy. *National Renewable Energy Laboratory*. SR-580-24089.

Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.: (2007) Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. v. 98, p. 416-421.

Siatis, N.G.; Kimbaris, A. C.; Pappas, C. S.; Tarantilis, P. A.; Polissiou, M. G.: (2006) Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *JAOCS*. V. 83, n 1. p. 53-57.

Silva, C. C. C. M.; Aguiar, M. F.; Ferreira, T. B.; Aranda, D. A. G.; Souza, M. M. V. M.: (2009) Comparação da Atividade do Catalisador do Tipo Hidrocalcita na Transesterificação do Óleo de Soja Bruto e Refinado. *5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Biodiesel: Tecnologia Limpa. Anais completos. Lavras, 07 a 11 de julho de 2008.

Silva, F. R.; Brugnago, R. J.; Marangoni, R.; Cordeiro, C. S.; Nakagaki, S.; Ramos, L. P.: (2009) Efeito do tipo de ácido graxo sobre a atividade catalítica do óxido de bismuto em reações de esterificação metílica. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 691-693.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.: *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Sexta edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460p.

Soldi, R. S.; Oliveira, A. R. S.; Ramos, L. P.; César-Oliveira, M. A. F.: (2010) Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. v. 361, p. 42-48.

Valle, P. W. P. A.: (2009) Produção de Biodiesel Via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro. 206p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Van Gerpen, J.: (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. V. 86, p. 1097-1107.

Verleyen, T.; Verhe, R.; Cano, A.; Huyghebaert, A.; De Greyt, W.: (2001) Influence of triacylglycerol characteristics on the determination of free fatty acids in vegetable oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *JAOCS*. V. 78, n. 10. p. 981-984.

Zheng, M.; Skelton, R. L.; Mackley, M. R.: (2007) Biodiesel reaction using oscillatory flow meso reactors. *Trans IChemE, Part B*. vol. 85 (B5), p. 365-371.

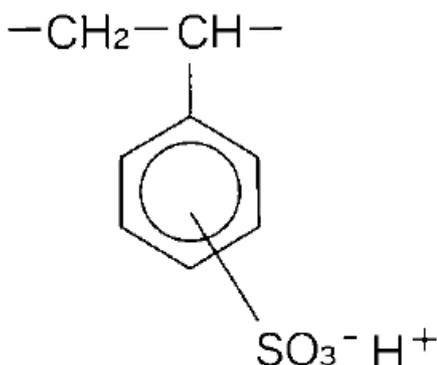
ANEXO A: Especificações técnicas das resinas de troca iônica utilizadas

A.1. Purolite CT275DR

A resina CT275DR é uma resina catalítica de troca catiônica, fortemente ácida, macroporosa, com ácido sulfônico como grupo funcional e substrato polimérico de poliestireno ligado a divinilbenzeno com ligações cruzadas. É fornecida seca, com menos de 3% de umidade, pronta para uso. A CT275DR possui poros grandes, facilitando o acesso aos sítios ativos de ácidos fortes. A Tabela A.1.1 descreve as principais características dessa resina, conforme informado pelo fornecedor (Purolite CT275DR):

Tabela A.1.1: Características físico-químicas típicas da Purolite CT275DR.

Característica	Unidade	Valor
Aparência	-	Partículas esféricas
Umidade	%	≤ 3
Forma iônica original	-	Hidrogênio
Capacidade de troca iônica	eq/kg (peso seco)	$\geq 5,20$
Tamanho médio típico	mm	0,65 a 0,90
Coefficiente de uniformidade	-	$\leq 1,70$
Massa específica	g/mL	1,20
Volume de poro	mL/g	0,4 a 0,6
Área superficial específica	m ² /g	20 a 40
Diâmetro médio dos poros	Å	400 a 700
Temperatura de operação	°C	≤ 145
pH limite	-	0 a 14
Superfície ácida	kJ/mol	60



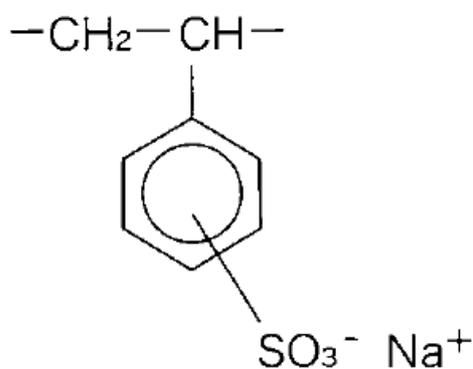
Estrutura Química

A.2. Mitsubishi Diaion PK208

A resina PK208 é uma resina de troca catiônica, fortemente ácida, macroporosa, com ácido sulfônico como grupo funcional e substrato polimérico de poliestireno ligado a divinilbenzeno com ligações cruzadas. A Tabela A.2.1 apresenta as principais características dessa resina, conforme informado pelo fornecedor (Mitsubishi PK208):

Tabela A.2.1: Características físico-químicas típicas da PK208.

Característica	Unidade	Valor
Aparência	-	Partículas esféricas
Densidade	g/L	745
Capacidade de troca iônica	meq/mL-R	≥ 1,2
Retenção de água	%	58 a 68
Tamanho efetivo	mm	≥ 0,40
Coefficiente de uniformidade	-	≤ 1,60
Temperatura de operação	°C	≤ 120
Ligações cruzadas	%	4



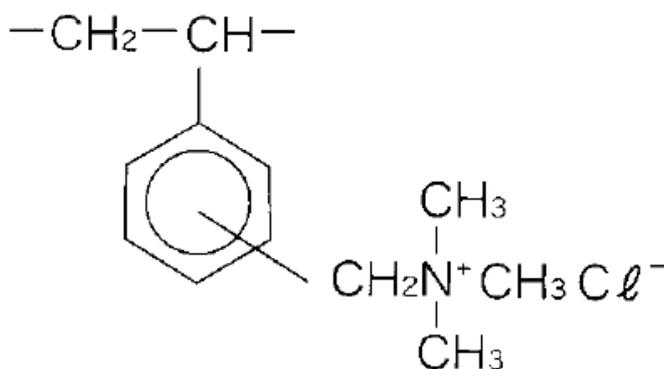
Estrutura Química

A.3. Mitsubishi Diaion PA306S

A resina PA306S é uma resina de troca aniônica, fortemente alcalina, macroporosa, com grupo trimetilamônio como grupo funcional (classificada com tipo I) e substrato polimérico de poliestireno ligado a divinilbenzeno com ligações cruzadas. A Tabela A.3.1 apresenta as principais características dessa resina, conforme informado pelo fornecedor (Mitsubishi PA306S):

Tabela A.3.1: Características físico-químicas típicas da PA306S.

Característica	Unidade	Valor
Aparência	-	Partículas esféricas
Densidade	g/L	645
Capacidade de troca iônica	meq/mL-R	≥ 0,8
Retenção de água	%	66 a 76
Tamanho efetivo	mm	≥ 0,40
Ligações cruzadas	%	3



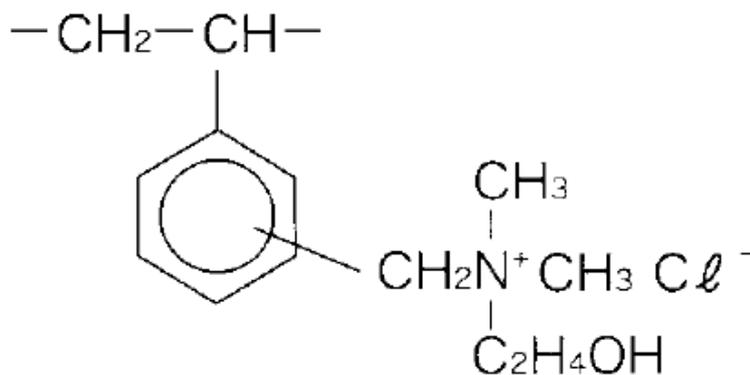
Estrutura Química

A.4. Mitsubishi Diaion PA408

A resina PA408 é uma resina de troca aniônica, fortemente alcalina, macroporosa, com grupo dimetiletanolamônio como grupo funcional (classificada com tipo II) e substrato polimérico de poliestireno ligado a divinilbenzeno com ligações cruzadas. A Tabela A.4.1 apresenta as principais características dessa resina, conforme informado pelo fornecedor (Mitsubishi PA408):

Tabela A.4.1: Características físico-químicas típicas da PA408.

Característica	Unidade	Valor
Aparência	-	Partículas esféricas
Densidade	g/L	725
Capacidade de troca iônica	meq/mL-R	≥ 0,9
Retenção de água	%	54 a 64
Tamanho efetivo	mm	≥ 0,40
Coefficiente de uniformidade	-	≤ 1,6
Ligações cruzadas	%	4
Temperatura de operação (OH ⁻)	°C	40
Temperatura de operação (Cl ⁻)	°C	60



Estrutura Química

ANEXO B: Análise termogravimétrica - Curvas da perda de massa e da derivada da perda de massa das amostras de óleos e produtos de reação

B.1. Esterificação

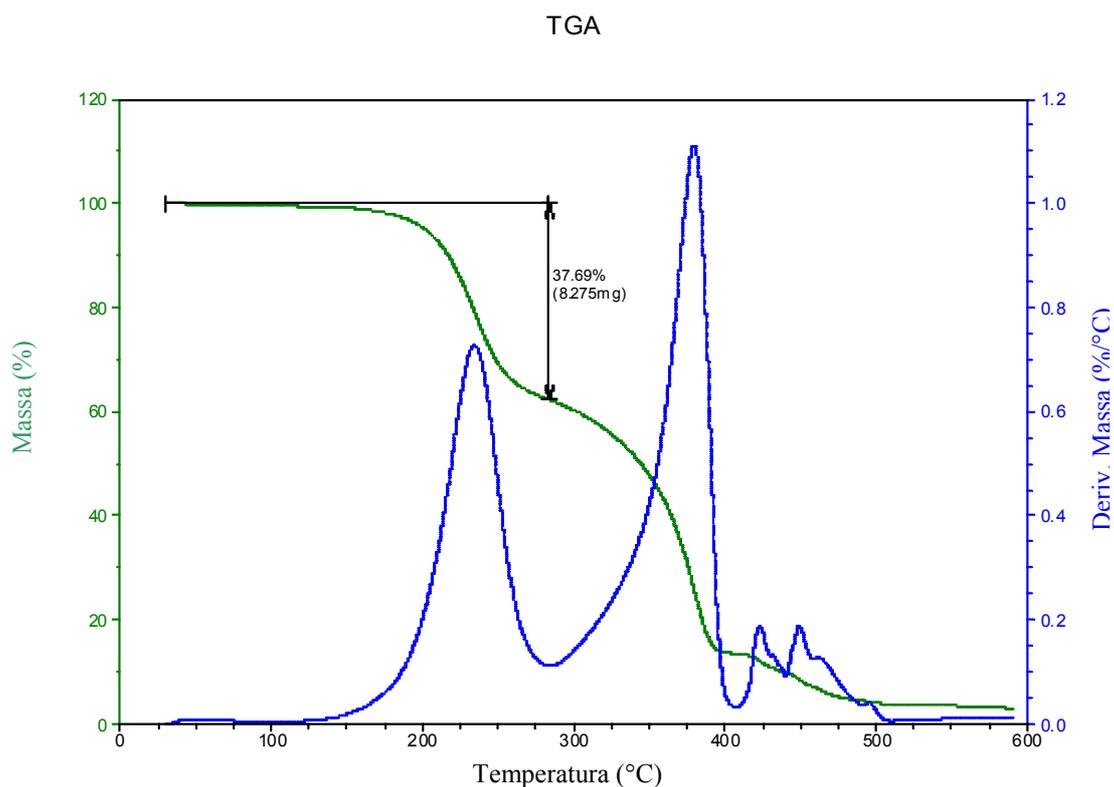


Figura B.1.1: Curvas TG e DTG do óleo ácido de macaúba.

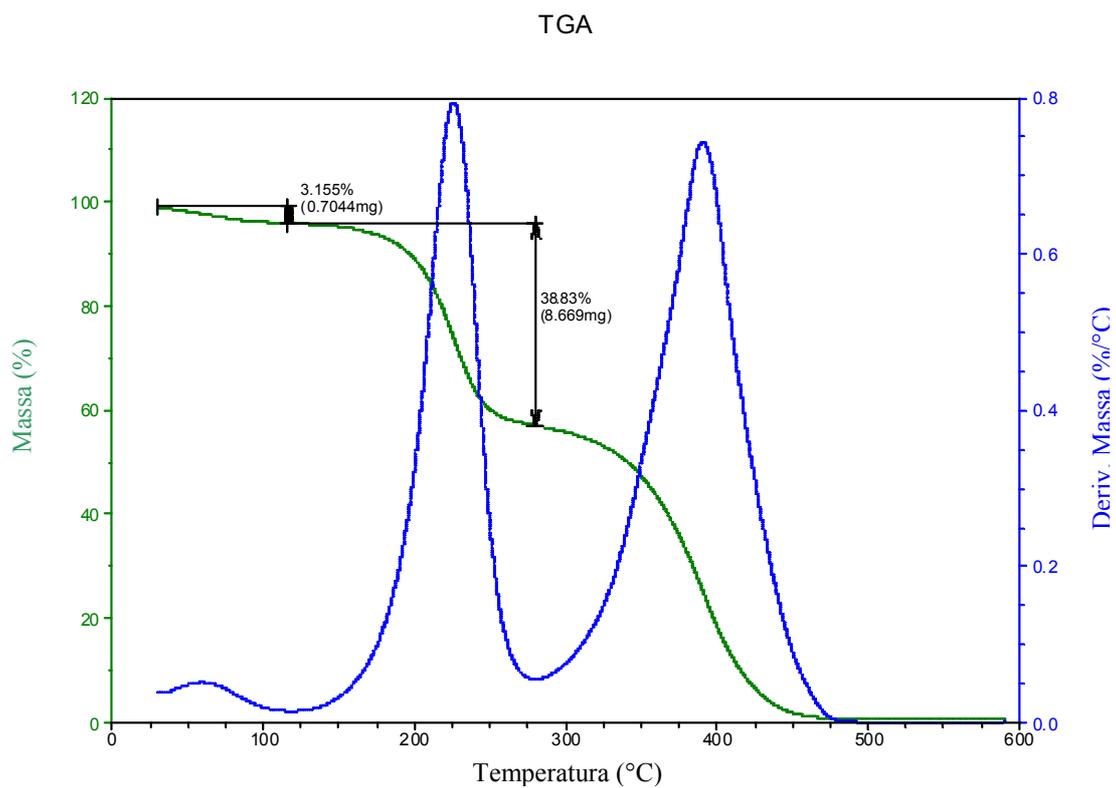


Figura B.1.2: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E01.

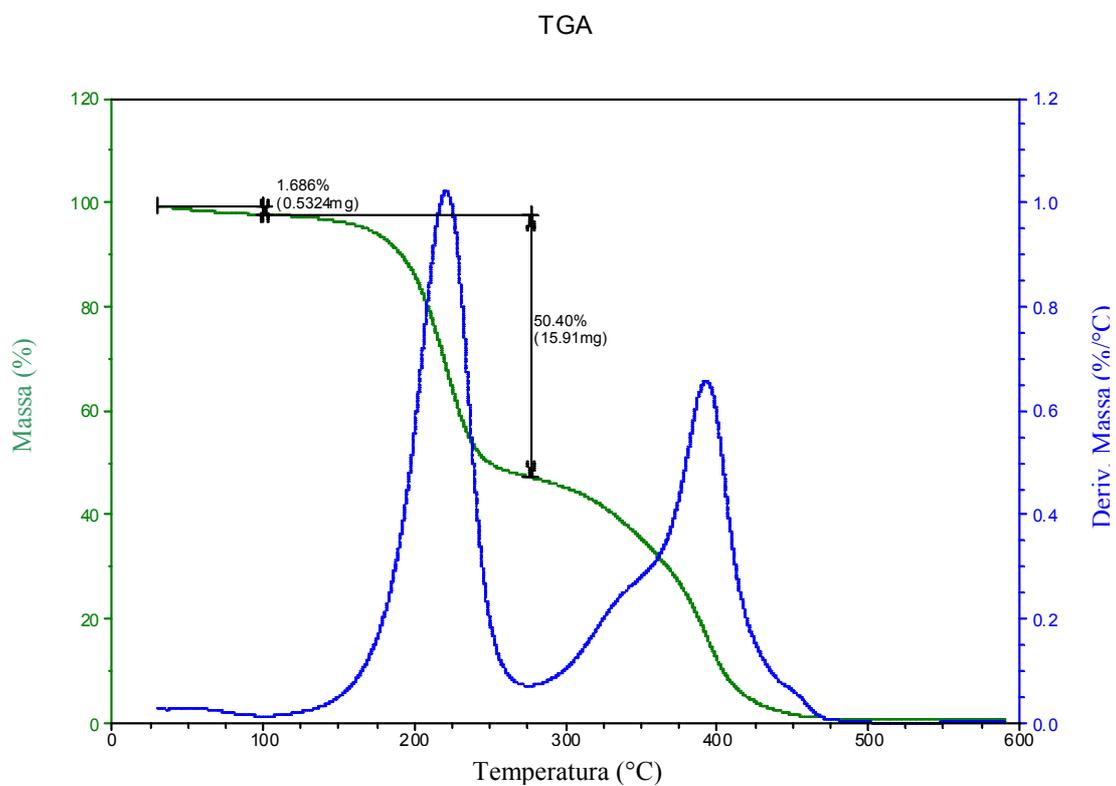


Figura B.1.3: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E02.

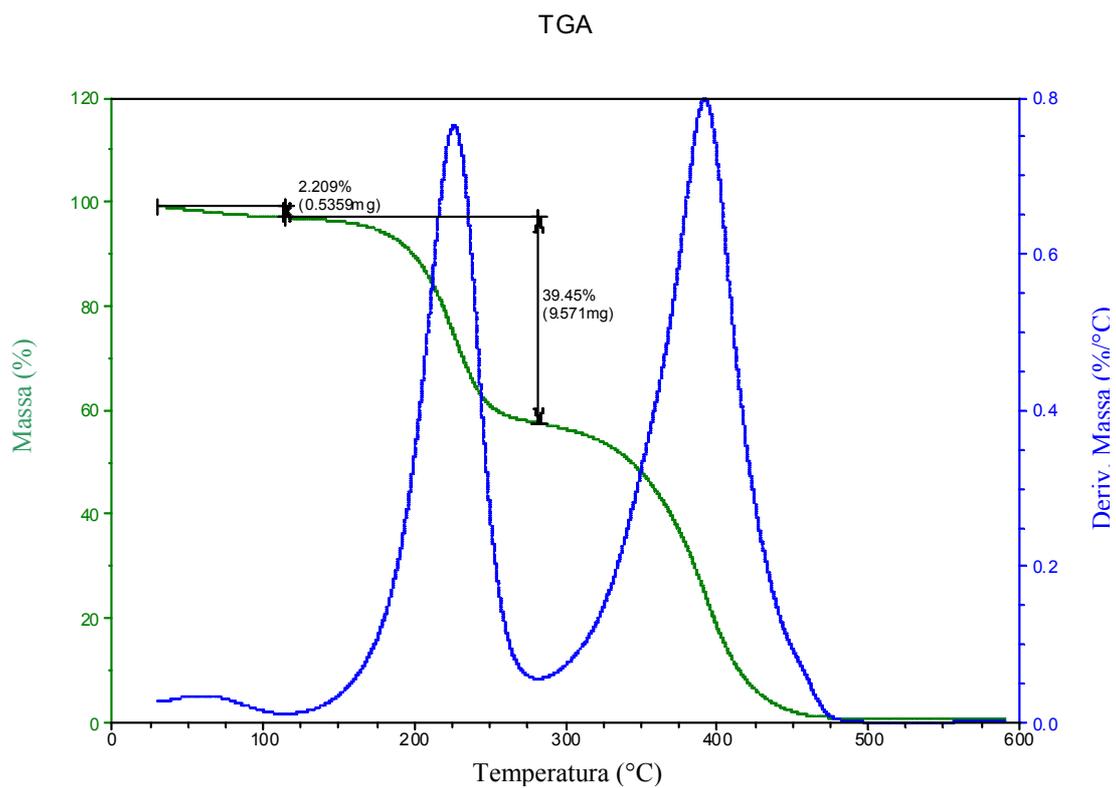


Figura B.1.4: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E03.

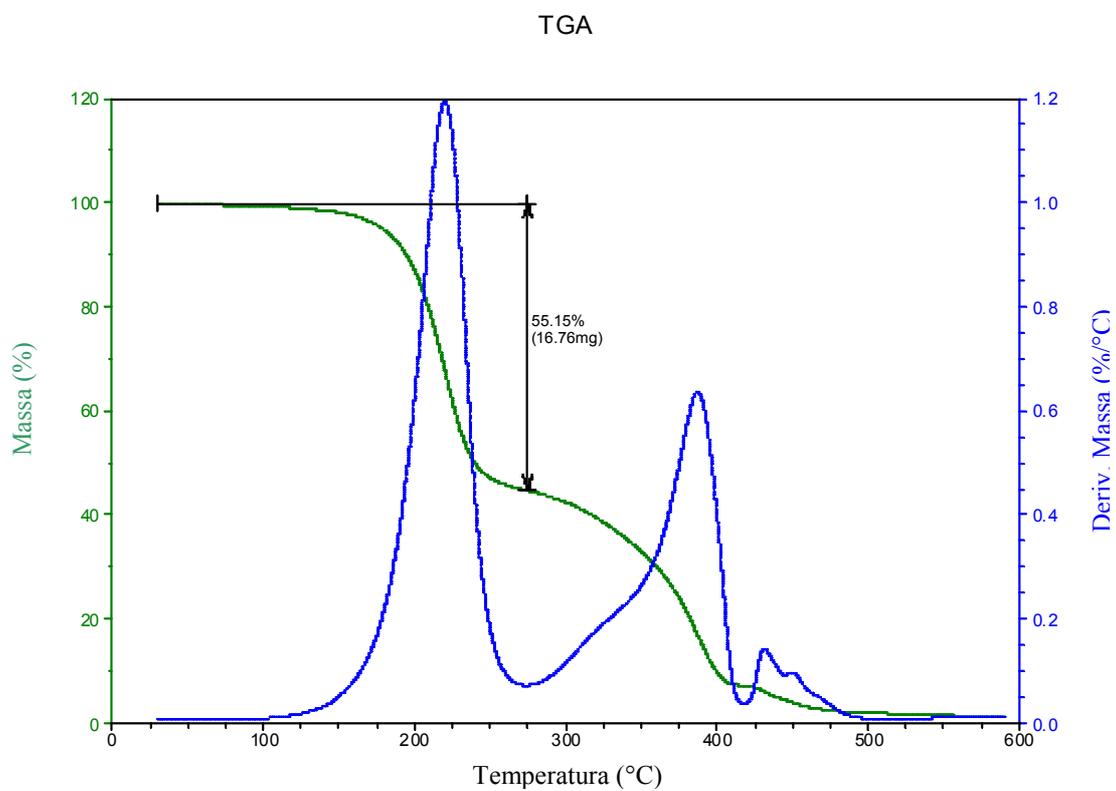


Figura B.1.5: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E04.

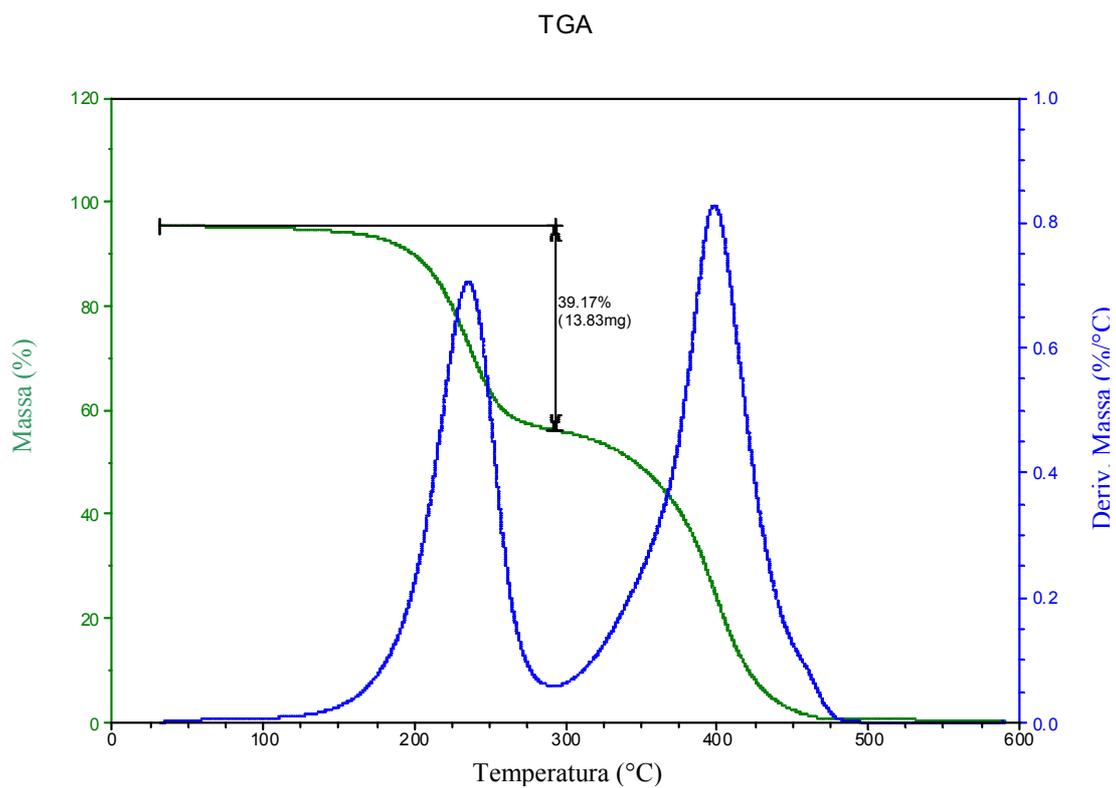


Figura B.1.6: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E05.

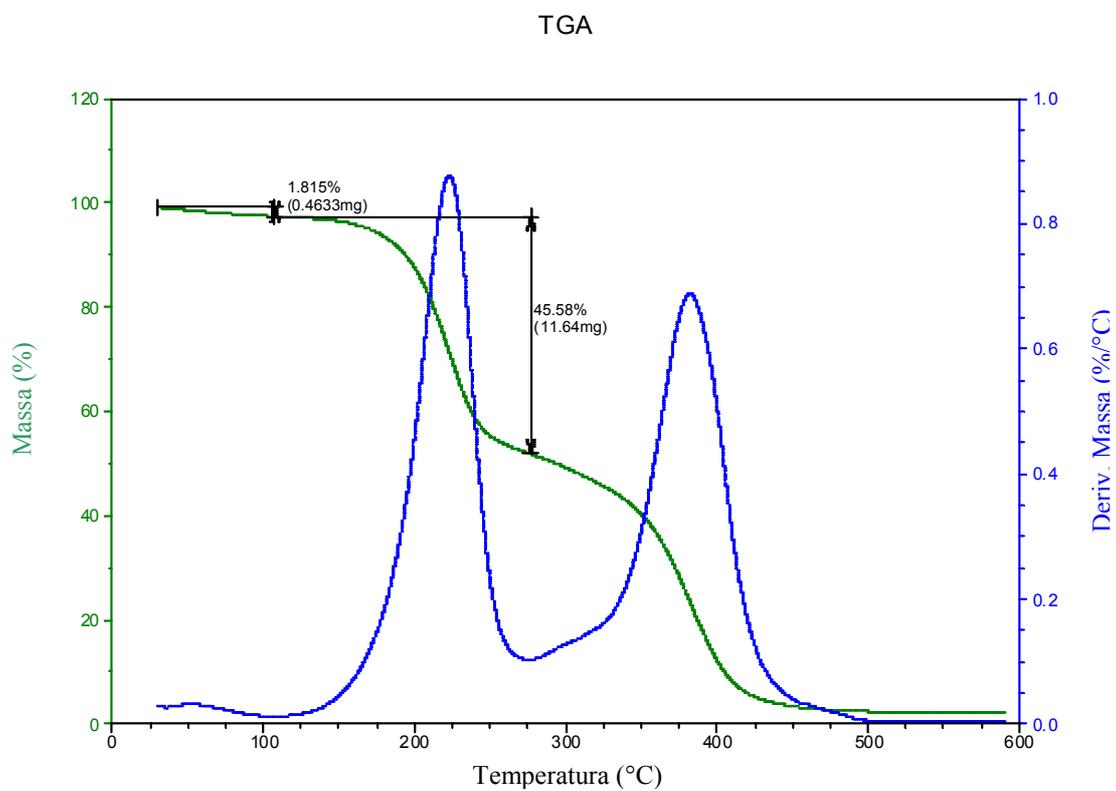


Figura B.1.7: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E06.

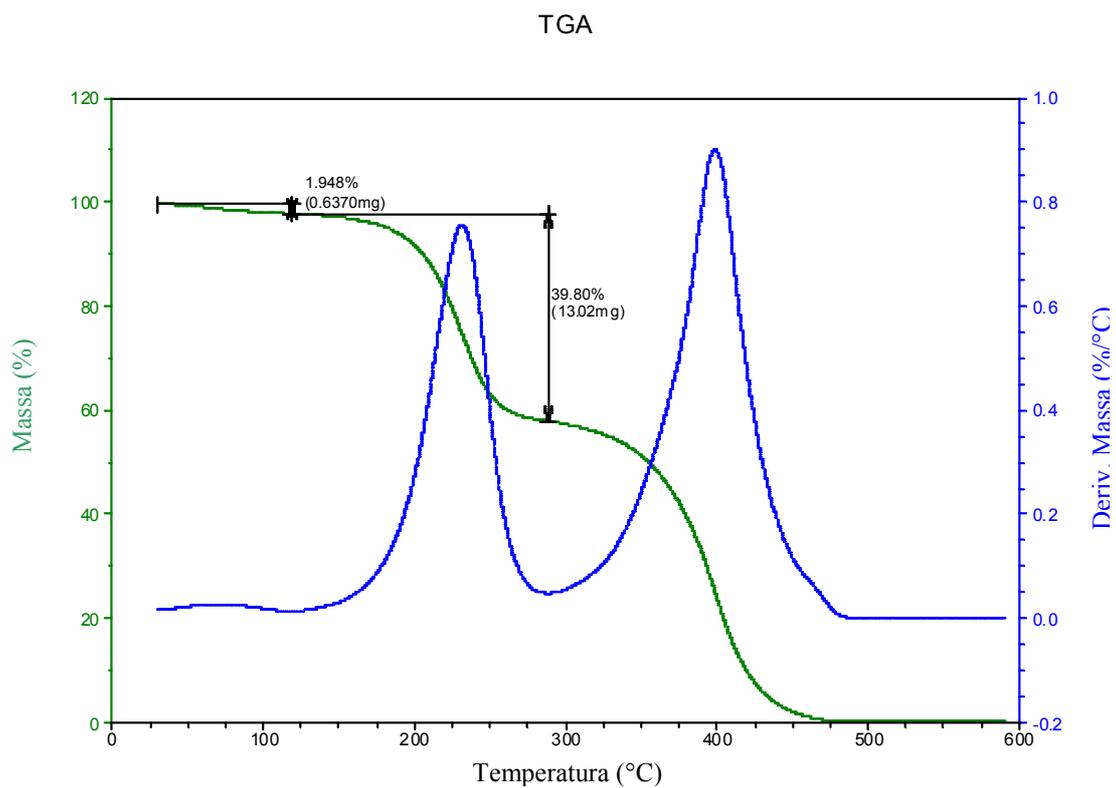


Figura B.1.8: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E07.

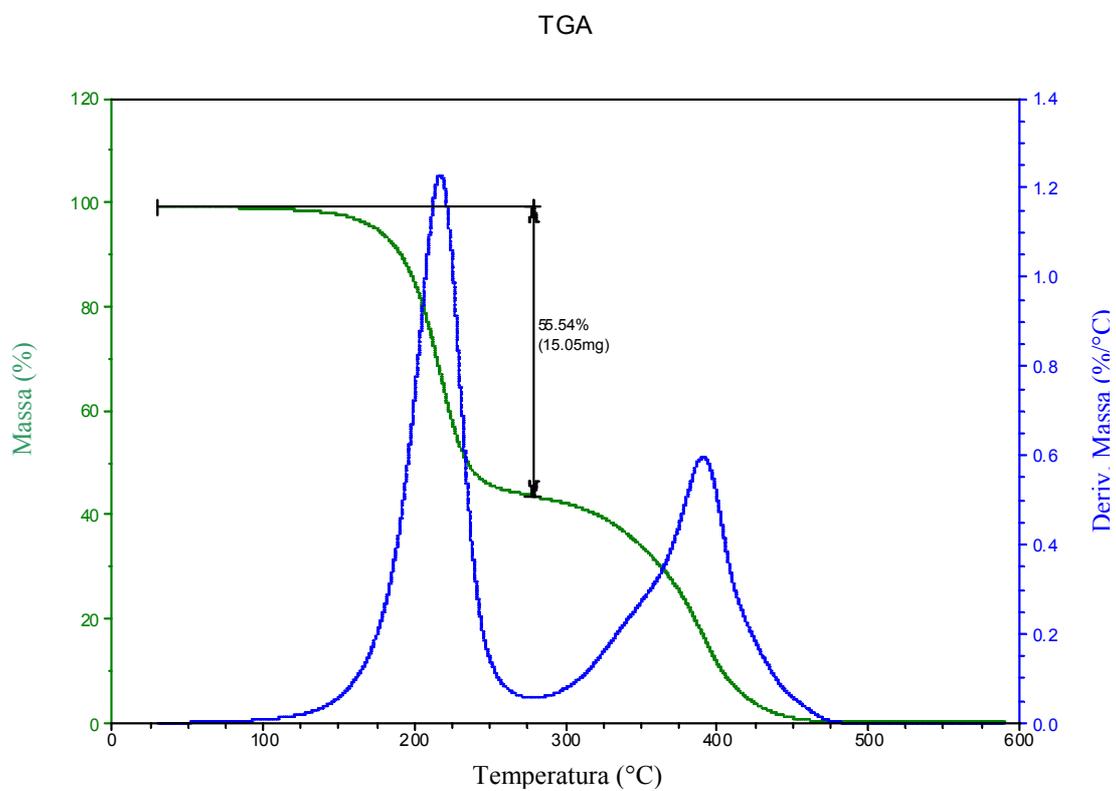


Figura B.1.9: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E08.

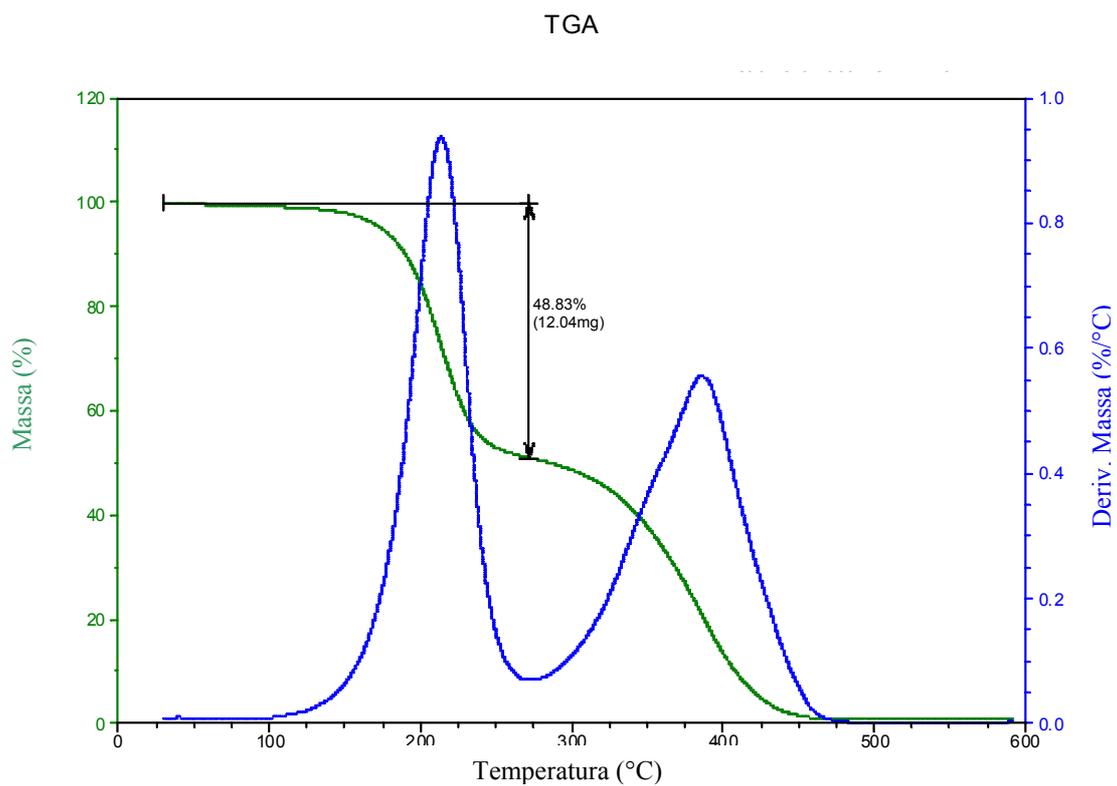


Figura B.1.10: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E09.

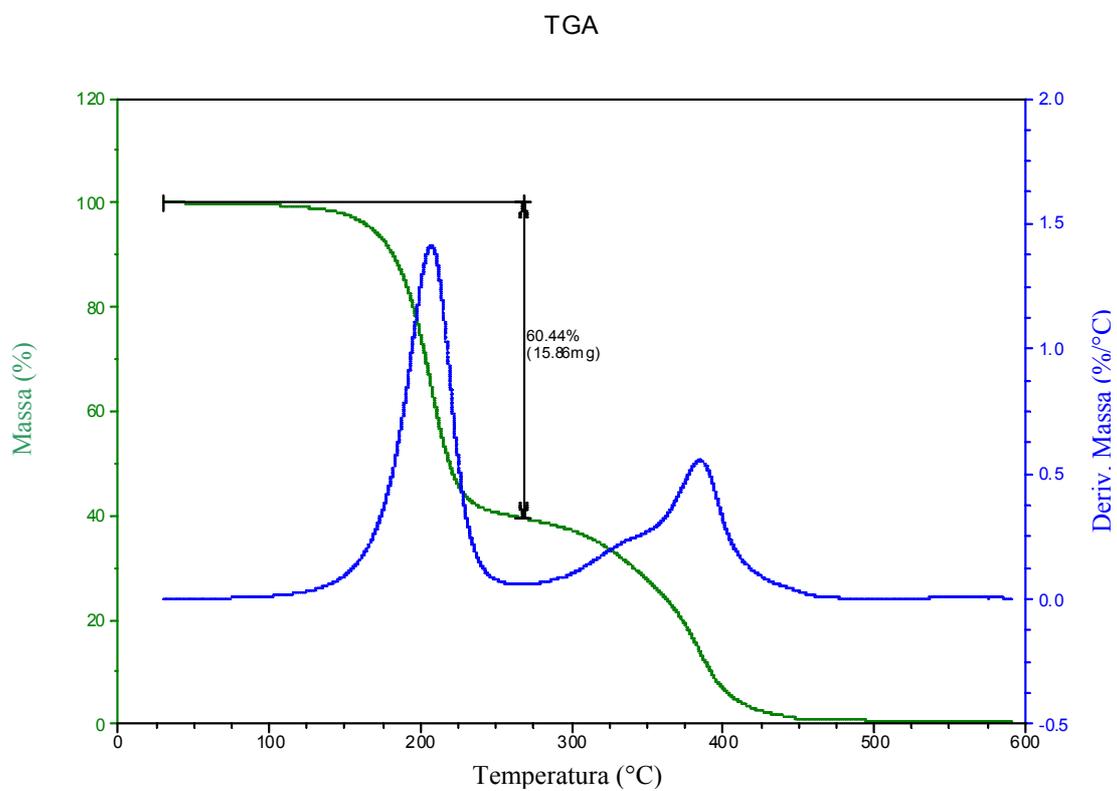


Figura B.1.11: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E10.

TGA

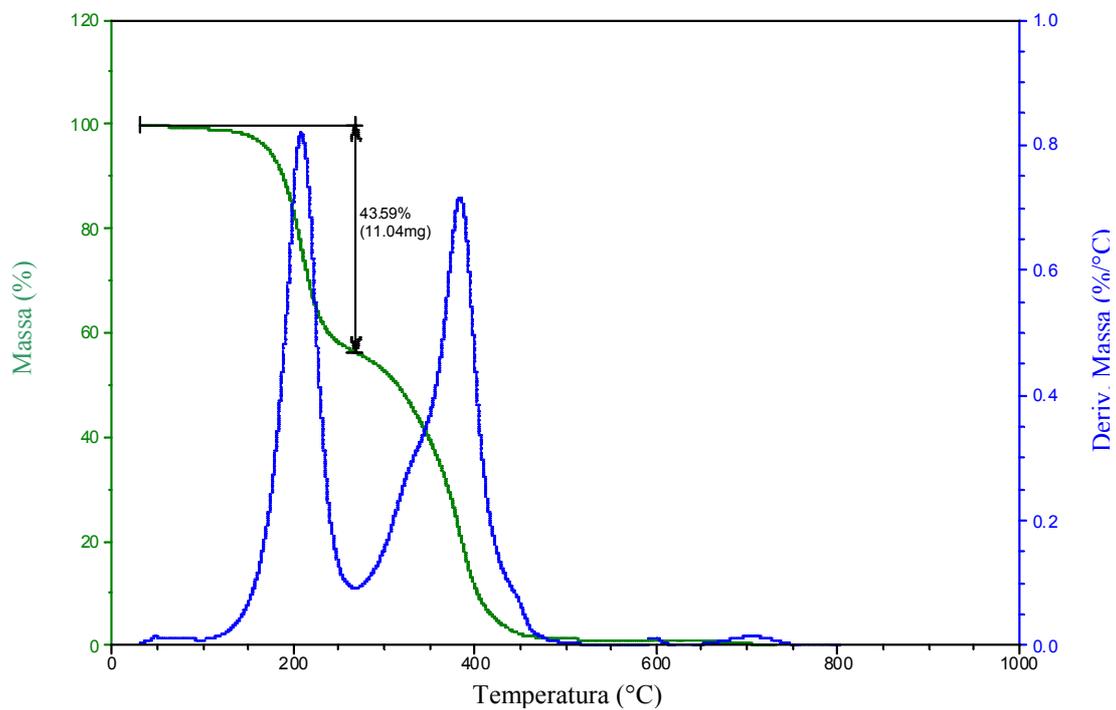


Figura B.1.12: Curvas TG e DTG do produto da esterificação E11.

TGA

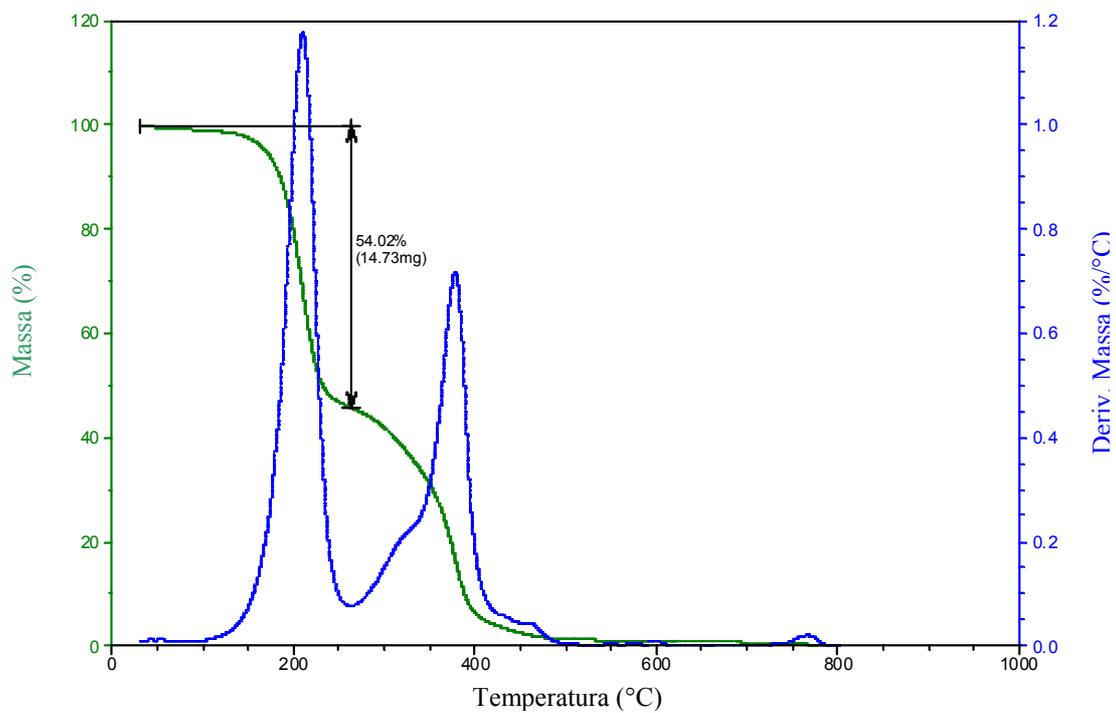


Figura B.1.13: Curvas TG e DTG do produto da esterificação ETa.

B.2. Transesterificação

TGA

01

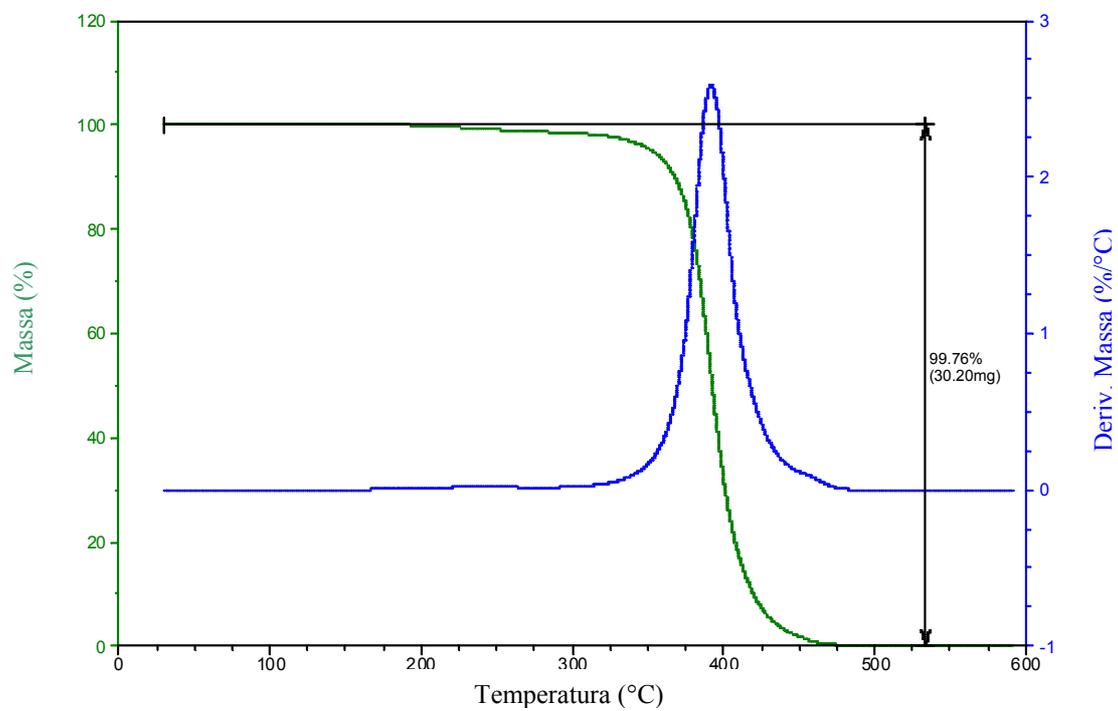


Figura B.2.1: Curvas TG e DTG do óleo de macaúba.

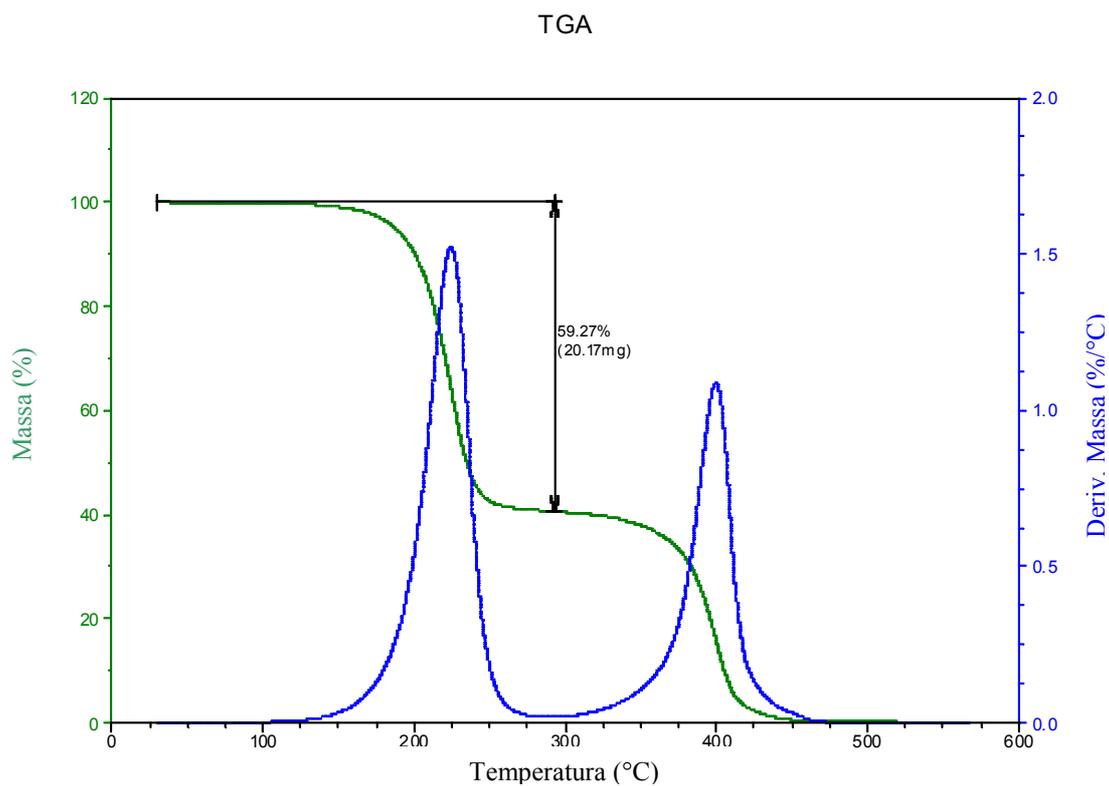


Figura B.2.2: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T01.

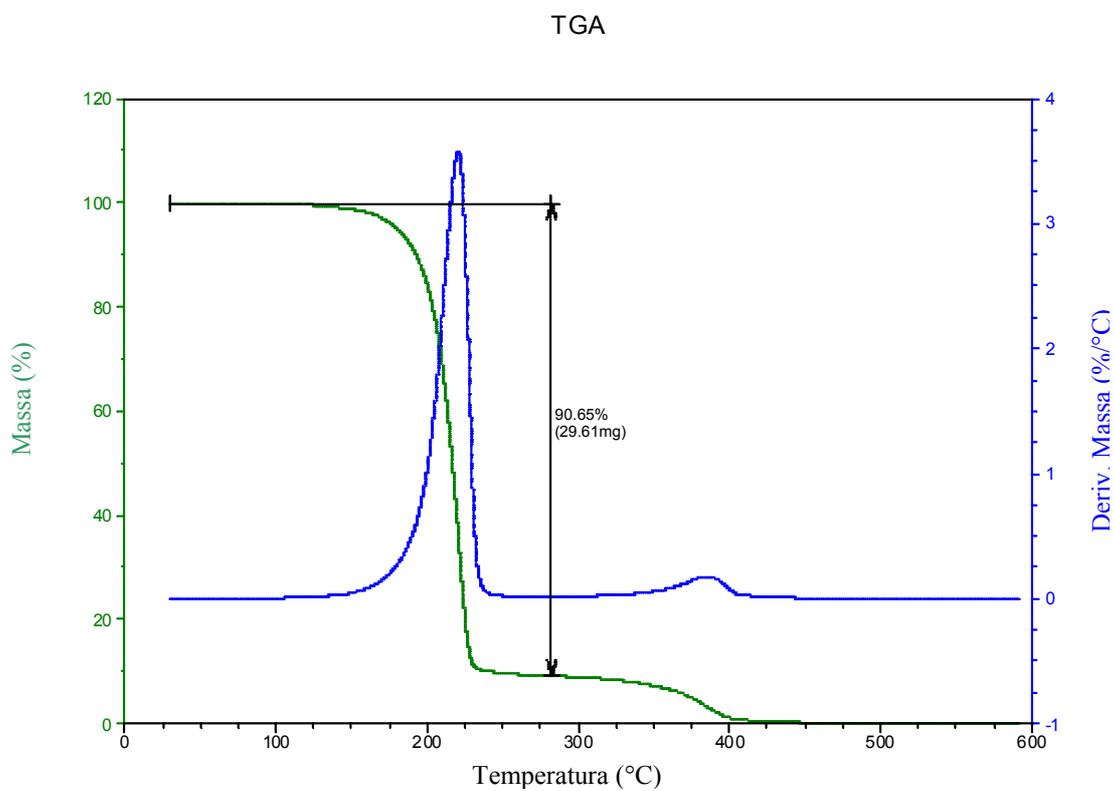


Figura B.2.3: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T02.

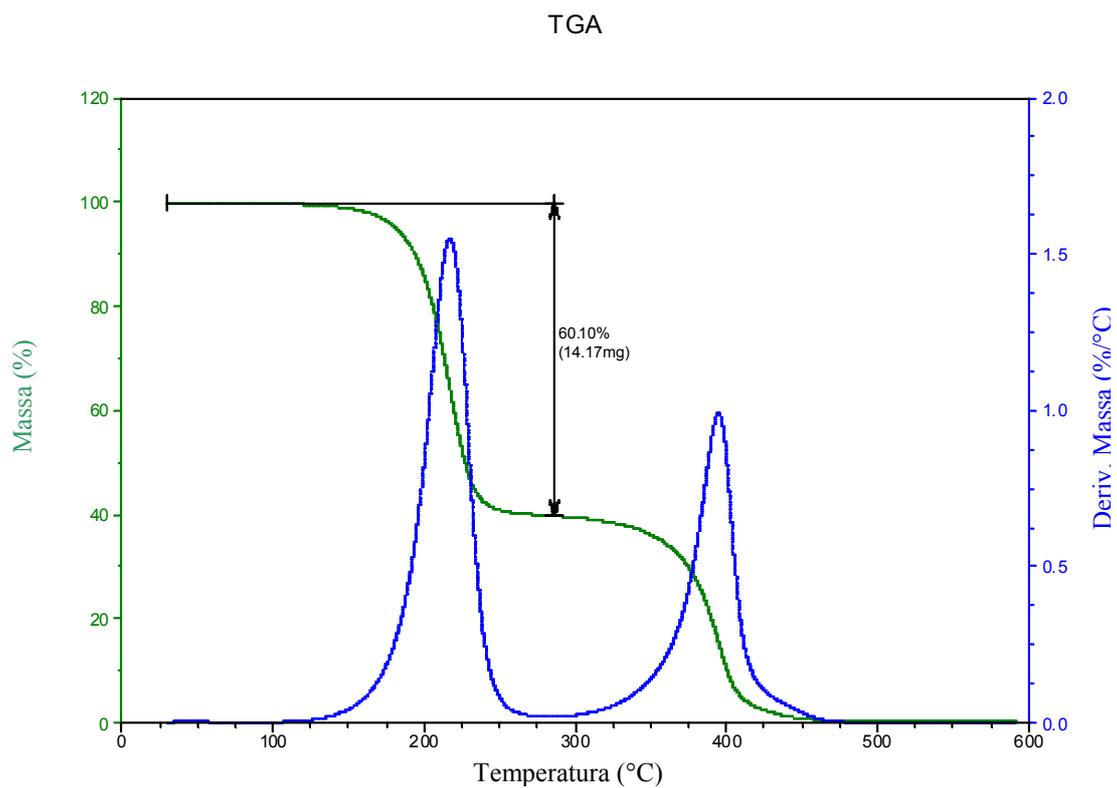


Figura B.2.4: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T03.

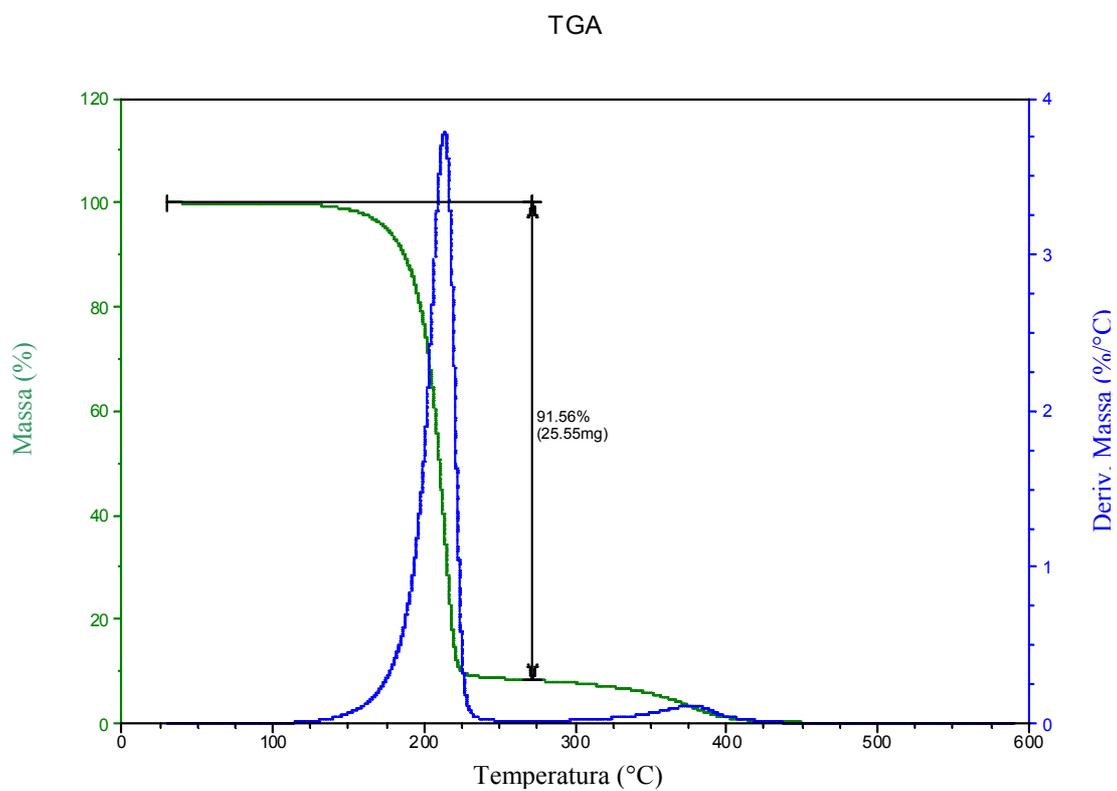


Figura B.2.5: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T04.

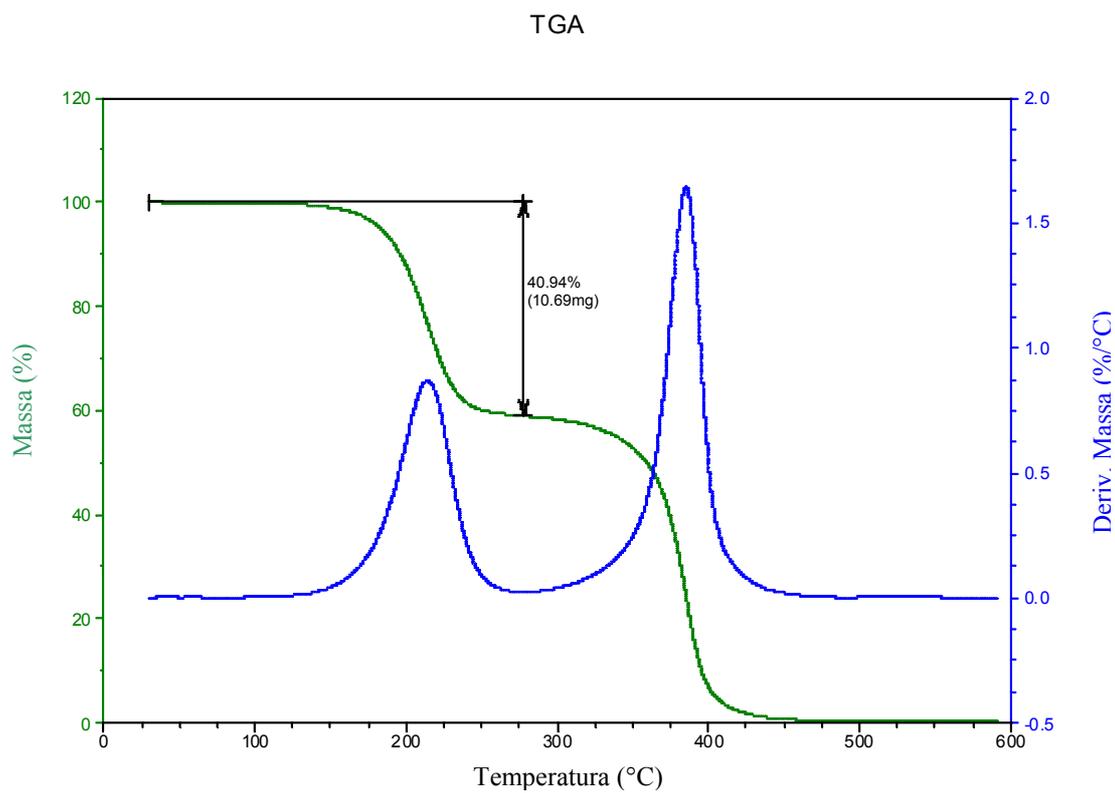


Figura B.2.6: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T05.

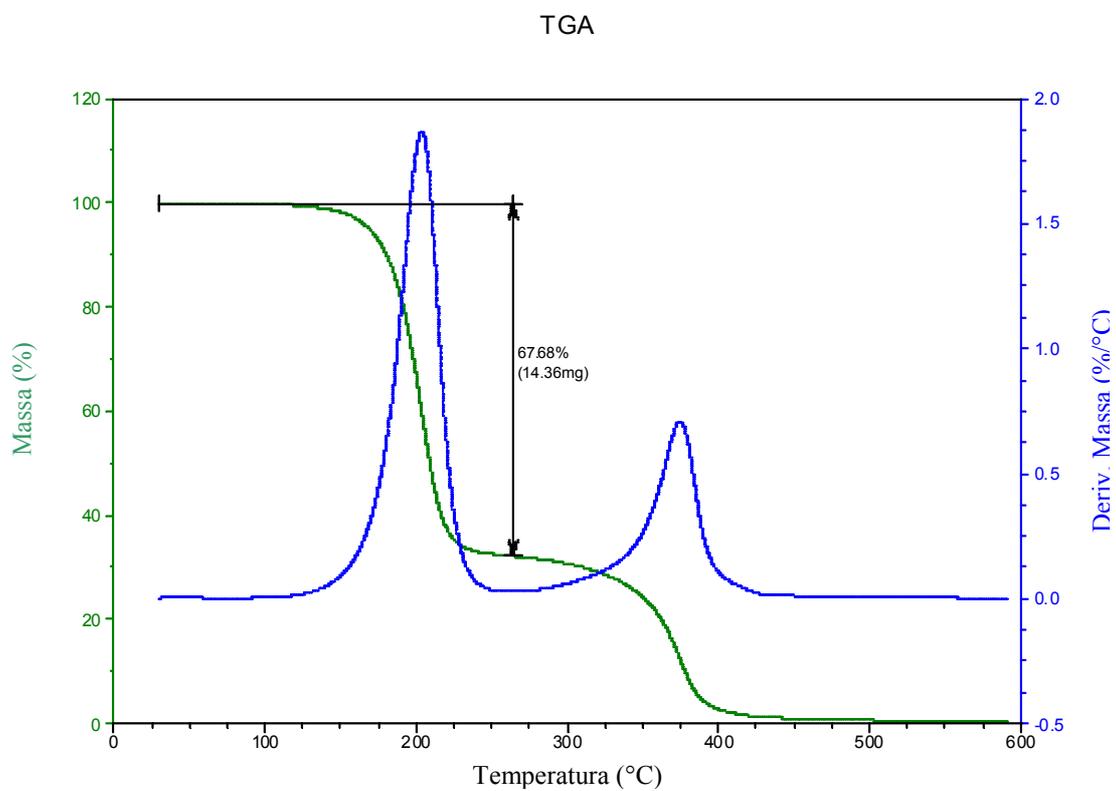


Figura B.2.7: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T06.

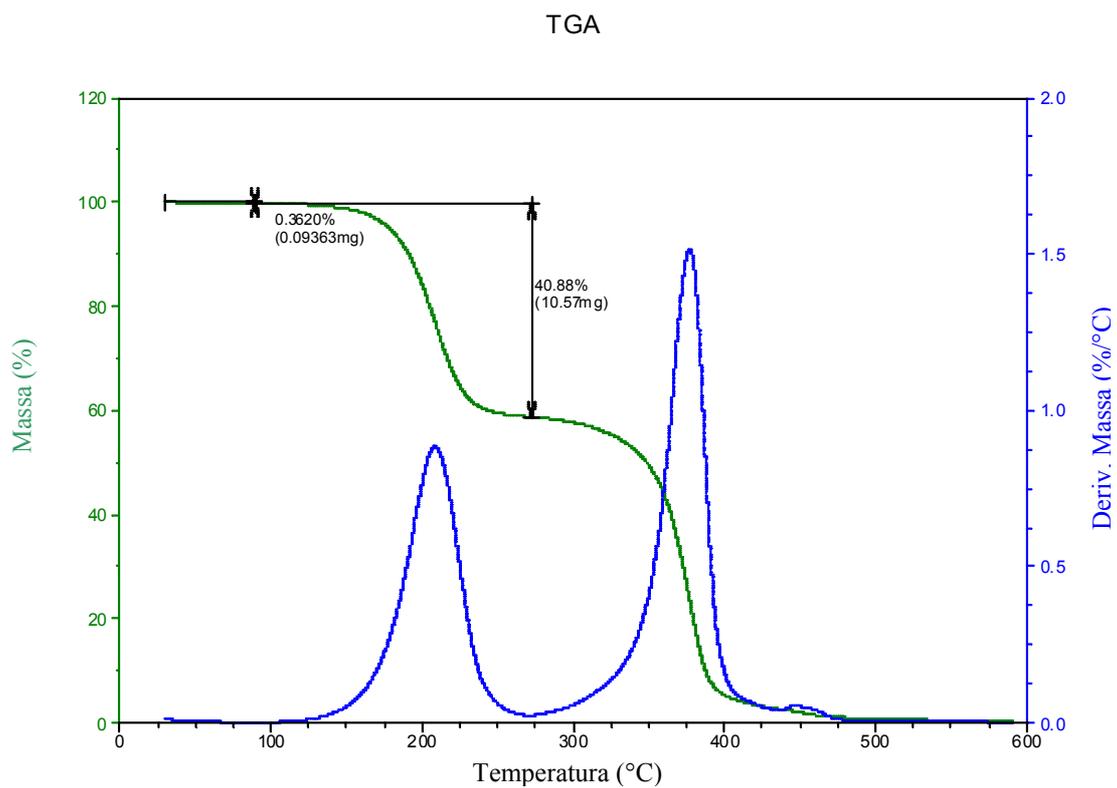


Figura B.2.8: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T07.

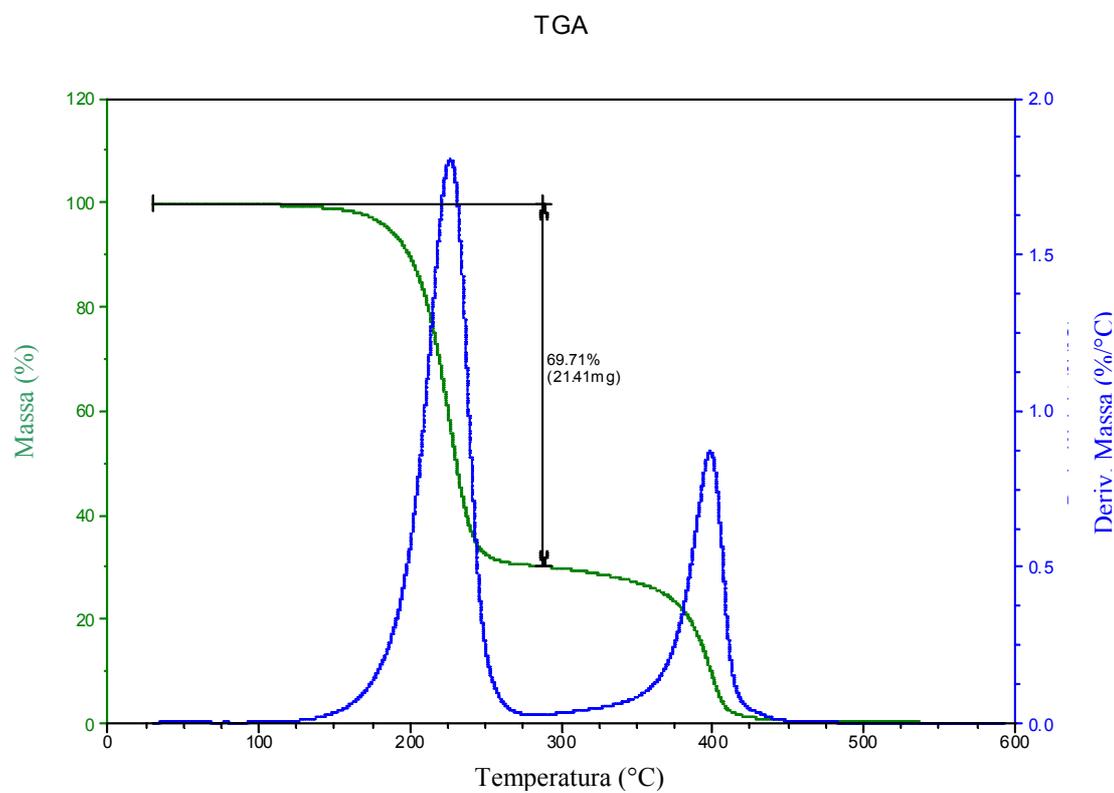


Figura B.2.9: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T08.

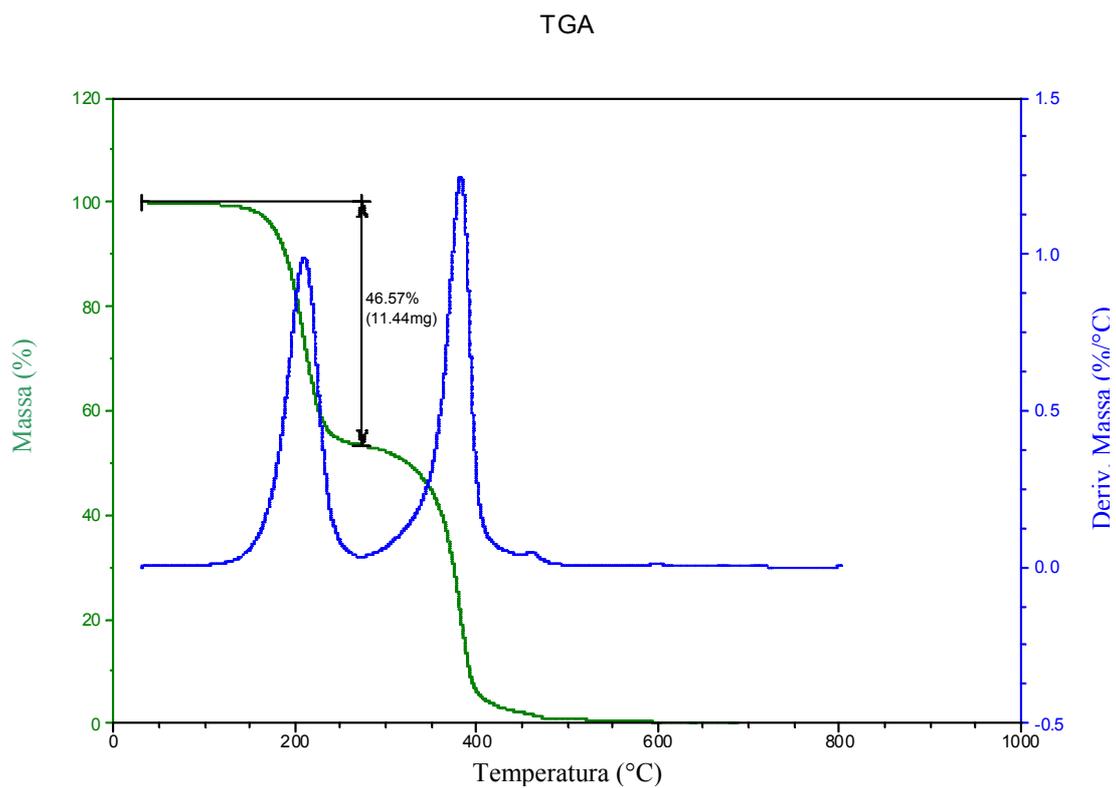


Figura B.2.10: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T09.

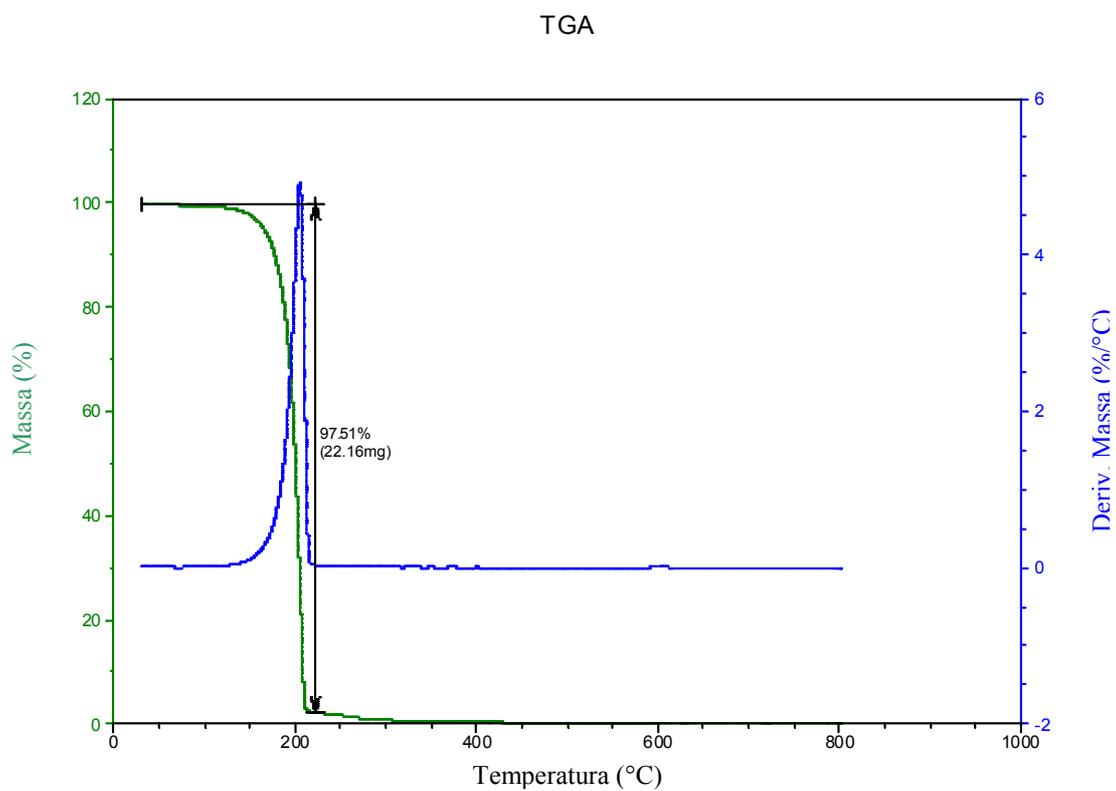


Figura B.2.11: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T10.

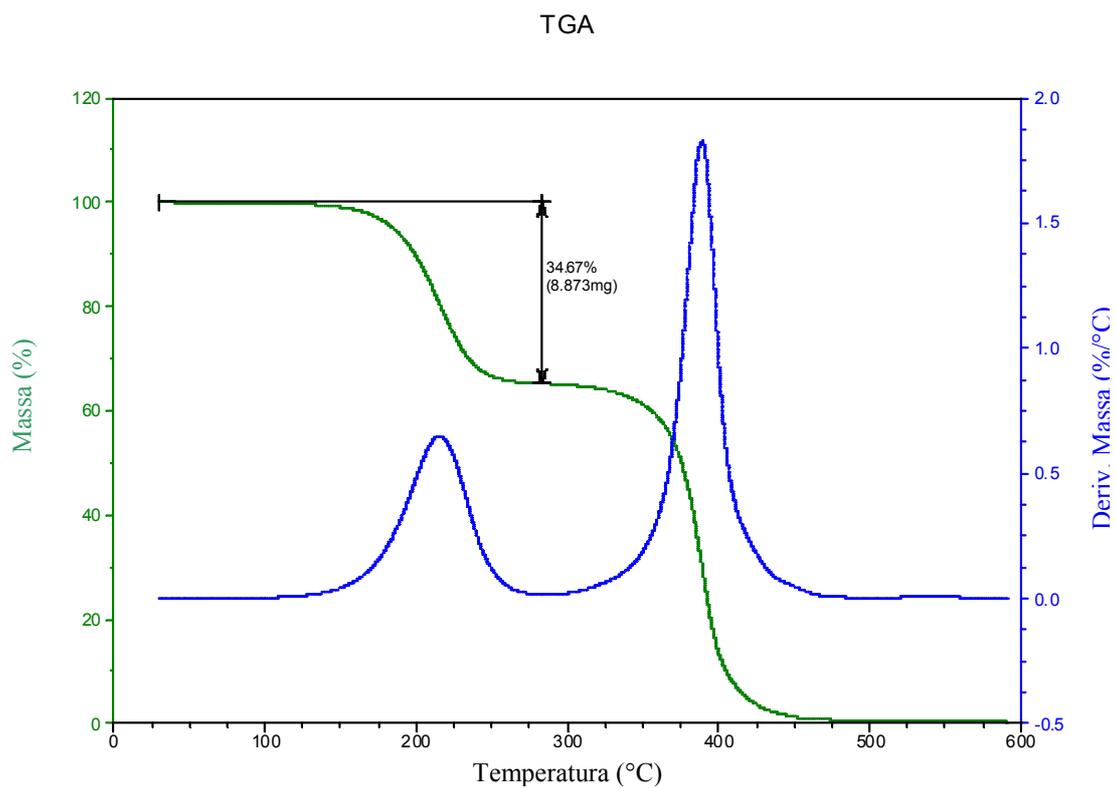


Figura B.2.12: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T11.

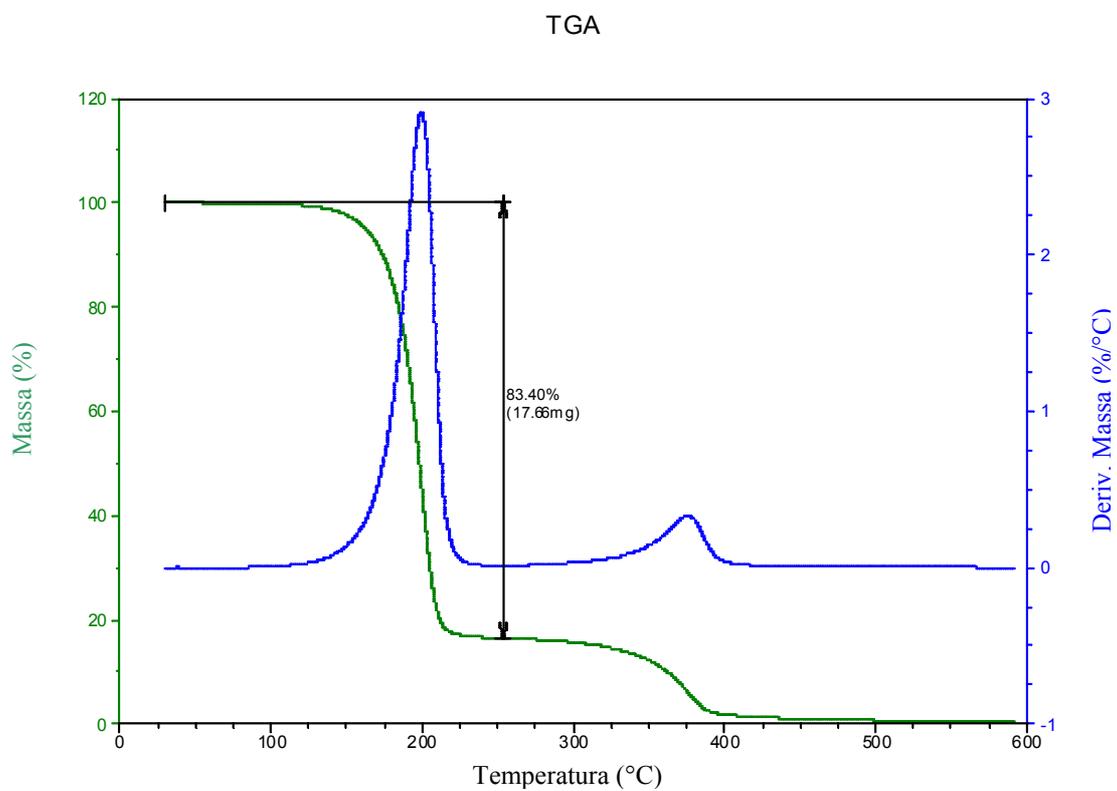


Figura B.2.13: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação T12.

TGA

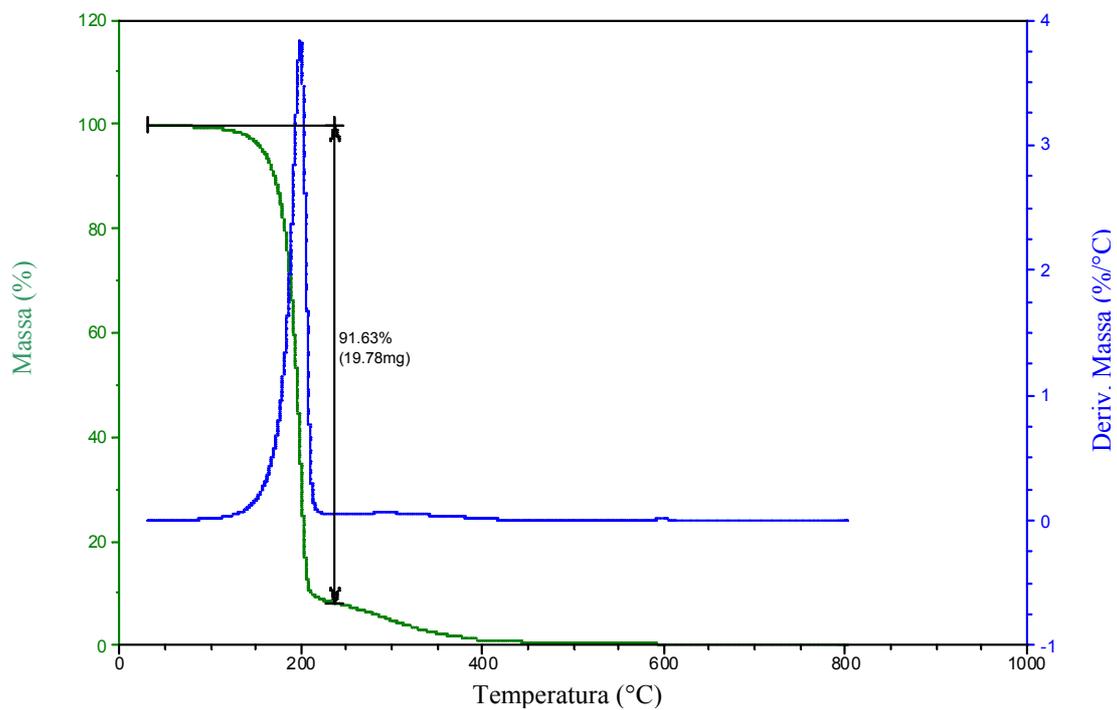


Figura B.2.14: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação ETb.

TGA

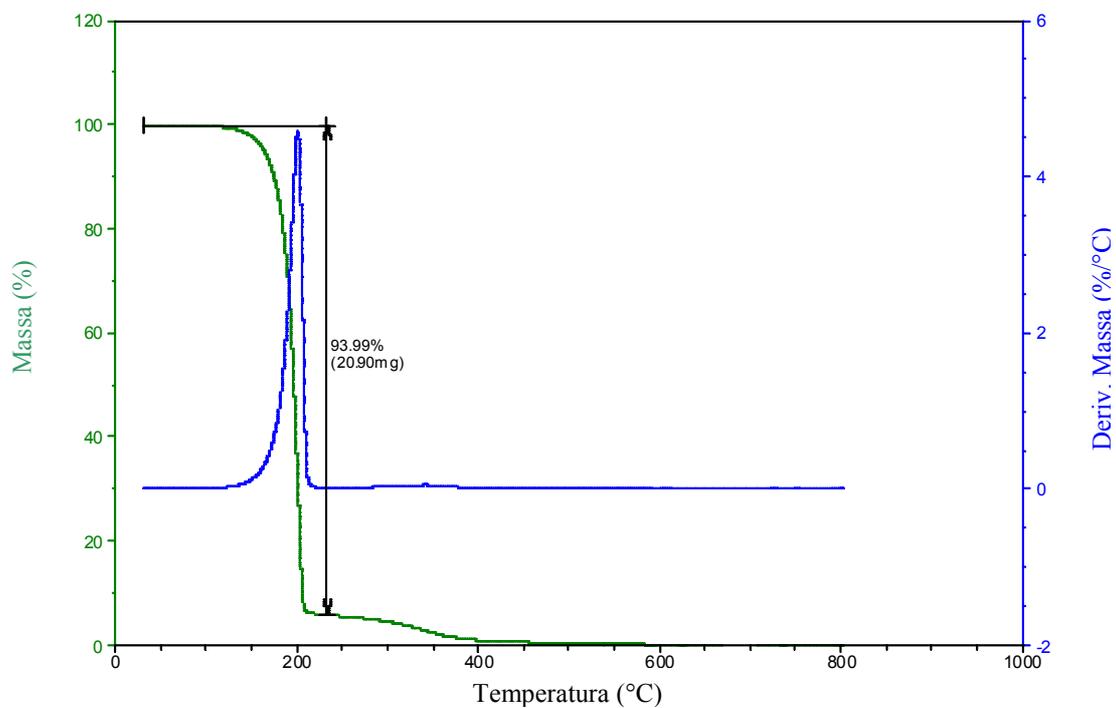


Figura B.2.15: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação TTa.

TGA

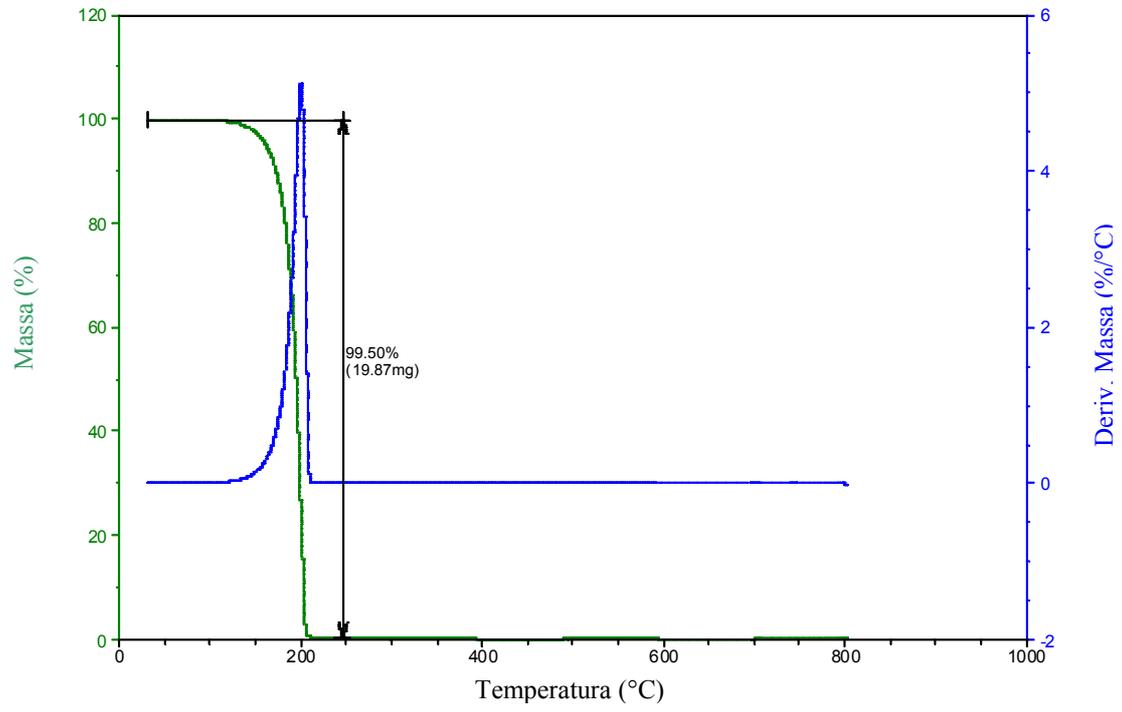


Figura B.2.16: Curvas TG e DTG do produto da transesterificação TTb.

ANEXO C: Planejamento e Análise de Experimentos: Relatórios gerados pelo software Minitab 14

C.1. Esterificação

Minitab Project Report

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 1
Base runs: 8 Total runs: 8
Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 2; 2; 2

General Linear Model: Acidez versus Razao molar; Tempo; Temperatura

Factor	Type	Levels	Values
Razao molar	fixed	2	10; 20
Tempo	fixed	2	6; 8
Temperatura	fixed	2	60; 90

Analysis of Variance for Acidez, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Razao molar	1	0,15	0,15	0,15	0,14	0,773
Tempo	1	14,91	14,91	14,91	13,61	0,169
Temperatura	1	938,74	938,74	938,74	857,14	0,022
Razao molar*Tempo	1	0,41	0,41	0,41	0,38	0,649
Razao molar*Temperatura	1	7,30	7,30	7,30	6,66	0,235
Tempo*Temperatura	1	1,17	1,17	1,17	1,07	0,489
Error	1	1,10	1,10	1,10		
Total	7	963,78				

S = 1,04652 R-Sq = 99,89% R-Sq(adj) = 99,20%

C.2. Transesterificação

Minitab Project Report

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 1
Base runs: 8 Total runs: 8
Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 2; 2; 2

General Linear Model: GC versus Razao molar; Catalisador; Tempo

Factor	Type	Levels	Values
--------	------	--------	--------

Razao molar	fixed	2	10; 20
Catalisador	fixed	2	10; 20
Tempo	fixed	2	6; 8

Analysis of Variance for GC, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Razao molar	1	995,70	995,70	995,70	48,09	0,091
Catalisador	1	420,65	420,65	420,65	20,32	0,139
Tempo	1	15,48	15,48	15,48	0,75	0,546
Razao molar*Catalisador	1	22,34	22,34	22,34	1,08	0,488
Razao molar*Tempo	1	0,43	0,43	0,43	0,02	0,909
Catalisador*Tempo	1	2,43	2,43	2,43	0,12	0,790
Error	1	20,70	20,70	20,70		
Total	7	1477,73				

S = 4,55023 R-Sq = 98,60% R-Sq(adj) = 90,19%

ANEXO D: Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR)

D.1. Esterificação

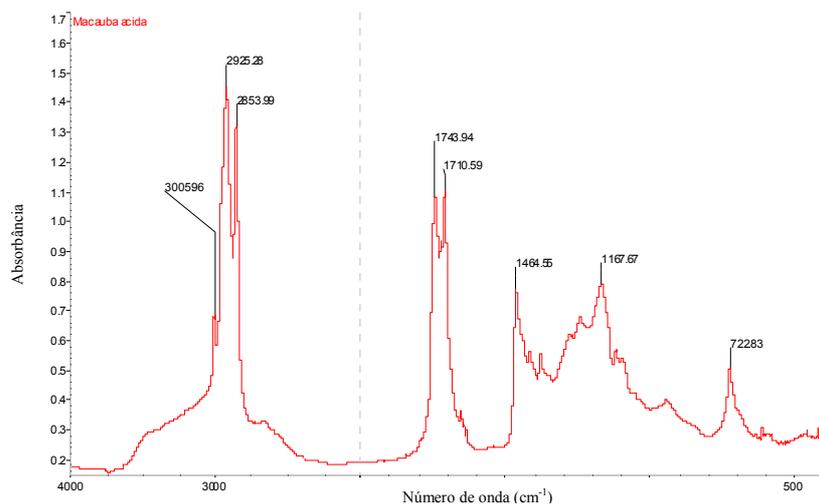


Figura D.1.1: Espectro FT-IR do óleo ácido de macaúba.

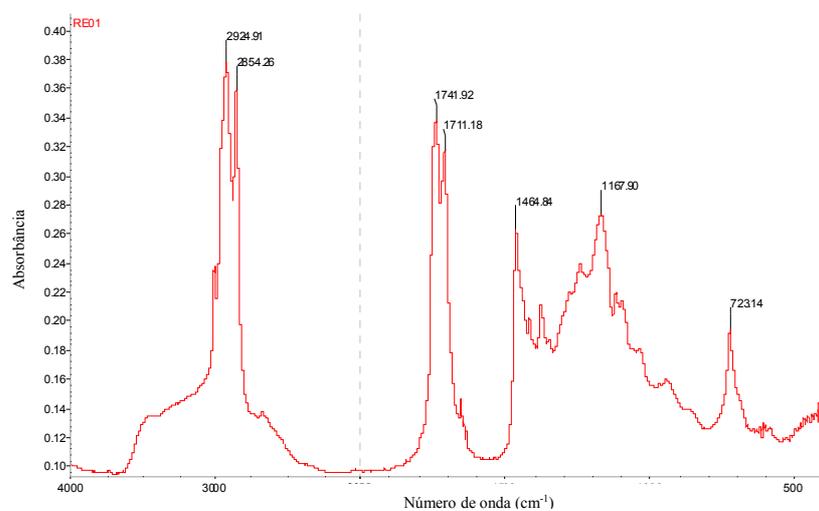


Figura D.1.2: Espectro FT-IR do produto da esterificação E01.

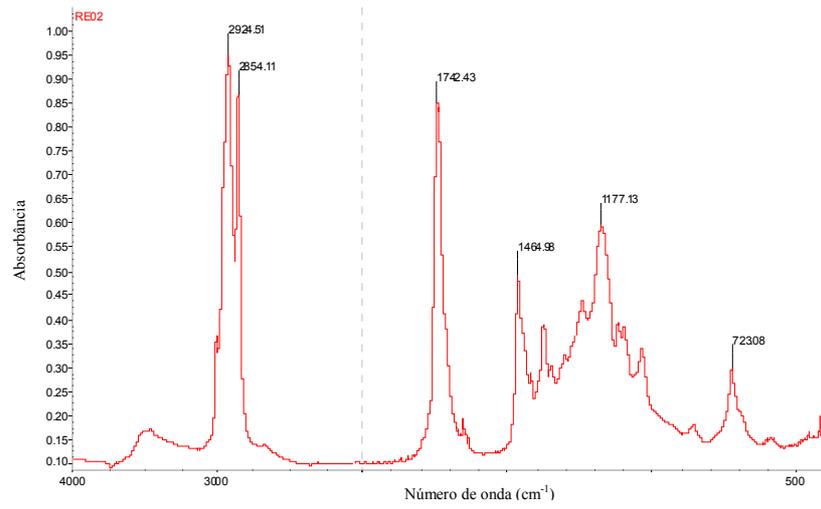


Figura D.1.3: Espectro FT-IR do produto da esterificação E02.

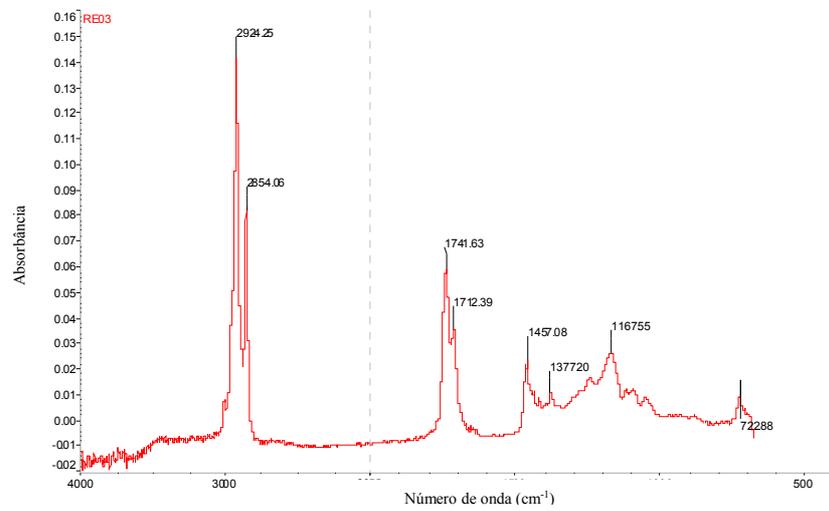


Figura D.1.4: Espectro FT-IR do produto da esterificação E03.

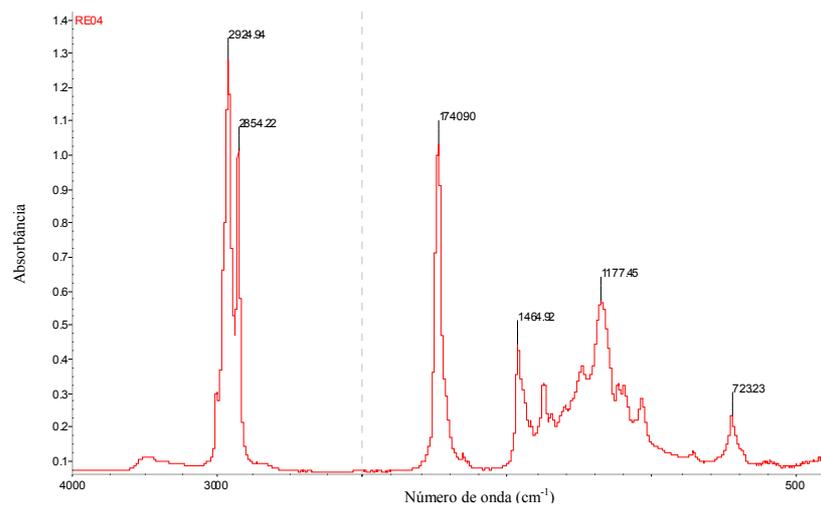


Figura D.1.5: Espectro FT-IR do produto da esterificação E04.

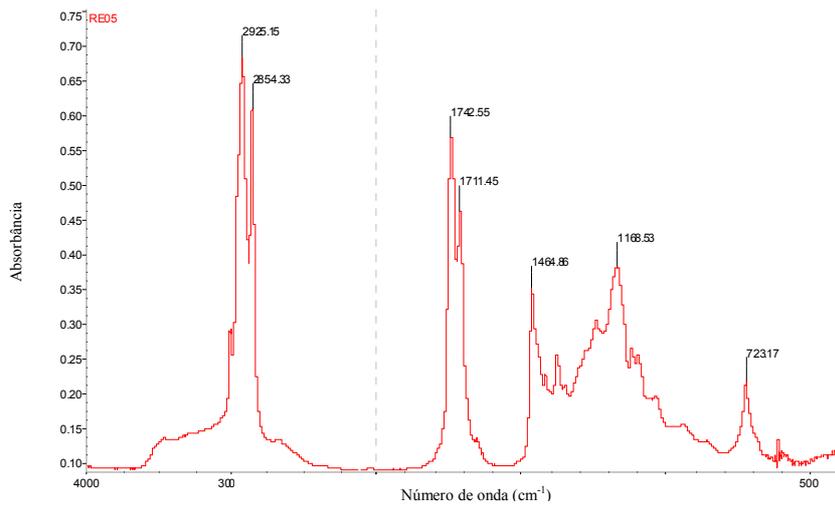


Figura D.1.6: Espectro FT-IR do produto da esterificação E05.

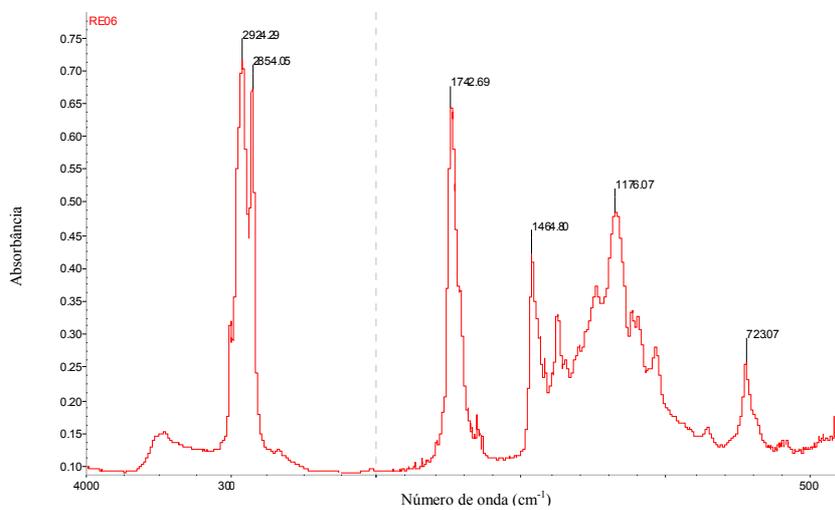


Figura D.1.7: Espectro FT-IR do produto da esterificação E06.

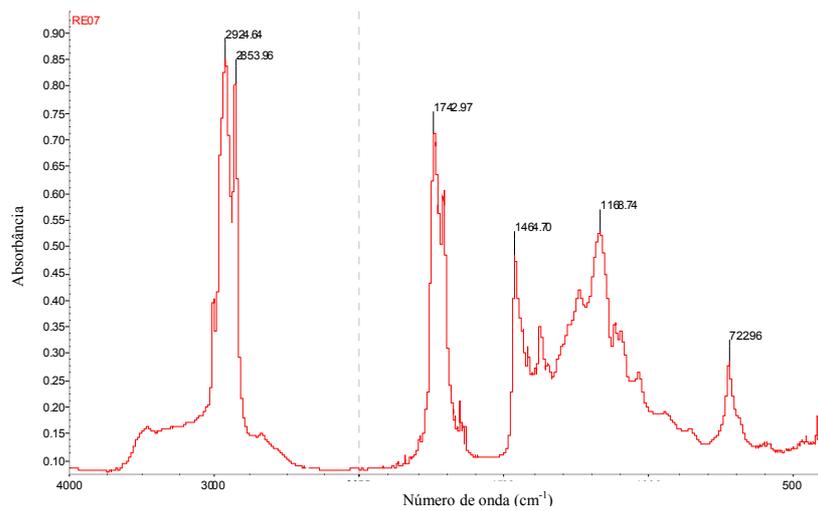


Figura D.1.8: Espectro FT-IR do produto da esterificação E07.

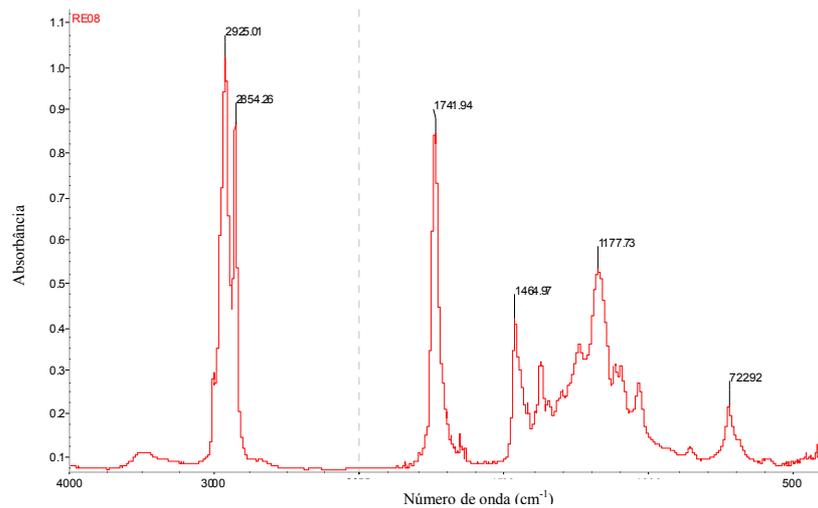


Figura D.1.9: Espectro FT-IR do produto da esterificação E08.

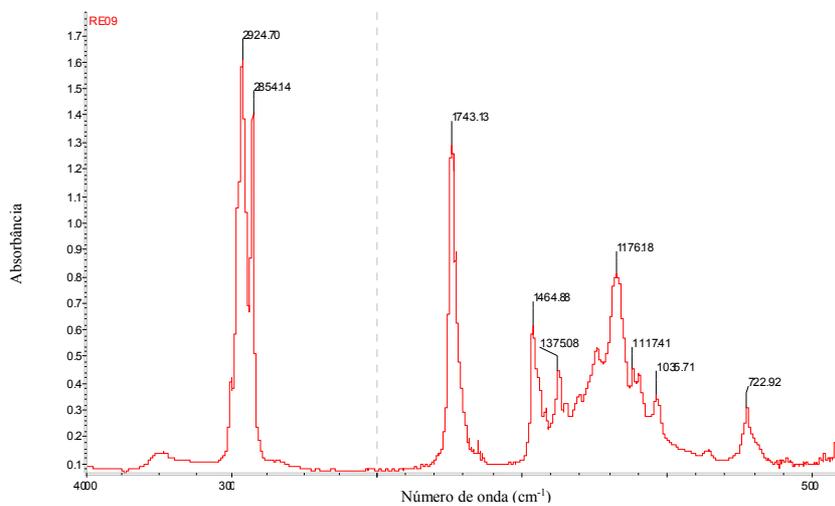


Figura D.1.10: Espectro FT-IR do produto da esterificação E09.

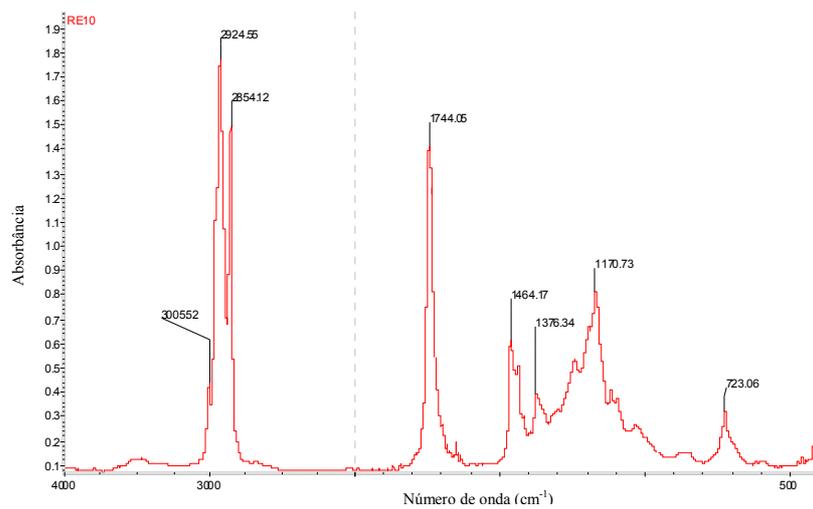


Figura D.1.11: Espectro FT-IR do produto da esterificação E10.

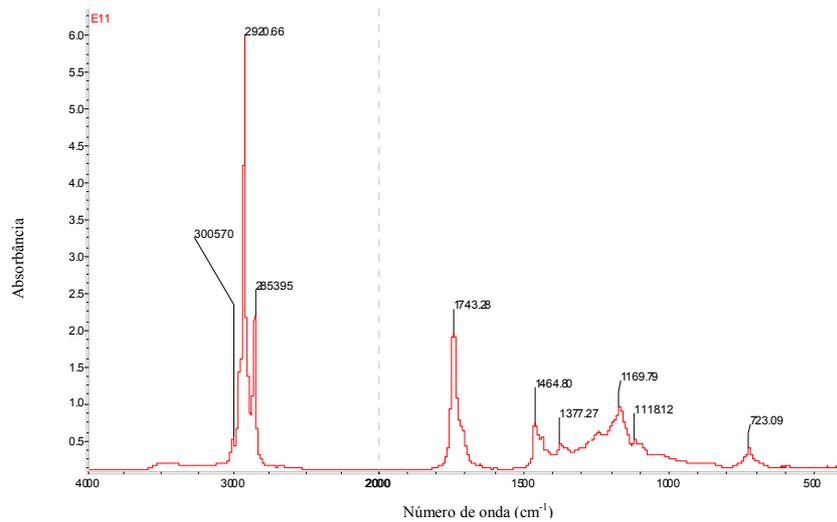


Figura D.1.12: Espectro FT-IR do produto da esterificação E11.

D.2. Transesterificação

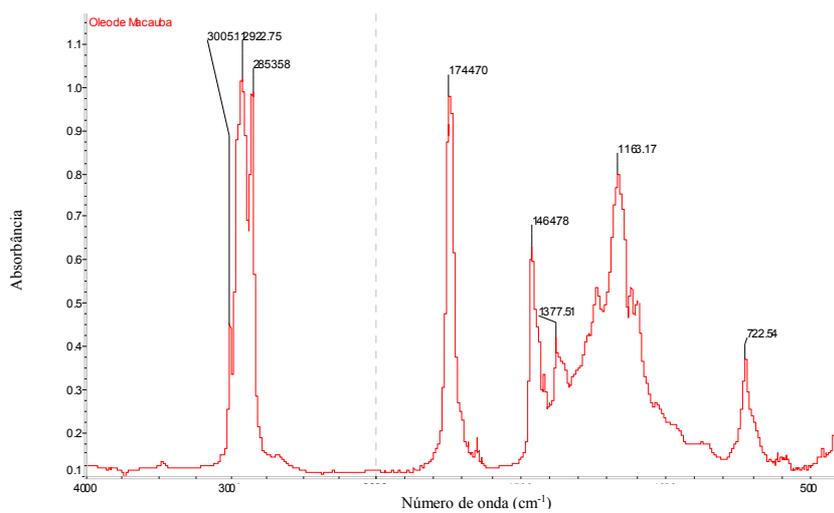


Figura D.2.1: Espectro FT-IR do óleo de macaúba.

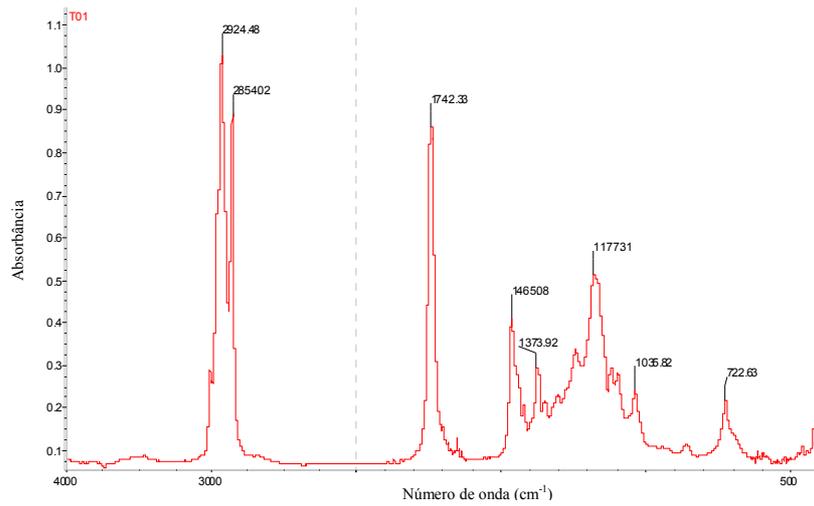


Figura D.2.2: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T01.

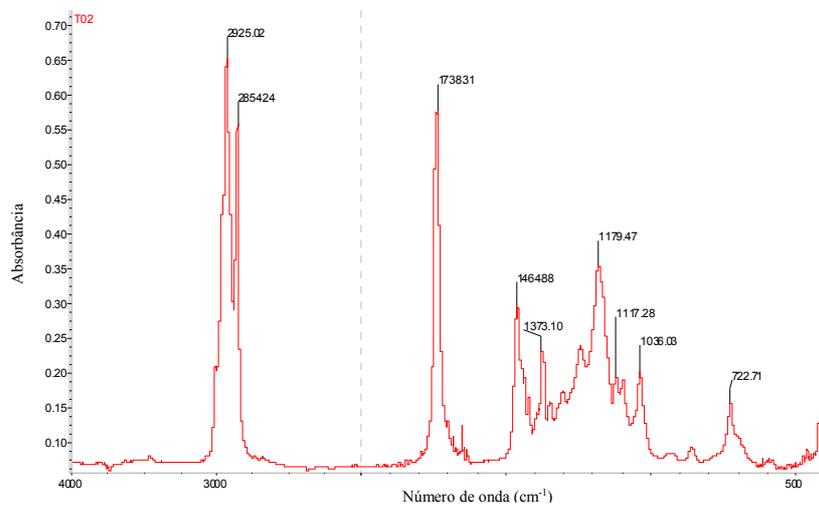


Figura D.2.3: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T02.

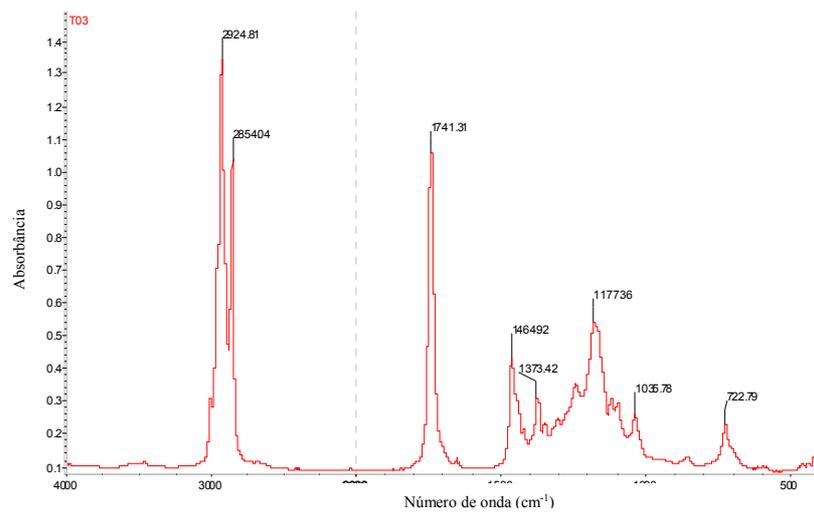


Figura D.2.4: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T03.

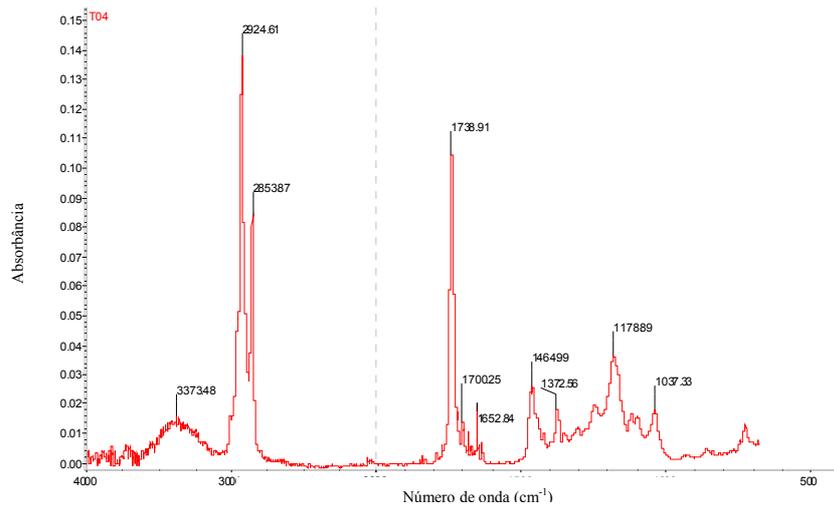


Figura D.2.5: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T04.

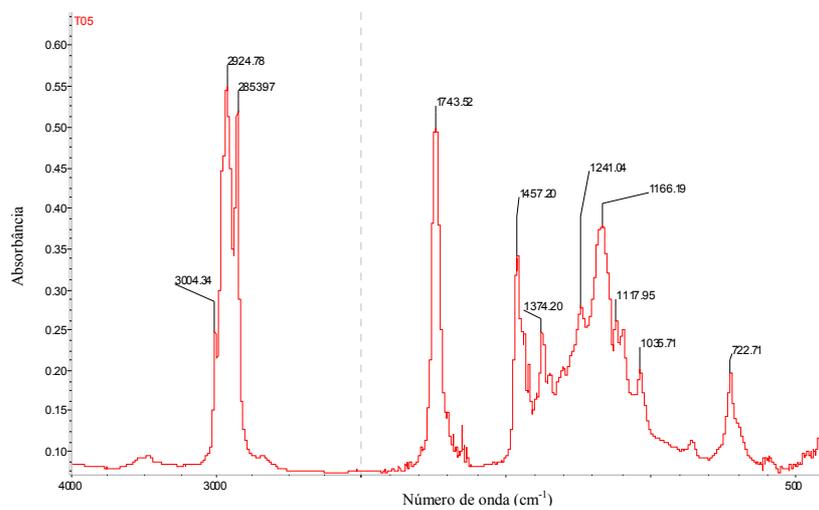


Figura D.2.6: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T05.

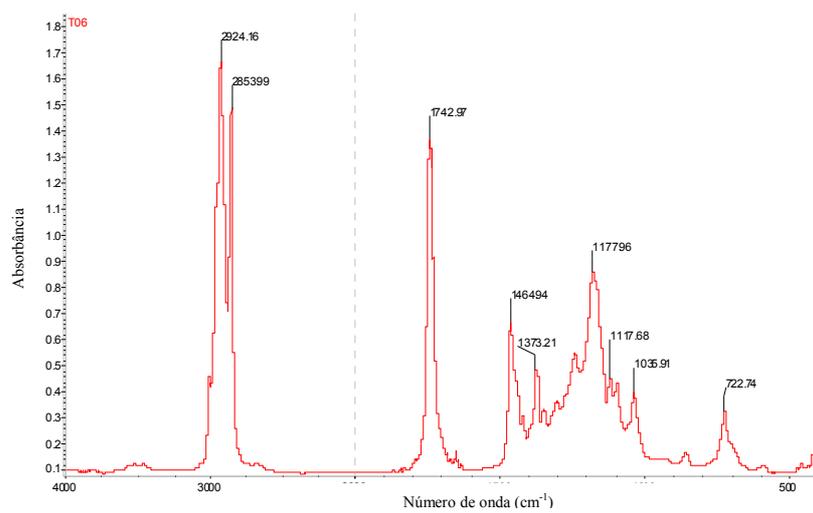


Figura D.2.7: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T06.

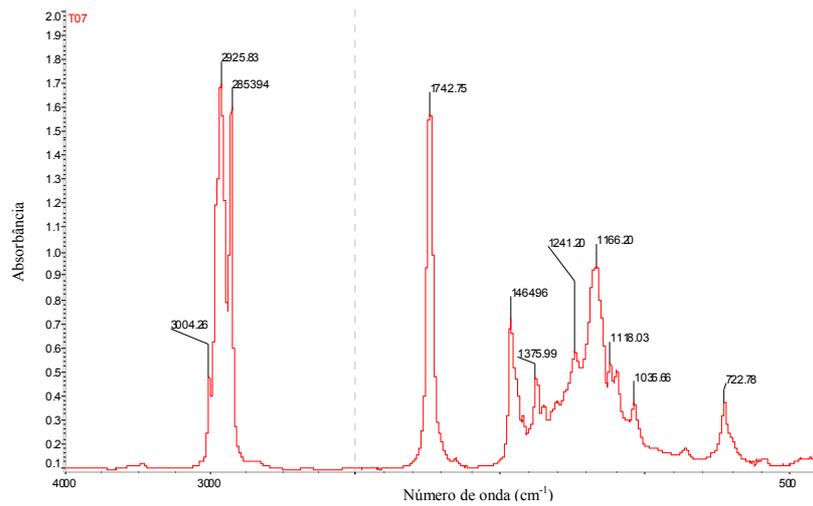


Figura D.2.8: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T07.

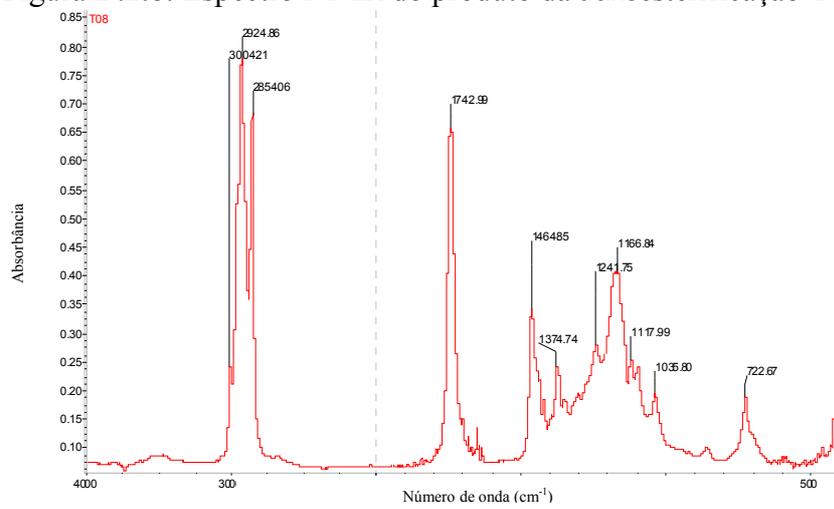


Figura D.2.9: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T08.

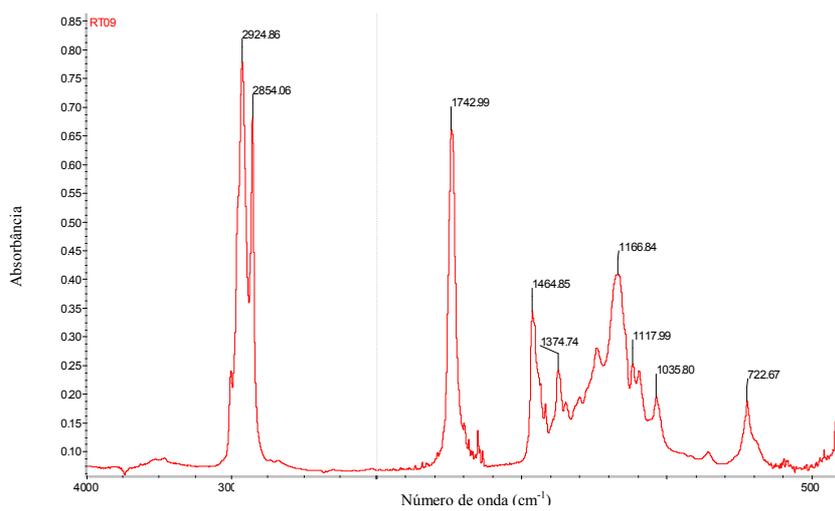


Figura D.2.10: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T09.

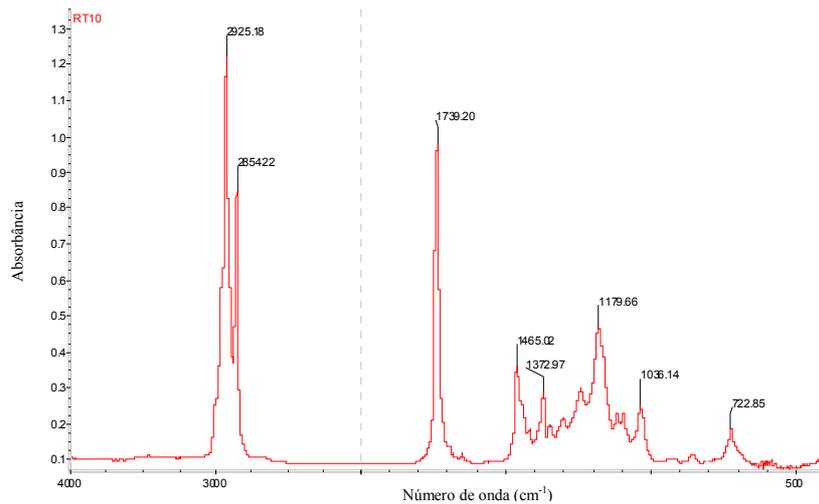


Figura D.2.11: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T10.

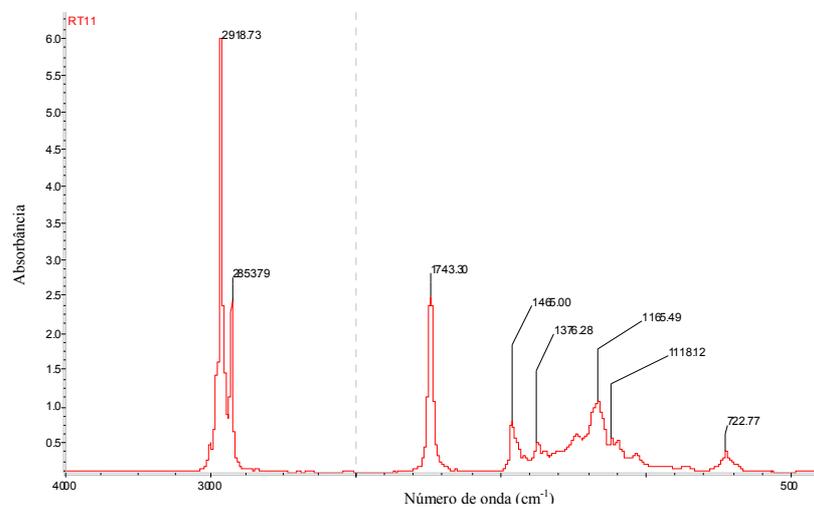


Figura D.2.12: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T11.

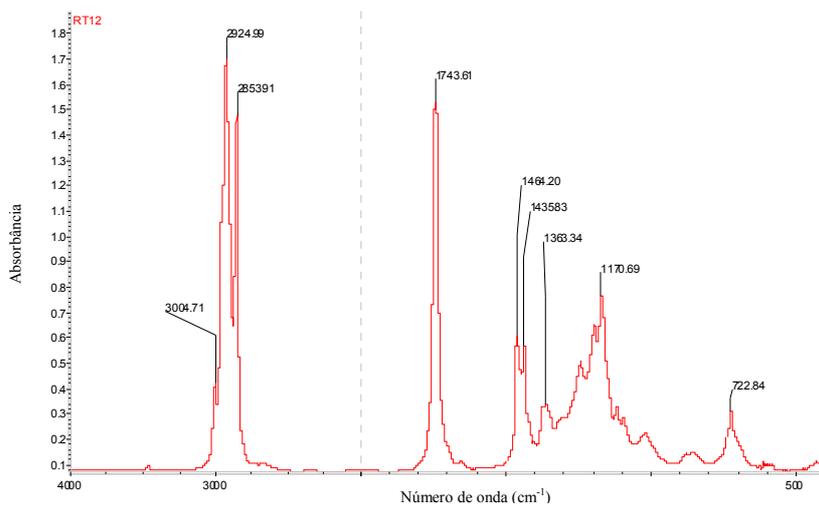


Figura D.2.13: Espectro FT-IR do produto da transesterificação T12.

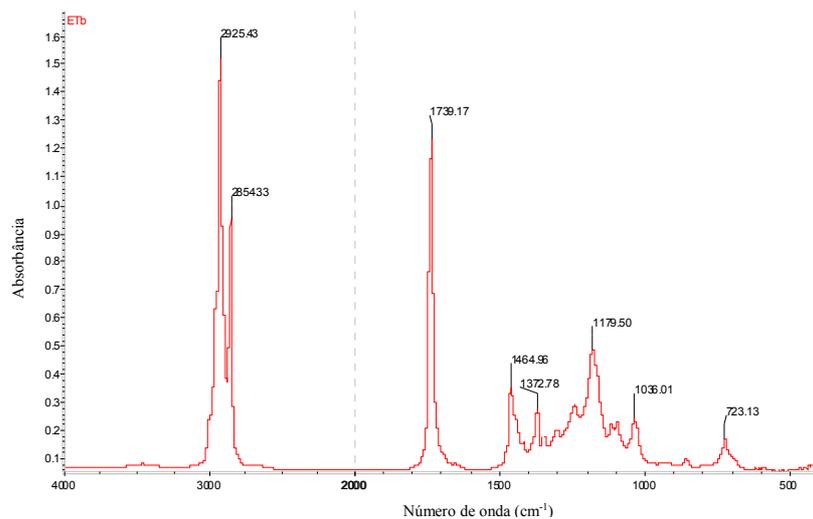


Figura D.2.14: Espectro FT-IR do produto da transesterificação ETb.

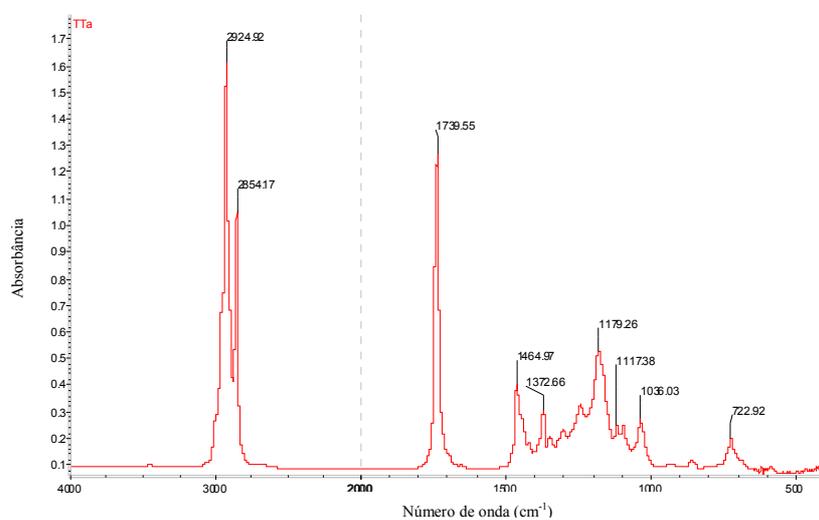


Figura D.2.15: Espectro FT-IR do produto da transesterificação TTa.

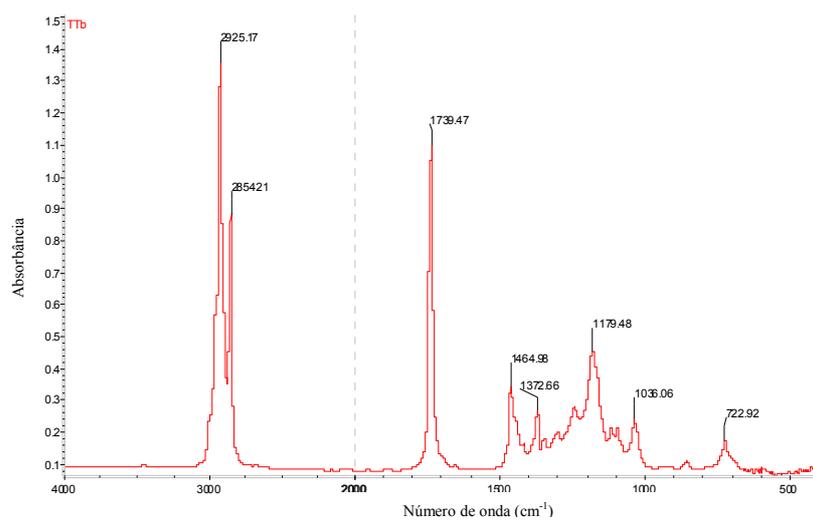


Figura D.2.16: Espectro FT-IR do produto da transesterificação TTb.