



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

DISSERTAÇÃO

**Obtenção de Ésteres Etílicos via Transesterificação por Catálise
Homogênea de Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) com
Aquecimento por Irradiação com Micro-ondas**

Belo Horizonte

2014

MARCOS ROBERTO DO NASCIMENTO PEREIRA

Obtenção de Ésteres Etílicos via Transesterificação por Catálise
Homogênea de Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) com Aquecimento
por Irradiação com Micro-ondas

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Helena Caño de Andrade

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Energia, para obtenção do título de Mestre.

Belo Horizonte

Fevereiro, 2014

“Às vezes nos parece míope a forma brasileira de pensar, pois esse grupo de cientistas inventou o combustível na década de 80, o mundo todo o utiliza, e o Brasil ainda discute se é bom para o nosso País!”

“Um combustível ecologicamente correto, renovável e gerador de trabalho para milhões de nordestinos seria indesejável para a nossa realidade? Ou será que o desejo de implementar o uso de Biodiesel no país tem andado no contra fluxo da verdade dos maus?”

“A verdade está posta, o uso de Biodiesel é uma certeza, cabendo a cada brasileiro, principalmente àqueles que têm o poder da decisão, unir suas forças numa sinergia do fazer para o bem de nosso Brasil.”

Senador Alberto Tavares Silva

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para concluir mais uma etapa na minha vida.

Aos meus pais, Terezinha e Joaquim, por toda formação, incentivo e carinho.

A minha irmã, Sandra, pelo apoio nos momentos mais difíceis na minha vida.

A minha namorada, Isabella, por estar comigo nos momentos felizes e tristes, nestes 07 anos.

À professora Dr.^a Maria Helena Caño de Andrade, pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e profissional, pelo carinho, colaboração e atenção, dados em todos os momentos.

À professora Dr.^a Vanya Marcia Duarte Pasa, pela gentileza de me disponibilizar a infraestrutura do LEC e pela indicação de uma técnica alternativa, no momento crucial do trabalho.

Ao Pedro e ao Salvador, que durante todo o período da realização da parte experimental, ajudaram-me nos trabalhos, sem os quais não seria possível concluir esta Dissertação.

Ao Alexandre, por todo suporte dado durante os trabalhos experimentais.

À Mirra, pelo apoio fornecido no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da UFMG.

À Alessandra, pelo apoio dado durante todo o período na pós-graduação, na área administrativa.

A minha amiga Charleane, pela motivação e apoio durante todo o curso.

A todo grupo da Macaúba da UFMG, que desde a coleta e extração proporcionaram o fornecimento do óleo da macaúba para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Obtenção de Ésteres Etílicos via Transesterificação por Catálise Homogênea de Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) com Aquecimento por Irradiação com Micro-ondas

A possível redução das reservas disponíveis de petróleo, com consequente elevação do preço e o impacto ambiental provocado pelo uso contínuo de combustíveis fósseis têm originado estudos no intuito de encontrar possíveis alternativas renováveis de obtenção de energia, que possam complementar o uso do petróleo. Dentre essas alternativas, destaca-se a produção de biocombustíveis. Nesse cenário os biocombustíveis líquidos derivados de óleos vegetais ou animais, apresentam-se como promissores.

O presente trabalho apresenta o potencial de uso de uma oleaginosa alternativa para a produção de biodiesel: o óleo “bruto” extraído da polpa do fruto da macaúba; bem como uma metodologia de transesterificação homogênea via catálise básica mais eficiente do que a convencionalmente utilizada nas usinas de produção de biodiesel: a transesterificação etílica com aquecimento por irradiação com micro-ondas.

Nesse sentido são apresentados resultados de ensaios em escala de laboratório obtidos por dois processos, o primeiro utilizando o método de aquecimento convencional e o segundo, por aquecimento por meio de irradiação com micro-ondas. No processo de aquecimento convencional foram avaliados os seguintes parâmetros: razão molar etanol/óleo de 12:1, tempo de reação de 45 minutos, temperatura de 30°C, concentração de catalisador (KOH) de 0,5; 1,0 e 1,5% m/m de óleo e agitação mecânica de 200 rpm. No processo de aquecimento por irradiação com micro-ondas foram avaliados os seguintes parâmetros: razão molar etanol/óleo de 12:1, concentração de catalisador (KOH) de 0,5; 1,0 e 1,5% m/m de óleo e tempo de reação de 20, 40, 60, 80 e 100 s.

As condições ótimas obtidas no aquecimento convencional foram: teor de ésteres etílicos de $90,18 \pm 1,56\%$ e concentração de KOH de 1,5%. A utilização da

irradiação com micro-ondas apresentou como melhor resultado um teor de conversão de ésteres etílicos de $96,61 \pm 2,32\%$, usando 1,0% de KOH, após 60 segundos de reação. Os resultados indicam a viabilidade do uso do óleo bruto de Macaúba e a maior eficiência do processo de aquecimento por irradiação com micro-ondas.

Palavras chave: *Acrocomia aculeata*, macaúba, biodiesel, transesterificação, irradiação com micro-ondas.

ABSTRACT

Microwave radiation heating for transesterification of Macauba Palm Oil by Homogeneous Catalysis for Ethyl Esters Production

The possible reduction of available reserves of oil, with consequent rising price and environmental impact caused by the continued use of fossil fuels have led to studies to find possible alternatives for obtaining renewable energy, which can complement the use of oil. Among these alternatives, there is the production of biofuels. In this scenario liquid biofuels derived from vegetable oils or animal, appear as promising.

This paper presents the potential use of an alternative oilseed for biodiesel production: crude oil extracted from the fruit pulp of macauba palm tree; well as a methodology for homogeneous transesterification via base catalysis more efficient than the conventionally used in power plants biodiesel production: ethyl transesterification with heating by irradiation with microwaves.

Accordingly test results obtained in laboratory scale are presented in two ways, first by using the conventional heating method and the second by heating by microwave irradiation. In the conventional heating process, the following parameters were evaluated: molar ratio ethanol/oil of 12:1, reaction time of 45 minutes, temperature of 30°C, variation of catalyst concentration (KOH) of 0.5, 1.0 and 1.5% w/w of oil and mechanical agitation of 200 rpm. In the process of heating by microwave radiation the following parameters were evaluated: molar ratio ethanol/oil of 12:1, variation of catalyst concentration (KOH) of 0.5, 1.0 and 1.5% w/w of oil and the change in the reaction time of 20, 40, 60, 80 and 100 s.

To the conventional heating method the results indicated that the optimum conditions were content of ethyl esters of $90.18 \pm 1.56\%$ and KOH concentration of 1.5%. The method using microwave radiation showed as a best result a content of converting ethyl esters of $96.61 \pm 2.32\%$ using 1.0% of KOH and 60 seconds of

reaction time. The results indicate the feasibility of using crude oil Macauba and greater process efficiency of heating by microwave radiation.

Keywords: *Acrocomia aculeata*, macauba palm, biodiesel, transesterification, microwave irradiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Matriz de combustíveis veiculares do Brasil ano 2010 (a) e 2011 (b).....	07
Figura 02 -	a) Rudolf Diesel (1858–1913), b) invenção e c) patente de 23 de fevereiro de 1897.....	10
Figura 03 -	a) Plantação de soja, b) vagens crescendo e c) sementes de soja.....	17
Figura 04 -	a) Plantação de girassol, b) girassol e c) semente de girassol.....	19
Figura 05 -	a) Mamona vermelha, b) mamona verde e c) caroço de mamona madura..	20
Figura 06 -	a) Plantação de algodão, b) algodão e c) semente de algodão.....	21
Figura 07 -	a) Plantação de canola, b) flora e c) semente de canola.....	22
Figura 08 -	a) Plantação da palmeira de dendê, b) cacho do fruto dendê e c) dendê	23
Figura 09 -	Macaúba - a) espécie, b) cacho e c) regiões do fruto.....	25
Figura 10 -	Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel- Perfil Nacional- referência: agosto de 2012.....	27
Figura 11 -	Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel-Perfil Regional- referência: agosto de 2012.....	28
Figura 12 -	Reação de transesterificação.....	33
Figura 13 -	Reação de transesterificação de um triglicerídeo.....	34
Figura 14 -	Reações secundárias na transesterificação de óleos vegetais, de cima para baixo: hidrólise, saponificação e neutralização de ácidos graxos livres.....	35
Figura 15 -	Mecanismo da reação de transesterificação homogênea via catálise básica.....	36
Figura 16 -	Mecanismo da reação de transesterificação homogênea via catálise ácida.....	40
Figura 17 -	Reação de esterificação de ácidos graxos livres.....	40
Figura 18 -	Mecanismo de reação de esterificação catalisada por ácidos de Bronsted..	41
Figura 19 -	Pirólise dos triglicerídeos (etapa primária).....	48
Figura 20 -	Etapa secundária da pirólise (A) descarboxilação, (B) descarbonilação.	48
Figura 21 -	Etapa 1 - Hidrólise dos triglicerídeos.....	50

Figura 22-	Etapa 2 - Esterificação dos ácidos graxos.....	50
Figura 23-	Spencer em frente ao equipamento de micro-ondas.....	52
Figura 24-	Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético	53
Figura 25 -	Influência de ondas eletromagnéticas nos dipolos da água.....	54
Figura 26 -	Esquema do Processo de Produção do biodiesel utilizando aquecimento convencional e aquecimento por irradiação com micro-ondas, utilizado neste trabalho.....	65
Figura 27 -	Titulador automático Schott Titroline KF.....	69
Figura 28 -	Viscosímetro Cannon Fenske.....	70
Figura 29 -	Viscosímetro automático AVS 250 Schott.....	70
Figura 30 -	Amostras do óleo da polpa de macaúba.....	72
Figura 31 -	Banho termostático Dubnoff com agitação para 12 amostras.....	74
Figura 32 -	Forno de micro-ondas sem adaptação, utilizado na reação de transesterificação.....	75
Figura 33 -	Centrifuga Excelsa II 206 BL.....	76
Figura 34 -	Estufa Microprocessada de 42 L com circulação de ar.....	78
Figura 35-	Percentual de Ésteres metílicos em função da viscosidade cinemática	79
Figura 36-	Percentual de Ésteres etílicos em função da viscosidade cinemática	79
Figura 37 -	Cromatograma da amostra de óleo da polpa da macaúba.....	80
Figura 38 -	Purificação do biodiesel. a) biodiesel após centrifugação b) 1ª lavagem c) 2ª lavagem c) 3ª lavagem d) biodiesel após 150 min a 105°C em uma estufa.....	86
Figura 39-	Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 40°C em função da concentração de catalisador KOH (%) m/m.....	87
Figura 40-	Teor de ésteres etílicos em função da concentração de catalisador KOH (%) m/m.....	87
Figura 41-	Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 0,5% de KOH.....	90
Figura 42-	Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação para 0,5% de KOH.....	91

Figura 43-	Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 1,0% de KOH.....	92
Figura 44-	Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação, para 1,0% de KOH.....	93
Figura 45 -	Formação de sabão nas amostras M 14 (a) e M 15 (b e c).....	94
Figura 46-	Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 1,5% de KOH.....	95
Figura 47-	Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação para 1,5% de KOH.....	95
Figura 48-	Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 20 s de reação de transesterificação.....	96
Figura 49-	Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 40 s de reação de transesterificação.....	96
Figura 50-	Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 60 s de reação de transesterificação.....	97
Figura 51-	Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 80 s de reação de transesterificação.....	97
Figura 52-	Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 100 s de reação de transesterificação.....	98
Figura 53-	Amostras C 01 (a), C 02 (b) e C 03 (c).....	120
Figura 54-	Amostras M 01 (a), M 02 (b) e M 03.....	120
Figura 55-	Amostras M 04 (d), M 05 (e) e M 06 (f).....	121
Figura 56-	Amostras M 07 (g), M 08 (h) e M 09 (i).....	121
Figura 57-	Amostras M 10 (j), M 11 (k) e M 12 (l).....	122
Figura 58-	Amostras M 13 (m), M 14 (n) e M 15 (o).....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 -	Histórico do biodiesel mundial.....	11
Tabela 02 -	Padrões de qualidade do biodiesel.....	13
Tabela 03 -	Principais ácidos graxos de ocorrência natural.....	15
Tabela 04 -	Produtividade média das principais oleaginosas.....	16
Tabela 05 -	Propriedades do fruto da macaúba e composição média de seus óleos....	26
Tabela 06 -	Propriedades físico-químicas do metanol.....	29
Tabela 07 -	Propriedades físico-químicas do etanol.....	30
Tabela 08 -	Produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos via rota etílica.....	47
Tabela 09 -	Constante dielétrica (ϵ'), fator de perda dielétrica (ϵ'') e fator de dissipação ($\tan \delta$) de algumas substâncias (25°C e 3 GHz).....	55
Tabela 10 -	Condições analisadas através do aquecimento convencional na reação de transesterificação homogênea via catálise básica.....	74
Tabela 11 -	Condições analisadas através do aquecimento com irradiação de micro-ondas na reação de transesterificação homogênea via catálise básica.....	75
Tabela 12 -	Percentual dos ácidos graxos na amostra de óleo da polpa da macaúba..	81
Tabela 13 -	Parâmetros físico-químicos do óleo da polpa da macaúba.....	82
Tabela 14 -	Potência nominal e experimental do equipamento de micro-ondas	84
Tabela 15 -	Viscosidade cinemática (mm ² /s) a 40°C e teor de ésteres etílicos.....	86
Tabela 16 -	Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 0,5% de KOH.....	89
Tabela 17 -	Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 1,0% de KOH.....	91
Tabela 18 -	Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 1,5% m/m de KOH.....	93
Tabela 19 -	Médias e desvios padrões dos ensaios físico-químicos do óleo de polpa de macaúba.....	123
Tabela 20 -	Médias e desvios padrões das potências experimentais do equipamento de micro-ondas.....	123

Tabela 21 -	Médias e desvios padrões das viscosidades cinemáticas (mm ² /s) a 40°C após reação de transesterificação utilizando aquecimento convencional... ..	123
Tabela 22 -	Médias e desvios padrões dos teores de ésteres etílicos (%) utilizando aquecimento convencional.....	124
Tabela 23 -	Médias e desvios padrões das viscosidades cinemáticas (mm ² /s) a 40°C após reação de transesterificação utilizando aquecimento por irradiação com micro-ondas.....	124
Tabela 24 -	Médias e desvios padrões dos teores de ésteres etílicos (%) utilizando aquecimento por irradiação com micro-ondas.....	125

SUMÁRIO

I	Introdução.....	01
II	Objetivos.....	04
II.1	Objetivo Geral.....	04
II.2	Objetivos Específicos.....	04
III	Fundamentação Teórica.....	05
III.1	Panorama: Combustíveis Fósseis x Renováveis.....	05
III.2	Contexto Histórico.....	09
III.3	Definição e Padrões de Biodiesel.....	11
III.4	Definição e Características de Óleos e Gorduras.....	14
III.5	Matérias – Primas.....	15
III.5.1	Soja.....	17
III.5.2	Girassol.....	18
III.5.3	Mamona.....	19
III.5.4	Algodão.....	20
III.5.5	Canola.....	22
III.5.6	Dendê.....	23
III.5.7	Macaúba.....	24
III.5.8	Panorama Nacional das Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel.....	26
III.6	Álcoois.....	28
III.7	Formação de Emulsões na Obtenção de Biodiesel.....	31
III.8	Metodologias de Produção de Biodiesel.....	32
III.8.1	Transesterificação.....	33
III.8.2	Transesterificação Homogênea via Catálise Básica.....	34
III.8.3	Transesterificação e Esterificação Homogênea via Catálise Ácida.....	39

III.8.4	Catálise Enzimática.....	42
III.8.5	Catálise Heterogênea.....	44
III.8.6	Pirólise.....	47
III.8.7	Hidroesterificação.....	49
III.8.8	Micro-ondas.....	50
IV	Desenvolvimento Experimental.....	62
IV.1	Materiais.....	62
IV.2	Equipamentos e Acessórios.....	63
IV.3	Metodologia Experimental.....	64
IV.3.1	Considerações Iniciais.....	64
IV.3.2	Metodologias Experimentais Iniciais.....	66
IV.3.2.1	Caracterização dos Ácidos Graxos.....	66
IV.3.2.2	Índice de Acidez.....	67
IV.3.2.3	Teor de Umidade.....	68
IV.3.2.4	Viscosidade Cinemática.....	69
IV.3.2.5	Cálculo Indireto da Potência do Micro-ondas.....	71
IV.3.2.6	Preparação do Óleo da Polpa de Macaúba.....	72
IV.3.2.7	Preparação da Solução Alcóxido.....	73
IV.3.3	Processo de Produção de Biodiesel.....	73
IV.3.3.1	Reação de Transesterificação por Aquecimento Convencional.....	73
IV.3.3.2	Reação de Transesterificação por Irradiação de Micro-ondas.....	74
IV.3.4	Centrifugação e Separação de Fases.....	76
IV.3.5	Purificação.....	76
IV.3.6	Análise do Teor de Ésteres Etílicos.....	78
V	Resultados e Discussões.....	80
V.1	Caracterização de Ácidos Graxos.....	80

V.2	Ensaio Físico-químico.....	82
V.3	Cálculo Indireto da Potência do Forno de Micro-ondas.....	84
V.4	Purificação.....	85
V.5	Reação de Transesterificação utilizando Aquecimento Convencional.....	86
V.6	Reação de Transesterificação utilizando Aquecimento com Micro-ondas.....	89
V.6.1	Transesterificação utilizando 0,5% m/m de KOH.....	89
V.6.2	Transesterificação utilizando 1,0 % m/m de KOH.....	91
V.6.3	Transesterificação utilizando 1,5% m/m de KOH.....	93
V.6.4	Análise do Teor de Ésteres Etílicos em Função da Porcentagem de Catalisador em um mesmo Intervalo de Tempo.....	96
VI	Conclusões.....	100
VII	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	102
VIII	Referências Bibliográficas.....	103
Anexo I -	Fotos das amostras C 01 a C 03 após a reação de transesterificação utilizando aquecimento convencional.....	120
Anexo II -	Fotos das amostras M 01 a M 15 após a reação de transesterificação utilizando aquecimento com micro-ondas.....	120
Anexo III -	Médias e desvios padrões das amostras.....	123

I – INTRODUÇÃO

A preocupação com a redução dos recursos disponíveis de combustíveis fósseis, não renováveis, a consequente elevação de preço e o impacto ambiental provocado pelo uso intenso, principalmente no transporte em grandes centros urbanos, levou alguns países industrializados a assumirem metas de redução de emissão de gases na atmosfera, comprometendo-se em buscar novas fontes de energias alternativas. Nesse cenário, o diesel, utilizado intensamente no transporte rodoviário e no transporte coletivo urbano, tornou-se mundialmente um dos subprodutos do petróleo que mais tem gerado estudos no intuito de substituí-lo por um combustível renovável.

A substituição do diesel pelo biodiesel torna-se uma alternativa promissora e necessária, pelos seguintes pontos: (i) é renovável, sendo proveniente da reação química de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool; (ii) apresenta um alto grau de semelhança ao diesel em termos de viscosidade e de poder calorífico; (iii) o uso do biodiesel nos grandes centros urbanos pode minimizar as questões ambientais relacionadas a qualidade do ar, além de reduzir a emissão da maioria dos gases causadores do efeito estufa; (iv) possui apelo social por poder proporcionar a geração de emprego em áreas geográficas menos atraentes para outras atividades econômicas, contribuindo para a inclusão social; (v) reduz a dependência das importações de petróleo; (vi) contribui para o aumento da participação de fontes limpas e renováveis na matriz energética brasileira (Rodrigues, V.: 2008)

Diversas metodologias de produção de biodiesel são conhecidas, contudo, industrialmente, a rota mais utilizada é a transesterificação homogênea em meio básico, geralmente utilizando um álcool, metanol ou etanol, e os catalisadores hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Um dos principais problemas dessa rota é a sensibilidade à presença de ácidos graxos livres e água (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011). Quando presentes, essas substâncias têm o inconveniente de gerarem sabões pela neutralização dos ácidos graxos livres e pela saponificação do triglicerídeo e/ou dos ésteres

monoalquílicos formados; acarretando na redução do rendimento da reação e dificultando o processo de separação do glicerol do biodiesel (Rodrigues, V.: 2008).

Na década de 80, profissionais da área química começaram a utilizar a irradiação com micro-ondas nas reações orgânicas, obtendo resultados que demonstraram que essa técnica proporciona o aumento da velocidade de reação e redução de formação de produtos colaterais, comparada com experimentos sob aquecimento convencional (Miranda, L. S. M.; Souza, R. O. M. A.: 2011). O uso de irradiação com micro-ondas poderá reduzir os problemas da rota de transesterificação homogênea em meio básico e ao mesmo tempo obter um produto (biodiesel) em um menor tempo reacional.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em seu boletim mensal, referente ao mês de outubro de 2013, divulgou o perfil nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, demonstrando que 69,82% correspondem ao óleo de soja, 22,24% de gordura bovina, 2,66% de óleo de algodão e 3,38% de outros materiais graxos (ANP: 2013).

Assim, pode-se afirmar que no Brasil, o insumo mais importante utilizado na produção de biodiesel, desde 2005, é o óleo de soja, embora tenham sido feitos esforços com incentivos governamentais para a introdução de outras fontes de oleaginosas, tais como: mamona, dendê, algodão e girassol; desde o início do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (MME: 2013; EPE: 2013).

Além das matérias primas citadas, em função do potencial de produtividade, fonte de oleaginosas provenientes de palmeiras estão sendo objeto de estudo visando à produção de biocombustível, sendo que este trabalho tem como foco o emprego dos frutos oleaginosos da palmeira Macaúba (*Acrocomia aculeata*), cujo teor de óleo se situa na faixa de 50-60% na polpa em base seca e 20-25% em base úmida dos frutos frescos, com potencial de produtividade de até 6000 kg de óleo por hectare (Rettore, R. P.; Martins, H.: 1983; Pimenta, T. V.: 2010).

Dessa forma, este trabalho pretende demonstrar o potencial da produção de biodiesel utilizando o óleo da polpa da macaúba. Para isso o processo industrial atualmente mais empregado utilizando o aquecimento convencional será avaliado comparativamente ao processo que utiliza a indução por irradiação com micro-ondas, buscando-se identificar os benefícios do uso desta técnica.

Os Objetivos do presente trabalho estão apresentados no Item II.

O Item III apresenta a fundamentação teórica, a qual se constitui na revisão bibliográfica que inclui histórico, importância e desenvolvimento científico e tecnológico dos temas desta Dissertação.

No Item IV é apresentado os Materiais e os Métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Os Resultados Obtidos com Discussão estão apresentados no Item V.

Finalmente no Item VI estão apresentadas as Conclusões e no Item VII as Sugestões para Trabalhos Futuros, no sentido de aprimorar os resultados deste primeiro trabalho.

II - OBJETIVOS

II.1 - Objetivo Geral

Avaliar viabilidade técnica e eficiência de processo para a produção ésteres etílicos de ácidos graxos, a partir do óleo da polpa (mesocarpo) do fruto da palmeira macaúba, por meio da transesterificação etílica via catálise homogênea básica, comparando-se as técnicas de aquecimento convencional com o aquecimento induzido por irradiação com micro-ondas (2450 MHz).

II.2 - Objetivos Específicos

- Caracterizar o perfil graxo do óleo do mesocarpo do fruto de macaúba, utilizando Cromatografia Gasosa;
- Efetuar análises físico-químicas como o teor de umidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo da polpa;
- Realizar a reação de transesterificação homogênea via catálise básica utilizando o aquecimento convencional, variando o percentual em massa de catalisador;
- Realizar a reação de transesterificação homogênea via catálise básica, utilizando irradiação com micro-ondas, variando o percentual em massa de catalisador e o tempo de reação; e
- Identificar parâmetros de controle do processo de aquecimento por irradiação por microondas relacionadas à eficiência de conversão.
- Quantificar os ésteres etílicos obtidos nas reações de transesterificações utilizando a técnica de viscosimetria.

III - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

III.1 – PANORAMA: COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS X RENOVÁVEIS

Durante muitos anos a sociedade utilizou plantas e óleos de origem animal e vegetal para a produção de calor e animais para o transporte (Cristina, M. M. M.: 2010). A Revolução Industrial (1760-1850), com sua revolução produtiva, é o marco de transformações progressivas que vêm ocorrendo em diversas áreas da humanidade, sobretudo na economia, na sociedade, na tecnologia e no meio ambiente (Pereira, A. S.: 2012).

Os recursos naturais de energia disponíveis no planeta, tais como petróleo, carvão mineral e madeira começaram a ser massivamente explorados pelo homem a partir da Revolução Industrial (Rodrigues, H. S.: 2007). O carvão mineral tornou-se o principal combustível das novas máquinas a vapor ao longo do século XIX (Pereira, A. S.: 2012). Os derivados do petróleo, principalmente o querosene, na iluminação; começaram a ser utilizados como fonte energética.

No início do século XX, os combustíveis fósseis majoritariamente empregados na obtenção do querosene, passaram a ser fonte de obtenção da gasolina, devido à demanda dos automóveis. Algumas décadas mais tarde, essa mesma tendência transformou o diesel em um combustível de amplo uso, a partir da Segunda Guerra Mundial.

Nos anos que se seguiram, em função de conflitos políticos e também religiosos, o petróleo e seus derivados periodicamente passam por quedas de produção e fornecimento, o que sempre estimulou a busca por fontes alternativas. Por exemplo, nas décadas de 1930 e 1940, óleo vegetal bruto foi utilizado nos motores em situações emergenciais (Pousa, G. P. A. G.: 2007).

Durante a segunda metade do século XX, principalmente na década de 70, o interesse de pesquisas na área de combustíveis alternativos ampliou-se, principalmente por

fatores como: problemas no abastecimento do petróleo, devido a sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio, que abrigam alguns dos maiores produtores e exportadores de petróleo do mundo (Arábia Saudita, Irã, Emirados Árabes Unidos, Kuwait, Iraque); elevação de preços em virtude dos custos de produção e impactos ambientais (Silva, F. R.: 2009).

A literatura apresenta situações controversas em relação ao consumo futuro do petróleo: segundo relatório publicado em 2009, na *Energy Research Architecture*, a participação do setor de transportes no consumo total de petróleo passará de uma taxa atual de 52% para 57% até 2030. Entretanto a *International Energy Agency (IEA)* antecipou um declínio na produção em todos os campos de petróleo de 70 milhões de barris/dia em 2007 para 27,1 milhões de barris/dia em 2030 (Hilje, P. R.; Pieprzyk, B.; Kortluke, N.: 2009). Alguns especialistas acreditam que a produção de petróleo pode ser estimada através do Pico de Hubbert, produção de petróleo seguiria uma distribuição normal (Rosa, S. E. S.; Gomes, G. L.: 2004). Assim há uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo.

Outro fato atual em pauta está associado ao fato de que o uso do petróleo como combustível ocasiona o lançamento imediato na atmosfera terrestre de uma grande quantidade de carbono, a qual estava aprisionada durante milhões de anos pela natureza (Gerpen, J. V.; Canakci, M.: 2001). A Organização das Nações Unidas (ONU) afirma que os combustíveis fósseis são considerados os principais causadores do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera, que poderia provocar um aumento na temperatura média da Terra, entre 1,8 e 4,0°C, até o ano de 2100, como consequência se prevê o derretimento das geleiras, com a elevação do nível do mar e a possibilidade de intensificação de furacões; alterando, também, o balanço hídrico do planeta, o que mudará significativamente o índice pluviométrico de algumas regiões (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011).

Assim, seja pela exaustão das reservas ou pelos efeitos negativos causados ao meio ambiente, a diversificação da matriz energética mundial, por inclusão de fontes renováveis de energia faz-se absolutamente imprescindível. Figurando dentre as possíveis alternativas, está o uso de biocombustíveis líquidos derivados de óleos vegetais (Ramos, L. P.: 2007).

Conforme mostrado na Figura 1, aproximadamente 50% da matriz de combustíveis veiculares nacional é composta por diesel, assim, o biodiesel aparece nesse cenário como um combustível promissor, principalmente porque suas propriedades físicas e químicas são similares as propriedades do diesel convencional e seu uso diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como, hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida e problemas respiratórios (Salum, T. F. C.: 2011). Essa similaridade permite o uso do biodiesel em misturas com o diesel em qualquer motor a diesel, sem a necessidade de modificações no sistema de ignição ou no injetor de combustível.

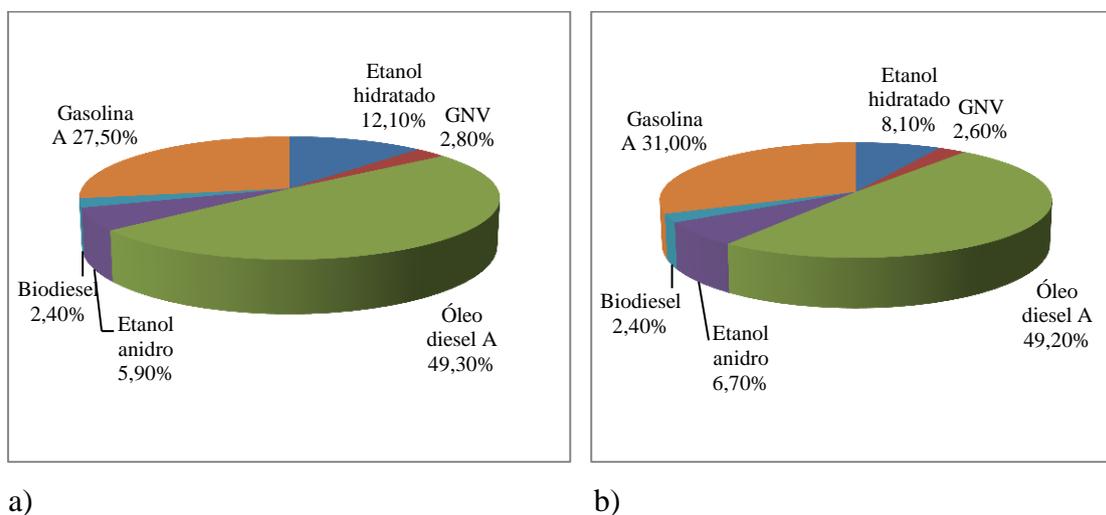


Figura 01- Matriz de combustíveis veiculares do Brasil ano 2010 (a) e 2011 (b) (ANP: 2012).

O biodiesel apresenta vantagens e desvantagens, quando comparado ao diesel (Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.: 2005; Shrirame, H. Y.; Panwar, N. L.; Bamniya, B. R.: 2011; Cristina, M. M. M.: 2010):

Vantagens:

- Derivação de um recurso renovável;
- O Brasil possui muitas terras cultiváveis, podendo produzir uma enorme variedade de oleaginosas;
- Redução das emissões de gases poluentes;
- Balanço mais equilibrado na relação emissão versus absorção de gás carbônico;
- Provoca pouca emissão de partículas de carvão;
- Apresenta baixo risco de explosão, que somente ocorre em temperaturas superiores a 150°C;
- Facilidade de transporte e estocagem, principalmente considerando o menor risco de explosão;
- Geração de emprego e renda para o campo;
- A Combustão do biodiesel puro resulta em mais de 90% de redução no total de hidrocarbonetos não queimados e uma redução de 75-90% para os hidrocarbonetos aromáticos; e
- Os subprodutos de cadeia produtiva do óleo vegetal podem ser usados como nutrientes para o solo ou na alimentação humana e animal.

Em contrapartida, citam-se as seguintes desvantagens:

- Na Ásia, lavouras de dendê e no Brasil, lavouras de soja, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, estão invadindo as florestas tropicais, importantes bolsões de biodiversidade;
- Apresenta uma produção ligeiramente mais baixa de energia, se comparada a um volume equivalente do diesel regular;
- No inverno, pode apresentar problemas com a temperatura, devido ao aumento da viscosidade, podendo assim ocorrer formação de pequenos cristais;
- Emissões de NOx: de todas as partículas prejudiciais no processo de queima dos combustíveis esta é a única que apresenta ligeiro aumento; e
- Os grandes volumes da glicerina produzidos (subproduto) só poderão ter mercados a preços muito inferiores aos atuais.

O Brasil é considerado um país diversificado na produção de oleaginosas, entretanto as suas culturas são destinadas a fins alimentícios. As principais matérias-primas com potencial para produção de biodiesel são: algodão, mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão-manso, macaúba, soja, canola, gorduras animais e óleo residual, entre outras (MMA: 2006).

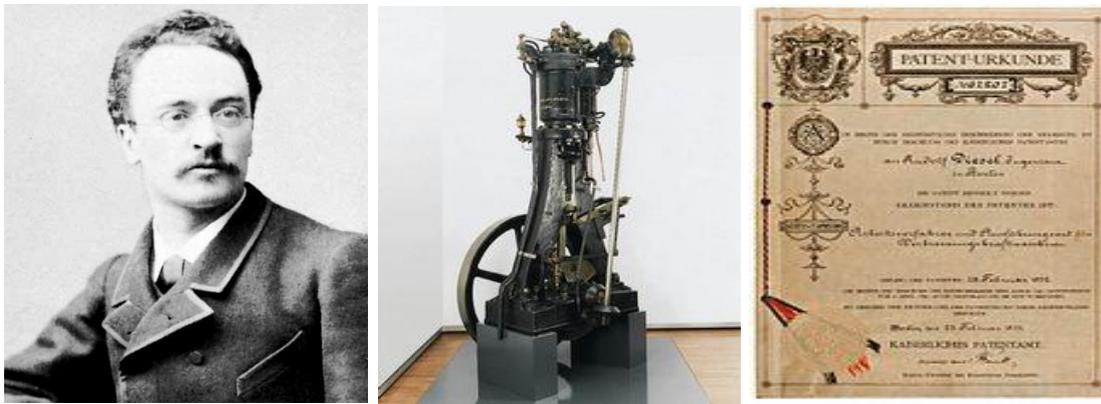
Em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), tendo como principal objetivo garantir a produção economicamente viável do biocombustível, proporcionando a inclusão social e o desenvolvimento regional (Costa, V. L.; Kovaleski, J. L.; Costa, D. L.; Morschel, E. L. A.: 2012).

Os biocombustíveis derivados de óleos e gorduras foram inseridos na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. No ano de 2008, entrou em vigor em todo o território nacional, a adição obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel, conhecida como mistura (B2) (Minas Gerais: 2011). Em janeiro de 2010, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), aumentou esse percentual para 5%, mistura (B5) (MME: 2012).

A Produção de Biodiesel no Brasil ultrapassou os 2,8 bilhões de litros em 2012, credenciando o país, juntamente com a Alemanha, França, Itália, Espanha, Argentina e Estados Unidos da América, como maiores produtores e consumidores deste biocombustível (MME: 2012).

III.2 - CONTEXTO HISTÓRICO DO USO DO BIODIESEL

O primeiro relato registrado do uso de óleos vegetais, ainda puros, em motores de combustão interna foi realizado no motor movido a diesel, em fins do século XIX (Araújo, K. M. et al.: 2002). Rudolf Diesel projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%, o qual foi testado com petróleo, álcool e com óleo de amendoim, com exposição de motores em Paris; as três opções foram apresentadas (Araújo, K. M. et al.:2002).



a)

b)

c)

Figura 02 - a) Rudolf Diesel (1858–1913), b) sua invenção e c) patente de 23 de fevereiro de 1897 (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011).

A primeira patente de transesterificação de óleos vegetais foi concedida a Charles Chavanne, da Universidade de Bruxelas (Bélgica), em 1937, patente 422.877; que relata a transesterificação em meio ácido do óleo de palma (Araújo, K. M. et al.: 2002).

Expedito José de Sá Parente, engenheiro químico e professor da Universidade Federal do Ceará (UFC), através da patente (PI-8007957), no ano de 1980, propôs a utilização de ésteres, obtidos por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, denominado pelo autor de pró-diesel, para serem usados como combustível em motores do ciclo diesel (Teixeira, M. C.; Taouil, D. S. G.: 2010).

O termo biodiesel foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, sendo posteriormente utilizado em um artigo de 1991, momento a partir do qual se tornou de uso comum (Araújo, K. M. et al.: 2002).

Na Tabela 01 é apresentado uma síntese da história dos acontecimentos associados à evolução da produção e uso do biodiesel pelo mundo (Araújo, K. M. et al.: 2002; Rathamann, R.; Benedetti, O.; Plá, J. A.; Padula, A. D.: 2012).

Tabela 01: Histórico do biodiesel mundial.

1900: Primeiro ensaio por Rudolf Diesel, em Paris, de um motor movido a óleos vegetais.

1922: Soluções para tornar a França um país independente dos países produtores de petróleo.

1932: Craqueamento de óleo de algodão para a produção de derivados na faixa da gasolina e do diesel. Reconhecida a inconveniência sob o ponto de vista econômico.

1937: Concessão da primeira patente a combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), a G. Chavanne, em Bruxelas/Bélgica. Patente 422.877.

1938: Primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais: ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovain/Bélgica.

1939-1945: Inúmeros registros de uso comercial na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais.

1939-1945: Na China, craqueamento em batelada de óleos vegetais, para a produção de carburantes, com aumento de pressão de 20%, em virtude da viscosidade.

1952: Na França, viabilidade técnica de uso dos óleos vegetais não comestíveis, devido à alta acidez, por transesterificação como o óleo de dendê.

1975: No Brasil: lançamento do programa Pro-óleo (Plano de Produção de óleos vegetais para fins energéticos).

1980: Depósito da 1ª Patente de Biodiesel no Brasil Professor Dr. Expedito Parente.

1988: Início da produção de biodiesel na Áustria e na França e o primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura.

1997: EUA aprovam biodiesel como combustível alternativo.

1998: Setores de P&D no Brasil retomam os projetos para uso do biodiesel.

2002: Alemanha ultrapassa a marca de produção de 1 milhão de toneladas por ano.

2004: Publicadas as resoluções 41 e 42 da ANP, que instituem a obrigatoriedade de autorização deste órgão para produção de biodiesel e que estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume, no Brasil.

2004: Lançamento do Programa de Produção e Uso do biodiesel pelo Governo Brasileiro.

2005: Publicação da lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

III.3 - DEFINIÇÃO E PADRÕES DE BIODIESEL

O biodiesel, também chamado de diesel vegetal é um combustível renovável oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais, constituído de uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtidos da reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta;

permitindo sua utilização em motores de ciclo diesel em qualquer concentração de mistura com o diesel (Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.: 2009).

No Brasil, a medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, define o biodiesel como um combustível para motores à combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (Brasil: 2004).

O biodiesel, nos Estados Unidos, é definido como sendo monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores de ciclo a diesel que devem atender as especificações ASTM D 6751, 2008 (Gomes, M. M. R.: 2009).

A União Europeia definiu biodiesel como um éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como bicomcombustível (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu), que devem atender a norma EN 14214 (Parlamento Europeu: 2003).

As especificações do biodiesel puro, denominado B100, baseada nas normas ASTM D 6751 e EN 14214, estão estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08), que substituiu a resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivo (Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.: 2009).

Na Tabela 02 é apresentada uma comparação entre as especificações estabelecidas para o Biodiesel pelo Brasil, Europa e Estados Unidos (Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.: 2009).

Tabela 02: Padrões de qualidade do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDAD E	ANP 07/2008 (BRASIL)	EN 14214 (EU)	ASTM D6751 (EUA)
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica	kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	---
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.	% volume	--	---	0,05
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx.	°C	---	---	360
Resíduos de carbono, máx.	% massa	Em 100% amostra 0,050	10% residual da Destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	---
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrossividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	---	1	1	3
Número de cetanos	---	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (pour point - PP)	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (cloud point - CP)	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

III.4 - DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, constituídos principalmente por ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos graxos (Pousa, G. P. A. G.: 2007; Moretto, E.; Fett. R. A.: 1988). Conforme apresentado na Tabela 3, possuem, como principal constituinte, átomos de carbono ligado ao grupo carboxila (-COOH), sendo encontrados na natureza com número par de átomos de carbono, com poucas exceções (Moretto, E.; Fett. R. A.: 1988). Podem ser classificados também como saturados e insaturados, sendo que, aqueles que não apresentam duplas ligações são denominados de saturados e os que possuem duplas ou triplas ligações são denominados de insaturados.

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia, constituída por átomos de carbono e hidrogênio, pelo número de carbonos e pela posição das insaturações, sendo classificados de acordo com estes parâmetros.

São encontrados na natureza na forma não associada, denominados ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos, principalmente os triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos (Pousa, G. P. A. G.: 2007). Estruturalmente, um triglicerídeo é o produto da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e uma molécula de triglicerídeo (Rezende, J. R.: 2009).

Relativo à diferença de definição de óleo ou gordura, a resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situar-se abaixo dessa temperatura (Moretto, E.; Fett. R. A.: 1986).

Na Tabela 03 são apresentados os principais ácidos graxos de ocorrência natural (Moretto, E.; Fett, R. A.: 1988; Moretto, E.; Fett, R. A.: 1986).

Tabela 03: Principais ácidos graxos de ocorrência natural.

Ácidos Graxos Saturados			
Nome Trivial	Símbolo numérico	Nomenclatura	Ponto de fusão (°C)
Butírico	C 4:0	Butanóico	-5,3
Capróico	C 6:0	Hexanóico	-3,2
Caprílico	C 8:0	Octanóico	16,5
Cáprico	C 10:0	Decanóico	31,6
Láurico	C 12:0	Dodecanóico	44,8
Mirístico	C 14:0	Tetradecanóico	54,4
Palmítico	C 16:0	Hexadecanóico	62,9
Esteárico	C 18:0	Octadecanóico	70,1
Araquídico	C 20:0	Eicosanóico	76,1
Behênico	C 22:0	Docosanóico	80,0
Lignocérico	C 24:0	Tetradocosanóico	84,2
Ácidos Graxos Insaturados			
Palmitoleico	C 16:1 cis-9	Hexadecenóico	0,0
Vacênico	C 18:1 cis-11	Octadecenóico	39,5
Oleico	C 18:1 cis-9	Octadecadienóico	16,3
Linoleico	C 18:2 cis 9, cis-12	Octadecadienóico	5,0
Linolênico	C 18:3 cis-9, cis-12, cis-15	Octadecatrienóico	-11,0
Araquidônico	C 20:4 cis-5, cis-8, cis-11, cis-14	Eicosatetraenóico	49,5
Docosenóico	C 22:1 cis-13	Erúico	33,8
Ácidos graxos incomuns			
Margárico	C 17:0		61,8
Elaídico	C 18:1 trans-9		44,0
Eleosteárico	C 18:3 cis-9, trans 11, trans 13		49,0

III.5 - MATÉRIAS-PRIMAS

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, tais como: óleos vegetais (soja, algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, coco, mamona, babaçu, buriti, dendê, macaúba, pinhão-manso entre outros); gorduras animais (sebo bovino, banha suína, óleos de peixe, gorduras de aves, entre outros) e

resíduos de óleos (óleos de fritura usados, resíduos de alimentos, entre outros) (Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.: 2005; EPAMIG: 2005). A escolha da matéria-prima depende em grande parte da localização da unidade de produção. Nesse sentido, o Brasil por possuir uma extensa área geográfica e predomínio de climas tropical e subtropical é privilegiado pela diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Entretanto é importante destacar que, dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, alterações no processo de produção podem ser necessárias.

Segundo reportagem publicada no Informe Agropecuário, o Brasil, por ter como característica suas dimensões continentais, elevada diversidade de solos e de climas, com mais de 20% da área agricultável do planeta, mais de 10% da água doce do mundo e cerca de 200 espécies de plantas em condições de produzir óleos, apresenta amplas possibilidades para produção de óleo para cerca de 60% da humanidade nos próximos 30 anos (EPAMIG: 2005). Na Tabela 04, destacam-se as atuais e potenciais oleaginosas brasileiras (Alves, A. A.; Laviola, B. G.: 2011; Genovese, A. L.; Udaeta, M. E. M.; Galvão, L. C. R.: 2006; Parente, E. J. S.: 2003).

Tabela 04: Produtividade média das principais oleaginosas.

Matéria-prima	Porcentagem de óleo (%)	Rendimento em óleo (kg/ha)
Soja (Grão)	18	540
Algodão (Caroço)	20	360
Girassol (Grão)	42	630
Mamona (Caroço)	47	705
Nabo-Forageiro (Semente)	34	170
Pinhão-Manso (Semente)	37	1500
Milho (Semente)	7	200
Canola	40	500
Amendoim	45	800
Coco de Dendê (Amêndoa)	22	5000
Coco de Babaçu (Amêndoa)	66	300
Macaúba	20	4000

Segue, abaixo, as características de algumas dessas culturas de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.

III.5.1 - SOJA (*Glycine max*)

É um pequeno arbusto com altura variando de 40 centímetros a 2 metros, apresenta folhas, ramos e flores avermelhadas; originária do Sudeste Asiático (MMA: 2006). O teor de óleo no grão é aproximadamente 18% (85% não saturado), 30% de carboidrato, 38% de proteína e 14% de umidade (MMA: 2006). Atualmente é considerada a principal das leguminosas sendo considerada a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nas últimas três décadas e corresponde a 49% da área plantada em grãos do país (Parente, E. J. S.: 2003; EPAMIG: 2005).

A produção de óleo de soja representa aproximadamente 90% do total do óleo produzido no Brasil, sua produção é altamente desenvolvida, proporcionando diversos ganhos de logística e redução de custos no uso dessa matéria-prima, atualmente é a principal *Commodity* disponível no Brasil, principalmente pelo parque industrial existente e pela possibilidade futura de exportação de biodiesel para os mercados Americano e Europeu (Genovese, A. L.; Udaeta, M. E. M.; Galvão, L. C. R.: 2006; EPAMIG: 2005).



a)

b)

c)

Figura 03 - a) Plantação de soja, b) vagens crescendo e c) sementes de soja (Banco de Imagens – Soja: 2013).

O óleo de soja apresenta um grande potencial de aplicações em diversas áreas, tais como, alimentação humana, cosmética, farmacêutica, veterinária, nutrição animal, produção de vernizes, tintas, plásticos, lubrificantes entre outras (MMA: 2006).

A soja é a única oleaginosa que atende os três parâmetros básicos de um programa com dimensões do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, a saber (Alves, A. A.; Laviola, B. G.: 2011):

- **Domínio tecnológico** - o Brasil é considerado um dos países líderes no desenvolvimento de pesquisas e geração de conhecimento na produção de soja tropical, comprovadamente demonstrado na produção da soja com dependência mínima de fertilizantes nitrogenados, através da melhoria da eficiência simbiótica entre soja e bactérias fixadoras de nitrogênio;
- **Escala de produção** - atualmente menos de 20% da produção de soja é suficiente para atender as demandas correntes do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Parâmetro essencial, pois outras oleaginosas, como algodão, girassol e mamona, não possuem volume suficiente na produção de matéria-prima para suportar um programa com 5% de mistura de biodiesel ao diesel fóssil; e
- **Logística** – significa a distribuição espacial da produção de matéria-prima ao longo do país. A soja é considerada a única oleaginosa com produção em todas as regiões brasileiras. Considerada, atualmente, a principal matéria-prima do PNPB. Ressalta-se a necessidade de busca e desenvolvimento contínuo de outras oleaginosas, considerando questões relacionadas à diversificação e regionalização.

III.5.2 – GIRASSOL (*Helianthus annuus*)

O girassol é uma espécie produtora de grãos, originária no Norte do Continente Americano, que por centenas de anos foi utilizada como alimento pelos índios americanos, em mistura com outros vegetais e pelos animais (Biodieselbr: 2013). O cultivo apresenta resistência à seca, ao frio e ao calor, adaptando-se a diferentes condições edáficas e a diferentes períodos de insolação (MMA: 2006). Sua produção é considerada satisfatória em

condições de deficiência hídrica, sob as quais outras culturas são seriamente prejudicadas. Apesar de não possuir tradição de cultivo, como a soja e o milho, o Brasil produz óleo com propriedades organolépticas de excelente qualidade industrial e nutricional, sendo o óleo comestível o produto mais importante (EPAMIG: 2005).



a)

b)

c)

Figura 04 - a) Plantação de girassol, b) girassol e c) semente de girassol (Banco de Imagens – Girassol: 2013).

As sementes de girassol apresentam um alto grau de cerosidade, o que acarreta um pré-refino do óleo bruto, para a viabilização na produção de biodiesel, necessitando assim, de um alto aporte tecnológico (MMA: 2006).

III.5.3 – MAMONA (*Ricinus communis*)

É uma planta conhecida desde a antiguidade, originária da África, possui porte arbustivo com frutos que possuem espinhos, sendo que as sementes podem variar de tamanho, formato e principalmente de coloração (MMA: 2006). A capacidade de resistência à seca é uma das principais características da mamoneira e motivo para seu cultivo na região semiárida do Nordeste (EPAMIG: 2005).

O fruto de mamona possui um teor de óleo entre 43% e 49%, contendo 90% de ácido ricinoleico, extraído das sementes; representando uma fonte praticamente pura deste ácido graxo (MMA: 2006).



a)

b)

c)

Figura 05 - a) Mamona vermelha, b) mamona verde e c) caroço de mamona madura (Banco de Imagens – Mamona: 2012).

Devido às variedades cultivadas e diversidade de ecossistemas do Brasil, há na literatura diversos índices de produtividade agrícola que em condições adequadas alcança valores em torno de 2.000 kg/ha, desde que as melhores condições e recomendações sejam seguidas, entretanto a média de produtividade nacional situa-se abaixo de 500 kg/ha, devido à baixa adoção de tecnologia apropriada (Parente, E. J. S.: 2003).

O emprego do óleo de mamona na produção de biodiesel apresenta algumas barreiras, como o seu alto preço de mercado, situação que levará a sua comercialização para exportações do óleo tipo A, ao invés de sua transformação em biocombustível, tornando o custo final do biodiesel de mamona maior que o preço do diesel nos postos de combustíveis (Alves, A. A.; Laviola, B. G.: 2011).

III.5.4 – ALGODÃO (Gossypium)

É uma planta fibrosa, oleaginosa e proteica, podendo funcionar como suplemento proteico na alimentação humana e animal, caso seja isento de gossipol, um pigmento

natural presente no farelo de algodão e no óleo, que pode ser classificado tanto como um fator tóxico, como um fator anti-nutricional (MMA: 2006). O óleo obtido das sementes de algodão é de coloração escura, provocada por pigmentos que acompanham o gossipol (Putti, F. F.; Ludwig, R.; Macini, N.: 2012). O algodão é considerado uma das principais plantas domesticadas pelo homem e uma das mais antigas, sendo que os registros de seu uso datam de mais de 4.000 anos, no sul da Arábia, sendo cultivada comercialmente em mais de 65 países (AMPA: 2012).



a)

b)

c)

Figura 06 - a) Plantação de algodão, b) algodão e c) semente de algodão (Banco de Imagens – Algodão: 2013).

A produção nacional de algodão é prioritariamente destinada à indústria têxtil (MAPA: 2013). Após a separação da fibra, o óleo é o principal produto. Da semente do algodão pode-se obter vários subprodutos como a farinha integral, óleo bruto, torta e o farelo (MMA: 2006). Seu uso para produção de óleo tem sido praticado especialmente no Nordeste e no Centro-Oeste do Brasil (EPAMIG: 2005).

O algodoeiro é muito sensível à temperatura, sendo aconselhável em regiões ou épocas em que as temperaturas permaneçam entre 18° e 30°C, nunca ultrapassando o limite inferior de 14°C e superior a 40°C (MMA: 2006).

Estudos da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária (EMBRAPA) mostram que o óleo do algodão é uma boa matéria-prima para a produção de biodiesel, uma vez que é considerado um óleo de baixa acidez (Putti, F. F.; Ludwig, R.; Macini, N.: 2012).

III.5.5 – CANOLA (*Brassica napus*)

Canola é a derivação do nome *Canadian Oil Low Acid*, refere-se ao óleo, torta e semente provenientes da Colza, alterado geneticamente, que deverá conter menos de 2% de ácido erúico e os componentes sólidos da semente devem conter menos de 3µmoles de glucosinalato por grama (substância encontrada em plantas que pode provocar intoxicação) (Canola Council of Canada: 1999).

O grão de canola produzido no Brasil possui em torno de 24 a 27% de proteína e de 34% a 40% de óleo, com a produtividade situada entre 350 – 500 kg de óleo por hectare (EMPRAPA: 2013). A sua composição atende com excelência às especificações europeias para a produção de biodiesel, além de ser muito saudável sob o ponto de vista alimentar, pois possui elevada quantidade de Ômega-3, vitamina E, ácidos graxos monoinsaturados e o menor teor de ácidos graxos saturados de todos os óleos vegetais (Buschinelli, C. C. A. et al.: 2010). É considerado o melhor óleo para as pessoas interessadas em dietas saudáveis, já o farelo é um excelente suplemento proteico na formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves (EMPRAPA: 2013).



a)

b)

c)

Figura 07 - a) Plantação de canola, b) flora e c) semente de canola (Banco de Imagens – Canola: 2013).

Nos últimos 20, a produção mundial de Canola/colza mais que duplicou (Rodrigues, M. A.; Ferreira, I.; Arrobas, M.: 2010). É considerada a terceira maior *Commodity* mundial, respondendo por 16% da produção de óleos vegetais, logo atrás da soja (33%) e da Palma/Dendê (34%). O óleo de canola é o terceiro mais consumido mundialmente (Vieira, H. B. et al.: 2010). Os principais produtores são China, Índia, Canadá e Austrália, Rússia, Ucrânia e Argentina (Buschinelli, C. C. A. et al.: 2010).

III.5.6 – DENDÊ (*Elaeis guineensis*)

A palma (dendezeiro) é uma palmeira de origem africana, foi inserida no Brasil pelos escravos no século XVI (MDA: 2007). É uma planta perene, ao contrário da soja e outras oleaginosas, inicia sua produção de frutos a partir de 3 anos, após a plantio; apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano (EPAMIG: 2005). É uma oleaginosa em que se detém o domínio tecnológico e que apresenta a maior produtividade de óleo conhecida, em média, 5.000 kg por hectare (Parente, E. J. S.: 2003).



a)

b)

c)

Figura 08 - a) Plantação da palmeira de dendê, b) cacho do fruto dendê e c) dendê (Banco de Imagens – Dendê: 2013).

Em larga escala é plantada na Malásia e na Indonésia (EPAMIG: 2005). No Brasil seu cultivo se concentra na região norte, 81% e na região nordeste, 19% (MMA: 2006).

Considerando que cerca de 60% a 80% do custo de produção do biodiesel advém das matérias-primas, o óleo de palma de dendê apresenta como uma grande potencialidade para a produção de biodiesel, principalmente na região norte e nordeste do Brasil, diversificando o uso de matérias-primas (Alves, A. A.; Laviola, B. G.: 2011; EMPRAPA: 2012). Entretanto, o Brasil em 2008 importou 63% de todo o óleo de dendê consumido, apesar de dispor de uma grande área apta para o cultivo (Bertone, M. V.: 2011).

III.5.7 – MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)

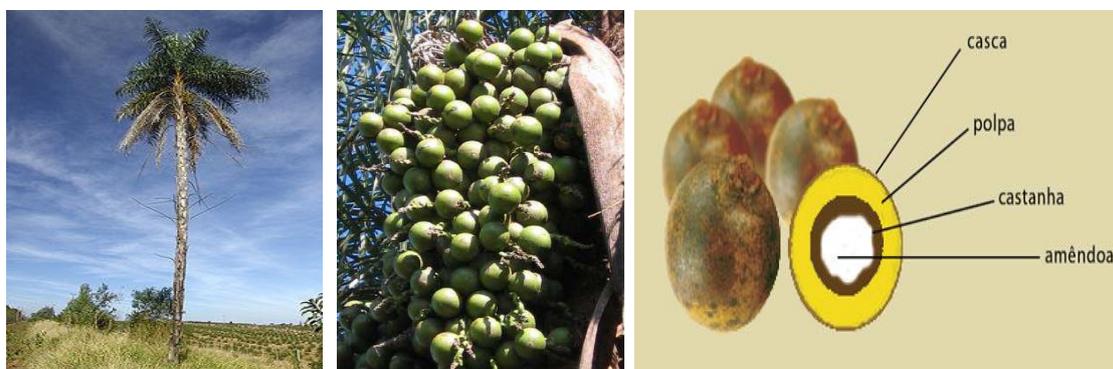
A macaúba pertencente à família Palmae, gênero *Acrocomia* e espécie *Aculeata* (Andrade, M. H. C. et al.: 2006). A espécie pode atingir aproximadamente 20 m de altura, a região dos nós coberta por espinhos escuros, com aproximadamente 10 cm de comprimento; as folhas verdes localizadas em diferentes planos, dando um aspecto plumoso à copa, são pinadas com comprimento variando de 4 m a 5 m, entre as folhas encontram-se as espatas de até 2 m de comprimento (Rodrigues, H. S.: 2007). A palmeira é distribuída ao longo da América tropical e subtropical, deste o sul do México e Antilhas até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, entretanto ausente no Equador e Peru (Rodrigues, H. S.: 2007). No Brasil sua maior concentração localiza-se nos Estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Bhering, L.: 2009). Pode possuir os seguintes nomes populares: bocaiúva, chiclete de baiano, coco baboso, coco de catarro, coco de espinho, macacaúba, macaíba, macaibeira, macajuba, **macaúba**, mucaia, mucajá e mucajaba (Rodrigues, H. S.: 2007; EMPRAPA: 2008; Amaral, P. F.: 2007).

A macaúba pode produzir de 1500 a 6000 kg/ha de óleo, ficando atrás de outra palmeira, o dendê (*Elaeis guinnensis*) (Pimenta, T. V.: 2010). O fruto maduro é esférico, ligeiramente achatado, com diâmetro de 3 cm a 6 cm, constituído pela casca ou epicarpo, cor marrom claro, com espessura de 1 a 2 mm, sendo rígida, mas quebradiça (Andrade, M. H.C. et al: 2006). Sob a casca encontra-se o mesocarpo ou polpa, amarelo forte, comestível, adocicada, rica em lipídeos e glicerídeos; envolve todo endocarpo que pode possuir uma ou duas amêndoas (Andrade, M. H. C. et al.: 2006; Rezende, J. R.: 2009).

A macaúba, apesar de possuir grande potencial na geração de alimentação humana, animal e energia; atualmente é explorada apenas na produção de sabão em barra, shampoo, desinfetantes e cosméticos (Agência Minas: 2012).

Minas Gerais concentra grandes áreas de produção de macaúba, onde são extraídos os frutos, entretanto de forma rudimentar. Analisando o grande potencial de exploração da oleaginosa, o governo do Estado de Minas Gerais, instituiu a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas - Pró-Macaúba, através da lei nº 19.485, de 13 de Janeiro de 2011 (Minas Gerais: 2011). Está lei regula as instituições e as competências necessárias à produção da palmeira, desenvolvendo toda a cadeia produtiva.

Minas Gerais tem condições de produzir anualmente um milhão de toneladas de óleo de coco macaúba (Agência Minas: 2012), assim a lei nº 19.485, surgiu e para incrementar o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), baseado na sustentabilidade e no desenvolvimento econômico e social.



a) b) c)
Figura 09 - Macaúba - a) espécie, b) cacho, c) regiões do fruto (Júnior, M. T. S.: 2011).

Na Tabela 05, listam-se dados médios do fruto da macaúba (Rettore, R. P.; Martins, H.: 1983).

Tabela 05: Propriedades do fruto da macaúba e composição média de seus óleos.

Parâmetro	Fruto	Epicarpo (Casca)	Mesocarpo (Polpa)	Endocarpo (Castanha)	Amêndoa
Massa (g)	46.0	--	--	--	--
Peso molecular (g/mol)	--	859.0	866.0	--	710.0
Umidade (%)	33.0	--	--	--	--
Teor de óleo (%m/m) seco	34.3	9.8	69.9	--	58.0
Densidade a 25°C (g/cm ³)	--	0.9194	0.9256	--	0.9176
Viscosidade a 37.8°C (cSt)	--	42.5	46.4	--	35.2
Composição (% m/m)	--	24.1	39.6	29.0	7.3
Ácido caprílico %	--	--	--	--	6.2
Ácido cáprico %	--	--	--	--	5.3
Ácido láurico %	--	--	--	--	43.6
Ácido mirístico %	--	--	--	--	8.5
Ácido palmítico %	--	24.6	18.7	--	5.3
Ácido esteárico %	--	5.1	2.8	--	2.4
Ácido palmitoleico %	--	6.2	4.0	--	--
Ácido oleico %	--	51.5	53.4	--	25.5
Ácido linoleico %	--	11.3	17.7	--	3.3
Ácido linolênico %	--	1.3	1.5	--	--

III.5.8 - PANORAMA NACIONAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De forma a melhor visualizar as matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil, na Figura 10 estão apresentados os percentuais das matérias-primas utilizadas na produção nacional, enquanto que na figura 11 se apresentam os percentuais em relação às regiões brasileiras.

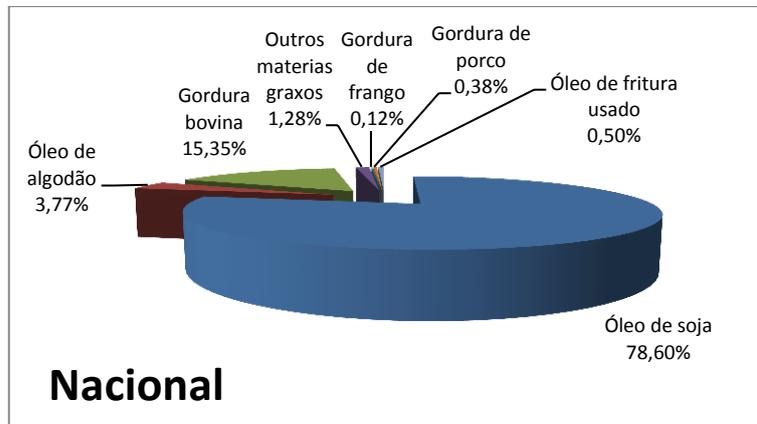
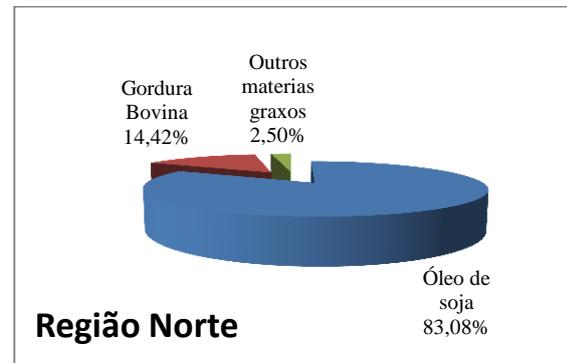
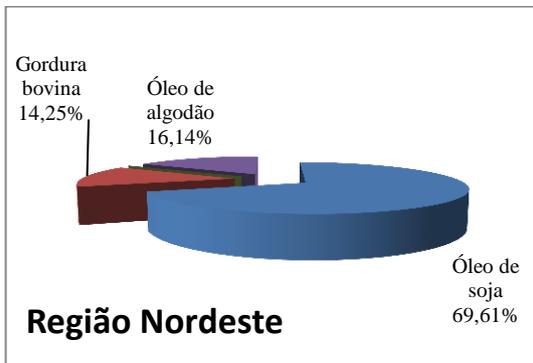
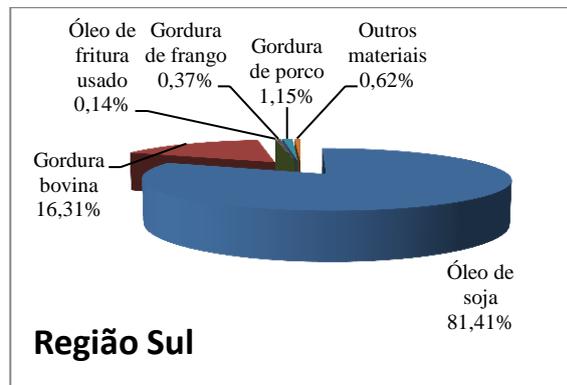
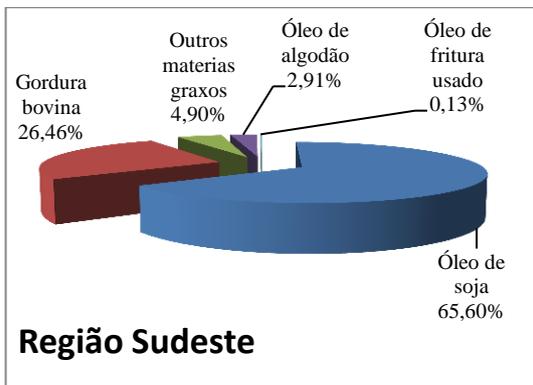


Figura 10 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel- Perfil Nacional- referência: agosto de 2012 (ANP: 2012).



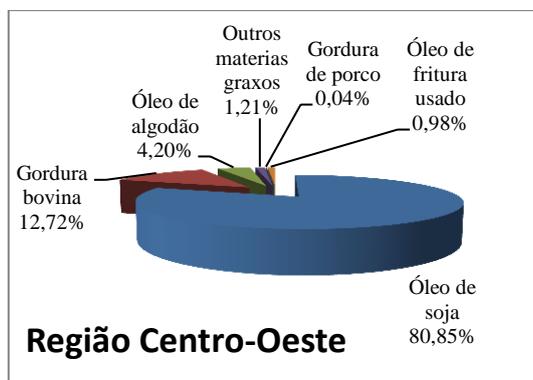


Figura 11 - Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel - Perfil Regional- referência: agosto de 2012 (ANP: 2012).

III.6 - ÁLCOOIS

Os álcoois são compostos orgânicos que apresentam um ou mais grupo hidroxila (-OH), ligado a carbono saturado (Solomons, T. W. G.: 1983). São compostos de grande importância para a química, agindo como solventes de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo também, utilizados para a síntese de muitas classes de compostos, tais como: alquenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres entre outros (Rodrigues, H. S.: 2007).

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcoois de cadeia curta, tais como o metanol, etanol, propanol e butanol (Filho, J. B. S.: 2010).

Os principais álcoois empregados no processo de transesterificação são metanol e etanol. A tecnologia de produção do biodiesel por via metílica está consolidada, enquanto a via etílica está em fase de desenvolvimento (EPAMIG: 2005).

O metanol ou álcool metílico é um líquido incolor, inflamável, possuindo um odor suave na temperatura ambiente, podendo ser obtido por destilação seca (aquecimento a elevadas temperaturas e ausência de ar) da madeira ou modernamente pela hidrogenação catalítica do monóxido de carbono sob condições de alta pressão e temperatura (300 a 400°C). O metanol é altamente tóxico, causando cegueira e se ingerido em grandes

quantidades pode causar a morte (Solomons, T. W. G.: 1983). Na Tabela 06 estão apresentadas algumas das propriedades físico-químicas do metanol (Ficha do Metanol: 2013).

Tabela 06: Propriedades físico-químicas do metanol.

Substância metanol	
Fórmula química	CH ₃ OH
Peso Molecular	32,04 g/mol
Concentração	99,85%
Densidade relativa a 20°C	0,792 g/cm ³
Ponto de fusão a 1atm	-97,8°C
Ponto de ebulição a 1atm	64,5°C
Viscosidade a 20°C	0,6 cSt
Pressão de vapor a 20°C	95,25 mmHg

A rota metílica é a mais utilizada em todo o mundo para a produção de biodiesel, sendo atualmente utilizado em 95 % da produção brasileira (Silva, F. R.: 2009). As razões para esta escolha se devem ao fato do metanol apresentar, menor custo, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos, utilizado em pequeno excesso e apresenta alta conversão dos triglicerídeos em ésteres (EMPRAPA: 2011).

O etanol ou álcool etílico é um líquido incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com cheiro e sabor característicos; usualmente produzido pela fermentação de açúcares e sinteticamente pela hidratação do composto eteno, catalisada por ácidos (Ambiente Brasil: 2013). Pesquisas realizadas recentemente permitiram converter também a celulose e a hemicelulose em etanol, dando origem ao etanol de 2º geração (Alves, A. A.; Laviola, B. G.: 2011). O etanol é descrito como um dos mais peculiares compostos orgânicos contendo oxigênio, dado a sua ampla combinação de propriedades como solvente, germicida, anticoagulante, combustível, componente de bebidas, além de versatilidade de intermediário químico para outros produtos (Rodrigues, H. S.: 2007).

A destilação de uma solução de etanol e água resulta em etanol com uma concentração máxima de 95% (Solomons, T. W. G.: 1983). A solução é constituída por 95% de álcool e 5% de água é conhecida como azeótropo e destila a uma temperatura mais baixa (78,15°C a 1atm) do que o álcool puro (78,3°C a 1atm) e do que a água pura (100°C a 1atm) (Solomons, T. W. G.: 1983).

Para a obtenção de um álcool com concentração superior a 95% é necessário um processo de separação adicional. Nas Usinas e Destilarias brasileiras três tecnologias são mais frequentemente utilizadas, a saber: processo de separação por destilação azeotrópica heterogênea utilizando cicloexano como solvente; processo de separação por destilação extrativa utilizando etileno glicol e; processos de separação por peneira molecular (Meirelles, A.; Weiss, S.; Herfurth, H.: 1992; Renuka: 2014; Sermartec: 2014). Na Tabela 07 se apresenta algumas propriedades físico-químicas do etanol anidro (Ficha do Etanol: 2013).

Tabela 07: Propriedades físico-químicas do etanol.

Substância etanol	
Fórmula química	CH ₃ CH ₂ OH
Peso Molecular	46,07g/mol
Concentração	99,95%
Densidade relativa a 20°C	0,789 g/cm ³
Ponto de fusão a 1atm	-114,1 °C
Ponto de ebulição a 1atm	78,3 °C
Viscosidade a 25°C	1,22 cSt
Pressão de vapor a 37,8°C	40 mmHg

A rota etílica, mesmo com as suas desvantagens técnicas (maior tempo de reação, maior gasto energético e dificuldade de separação das fases) e econômicas frente ao metanol, torna-se atrativa sob o ponto de vista estratégico e ambiental, pois o Brasil é considerado o maior produtor mundial de etanol a partir de cana-de-açúcar (EMPRAPA: 2011). Além de ser proveniente de fonte renovável e possuir baixa toxicidade, sua utilização resultará em maiores ganhos no mercado de carbono. Quanto às dificuldades na

separação das fases em reações que empregam etanol na síntese do biodiesel, as mesmas podem ser contornadas por ajustes nas condições reacionais.

Mas sob o ponto de vista prático, as reações químicas utilizando metanol ou etanol são equivalentes, uma vez que ambos os ésteres obtidos têm propriedades similares ao combustível diesel (Silva, F. R.: 2009).

A utilização do etanol na produção de biodiesel no Brasil é um fator muito importante e estratégico, pois está diretamente relacionada a implicações ambientais, econômicas, políticas e sociais.

III.7 - FORMAÇÃO DE EMULSÕES NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Emulsões podem ser definidas como sistemas dispersos de fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, sendo em sua maioria composta por uma fase polar, quase sempre água, e uma fase apolar, geralmente um óleo (Rinaldi, R. et al.: 2007). Distinguem-se a fase interna denominada dispersa e a fase externa denominada contínua. Quando o óleo é a fase interna a emulsão é denominada do tipo óleo em água (O/A), possuindo um aspecto cremoso; quando a água é a fase interna a emulsão é do tipo água em óleo (A/O), apresentado um aspecto gorduroso (Rinaldi, R. et al.: 2007). A emulsão pode apresentar estabilidade que vai de alguns segundos a vários anos.

As condições necessárias para formar a emulsão são: ocorrência de uma dispersão mecânica do óleo na água e/ou água no óleo, com a introdução de minúsculas partículas de uma fase no interior da outra e a presença de um agente emulsionante, que atua criando um filme ao redor das gotículas, impedindo sua coalescência, isto é, que as gotículas se unam umas às outras, crescendo e voltando a formar fases distintas (Zenatti, D. C.: 2011).

Durante as etapas de produção de biodiesel, algumas substâncias, tais como: sais de ácidos graxos (sabões), monoglicerídeos, diglicerídeos e fosfolipídeos podem atuar como agentes emulsionantes (Rinaldi, R. et al.: 2007).

Algumas técnicas são empregadas com intuito de quebrar as emulsões, entre elas, podem-se citar: (i) adição de soluções salinas, que está associada à competição dos eletrólitos pela água de hidratação da cabeça polar do surfactante, a qual desestabiliza a micela, favorecendo a coalescência e conseqüente união das mesmas; (ii) emprego da técnica de extração líquido-líquido, inserindo ao meio uma substância de polaridade ou apolaridade, para extrair a fração com o qual tem afinidade do produto reacional; (iii) adição de uma mistura de substâncias polar e apolar, assim, cada uma das substâncias extrairá, por afinidade a fração de polaridade correspondente (Rinaldi, R. et al.: 2007; Silva, L. M.: 2012).

III.8 - METODOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Óleos vegetais e gorduras animais são constituídos pelos triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas (Moretto, E.; Fett. R. A.: 1988). Estes compostos proporcionam aos óleos vegetais e gorduras animais propriedades especiais, inviabilizando seu uso diretamente como combustível.

Os óleos vegetais in natura foram testados como combustíveis alternativos, porém a sua alta viscosidade ocasiona sérios problemas operacionais, como (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2003; Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011):

- Ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização (principalmente no caso de óleos insaturados);
- Obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;

- Comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção; e
- Produção de acroleína durante a combustão, uma substância altamente tóxica e cancerígena, formada pela decomposição térmica do glicerol.

Todos esses problemas são superados com realização de reações químicas que proporcionam leves modificações, produzindo monoésteres alquílicos (biodiesel), com uma viscosidade próxima a do diesel mineral (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tipos de processos, sendo que os mais utilizados são: pirólise (craqueamento térmico), hidroesterificação (hidrólise e esterificação) e transesterificação.

III.8.1 - TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do radical alcoxila (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988), conforme destacado na Figura 12.

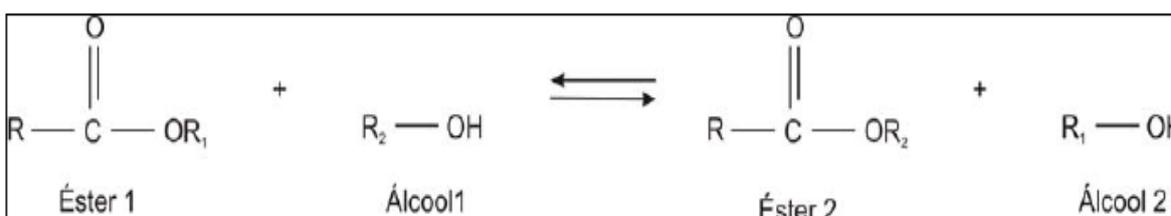


Figura 12 - Reação de transesterificação (Castro, B. C. S.: 2009).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool, geralmente na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 13 (Geris, R. et al.: 2007).

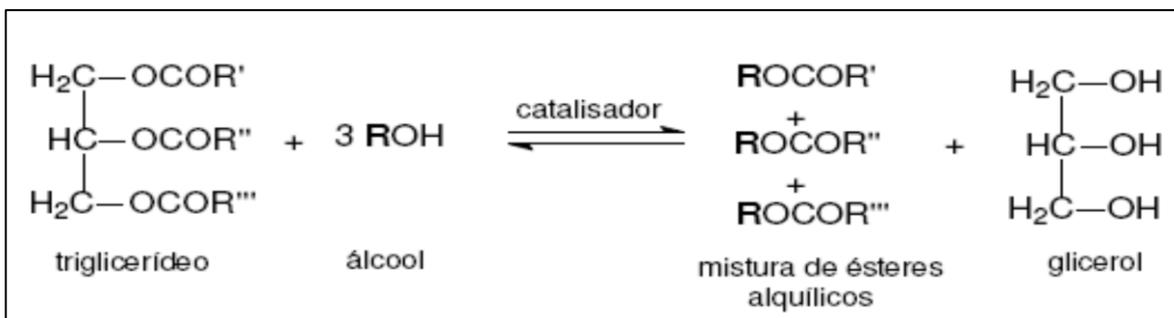


Figura 13 – Reação de transesterificação de um triglicerídeo (Garcia, C. M.: 2006).

O processo global é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diglicerídeos são formados como intermediários (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988). Estequiometricamente a reação é completa na proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo. Contudo, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool), geralmente é adicionado em excesso, proporcionando um deslocamento de equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos, aumentando assim, o rendimento do éster, bem como permitindo a separação do glicerol formado.

III.8.2 - TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA VIA CATÁLISE BÁSICA

Os catalisadores básicos são os mais utilizados na produção de biodiesel por aumentar a velocidade da reação, possuir um menor custo e permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão (Filho, J. B. S.: 2010).

Nesta rota podem ser empregados diversos catalisadores básicos, sendo os mais utilizados: carbonatos, hidróxidos de metais alcalinos (principalmente NaOH e KOH) e alcóxidos de metais alcalinos (Júnior, R. M. C.: 2010).

O hidróxido de potássio, atualmente, está sendo utilizando com maior frequência na transesterificação homogênea via catálise básica, devido a sua reutilização em processo de compostagem e por possibilitar sua introdução em biodigestores (EMPRAPA: 2011).

O uso de catalisadores homogêneos básicos é aplicável quando o agente transesterificante (álcool) for livre de umidade e os teores de ácidos graxos na matéria-prima forem inferiores a 3% (Krause, L. C.: 2008; Filho, J. B. S.: 2010).

A reação transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino pode gerar reações secundárias, que têm o inconveniente de produzirem sabões (Garcia, C. M.: 2006), tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triglicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos formados (EMPRAPA: 2011). As reações secundárias são indesejáveis, pois o catalisador é consumido, reduzindo o teor de ésteres formados e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988).

Na Figura 14 estão apresentadas as reações secundárias passíveis de ocorrência na transesterificação de óleos vegetais, quando houver a presença de quantidades significativas de água e/ou ácidos graxos livres.

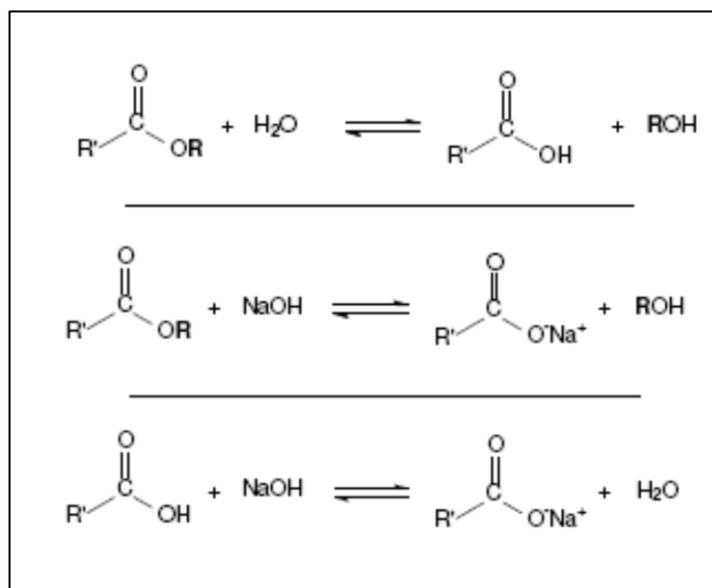


Figura 14 - Reações secundárias na transesterificação de óleos vegetais, de cima para baixo: hidrólise, saponificação e neutralização de ácidos graxos livres (Garcia, C. M.: 2006).

O mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica para a formação de ésteres monoalquílicos é mostrado na Figura 15.

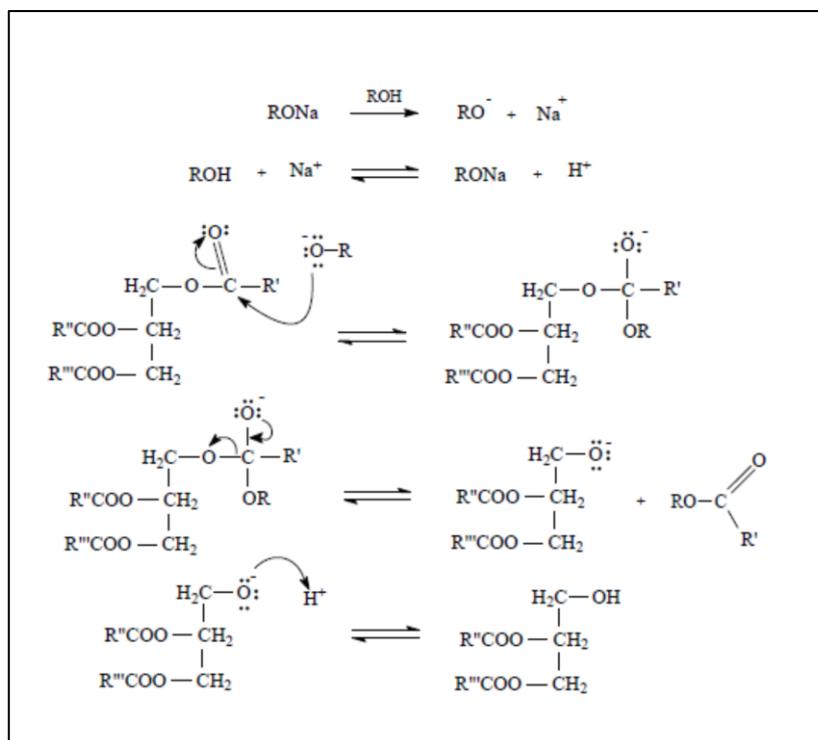


Figura 15 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base (Valle, P. W. P. A.: 2009).

Em conformidade com a Figura 15, a primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado, seguida pelo ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988). Na etapa seguinte a mistura de ésteres monoalquílicos e os correspondentes ânions do diglicerídeo são formados, logo em seguida, ocorre desprotonação do catalisador, regenerando as espécies ativas, que agora é capaz de reagir com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico; este mecanismo se estende a diglicerídeos e monoglicerídeos, sendo que o mecanismo dos monoglicerídeos tem como produto final uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.:1988).

Segue abaixo alguns resultados obtidos na literatura, na produção de biodiesel, empregando a transesterificação homogênea, catalisada por base:

Ferreira e Fernandes (2011) estudaram a transesterificação do óleo residual de fritura, nas seguintes condições: proporção molar 6:1 (etanol/óleo), hidróxido de sódio 1,5% m/m em relação ao óleo, como catalisador, temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60°C, sob agitação constante de 3 horas. A reação foi realizada em um erlenmeyer de 300 mL, contendo 100 g de óleo de fritura residual. Obteve como melhor resultado uma conversão em ésteres etílicos de 89,1% e temperatura de 60°C.

Anastopoulos et al (2009) analisaram a transesterificação do óleo de girassol em duas etapas, utilizando um reator de vidro de 500 mL, provido de um termostato, agitação mecânica, saída de amostragem e sistema de condensação. O reator foi aquecido a 75°C, para eliminar a umidade, em seguida 250 g do óleo vegetal foi adicionado. Quando o reator atingiu a temperatura estabelecida para a reação (35 – 90°C), o etanol (razão molar álcool/óleo 6:1 – 12:1) e o catalisador (0,25 – 1,5% m/m de óleo) foram adicionados, nas quantidades estabelecidas para cada experiência. As condições ideais para a transesterificação na primeira etapa foram razão molar de etanol/óleo de 12:1, quantidade de catalisador NaOH (1% m/m), tempo de 2,5 h e temperatura de 80°C, com um rendimento máximo de ésteres etílicos de 81,4%. Na segunda etapa, o rendimento de ésteres etílicos atingiu 98,2%, obtido sob as seguintes condições: concentração de catalisador de 0,75% m/m, razão molar de etanol/óleo de 6:1, tempo de 1,5 h e temperatura de 80°C.

Phan e Phan (2008) utilizaram óleo residual como matéria-prima durante a transesterificação. A reação foi conduzida em um balão volumétrico de vidro de 500 mL, ligado a um condensador de refluxo; a mistura foi agitada usando um agitador de aço inoxidável. O hidróxido de potássio foi dissolvido em metanol e adicionado ao reator contendo 200 g de óleo residual. A razão molar metanol/óleo variou de 5:1 a 12:1, enquanto a quantidade de catalisador variou de 0,5 a 1,5% m/m; o tempo de reação foi de 20 a 120 min e a temperatura de 30 a 70°C. As condições ótimas de produção foram 88-

90% de conversão em ésteres metílicos, na razão molar (7:1 e 8:1), com 0,75% m/m do catalisador em relação ao óleo; temperatura de 30 e 50 °C e tempo de 80 e 90 min, respectivamente.

Joshi et al (2009) transesterificaram o óleo de canola. Os experimentos foram conduzidos em um balão de 500 mL de fundo redondo, ligado a um condensador de refluxo, utilizando um agitador a 600 rpm. Uma mistura molar de 1:1 de metanol/etanol foi empregado durante todos os experimentos. A razão molar óleo/álcool foi de 1:3 a 1:20. A temperatura foi mantida a 25°C durante 2,5 h, variando a razão m/m do catalisador em relação à massa de óleo (0,5 a 1,5%). Para o tempo de 2,5 h obteve como valor otimizado, o teor de ésteres de 98%, para uma concentração molar 1:20 de óleo/álcool, concentração de catalisador de 1,1% m/m do óleo e temperatura de 25°C.

Ferrari et al (2005) estudaram a transesterificação do óleo de soja. A reação de transesterificação foi realizada em um reator de 5 L, provido de camisa de circulação de água aquecida e agitação mecânica. Adicionaram-se 3 L de óleo de soja ao reator até que o sistema atingisse a temperatura de 45°C, então uma solução de 1,5 L de etanol anidro e 15 g do catalisador NaOH foi adicionada, estabelecendo-se este momento como sendo o tempo zero da reação. O tempo de reação foi de 5 min, pois neste tempo foi constatada a conversão completa de ésteres, correspondente a um rendimento de 57,26%, fato observado pelo escurecimento da mistura, seguida de retorno da coloração inicial.

Mothé et al (2005) analisaram a utilização óleo de mamona na produção de biodiesel. Todas as reações utilizaram 9 g de óleo e 45 g de etanol. Foram usados dois níveis de variação para cada parâmetro: temperaturas de 25 e 50°C, tempos de reação de 1 e 2 horas e quantidade de NaOH (catalisador) de 0,4 e 0,8 g. O experimento obteve como melhor resultado um teor de ésteres etílicos de 98,94%, temperatura de 25°C, com 0,4 g de catalisador e com o tempo de 2 h.

III.8.3 - TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA VIA CATÁLISE ÁCIDA

Os ácidos de Brønsted-lowry são mais intensamente utilizados na catálise homogênea ácida, sendo os principais: ácido clorídrico, sulfúrico, sulfônicos e fosfóricos (Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.: 2006). Essa rota possui a vantagem de produzir biodiesel a partir de matérias-primas de menor valor agregado, sendo utilizado, principalmente, quando as mesmas possuírem alto teor de ácidos graxos livres e água (EMPRAPA: 2011).

A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, as condições de operação são mais enérgicas, sendo conduzidas com elevadas razões molares, altas temperaturas e sendo comum o uso de pelo menos 3 h de reação (Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S.: 2011).

O mecanismo da transesterificação homogênea via catálise ácida de um triglicerídeo está representado na figura 16, que pode ser estendido ao diglicerídeo e monoglicerídeo (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988). A reação começa com a protonação do grupo carbonila do éster gerando um carbocátion, o qual, depois de um ataque nucleofílico da molécula de álcool, produz um intermediário tetraédrico; que elimina, neste caso, um diglicerídeo e um éster, logo em seguida ocorre regeneração do catalisador (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988 ; Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.: 2006). O mecanismo dos monoglicerídeos tem como produto final uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1988).

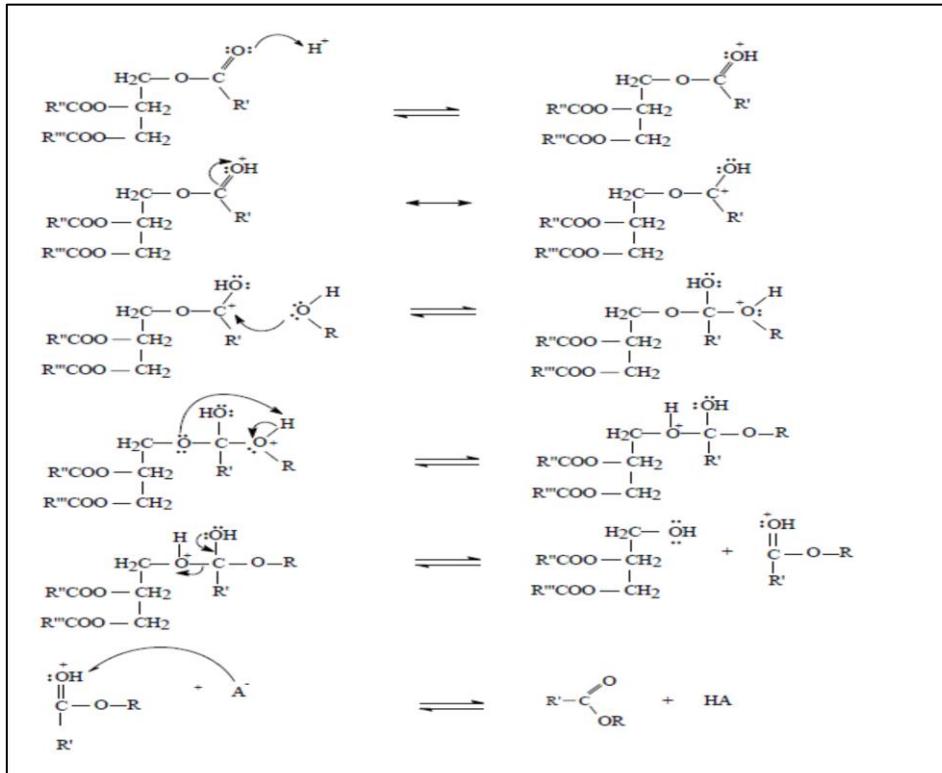


Figura 16 – Mecanismo da reação de transesterificação homogênea via catálise ácida (Valle, P. W. P. A.: 2009).

A catálise homogênea ácida tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, aumentando o rendimento da reação e facilitando a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol (Filho, J. B. S.: 2010).

A esterificação é o processo de obtenção de um éster a partir da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, pela substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcóxila (-OR) do álcool, havendo eliminação de água (Júnior, C. A. R. M.: 2008).

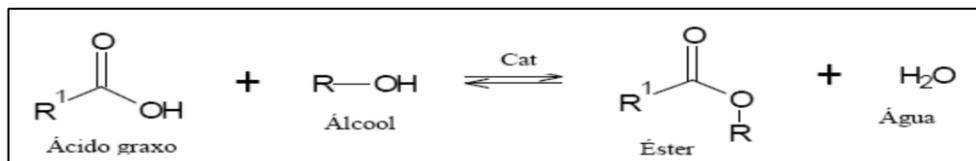


Figura 17 - Reação de esterificação de ácidos graxos livres (Leão, L. S.: 2009).

O mecanismo da reação de esterificação pode ser descrito nas seguintes etapas: protonação do ácido carboxílico por um ácido de Bronsted, ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formação de um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como demonstrado na figura 18 (Leão, L. S.: 2009).

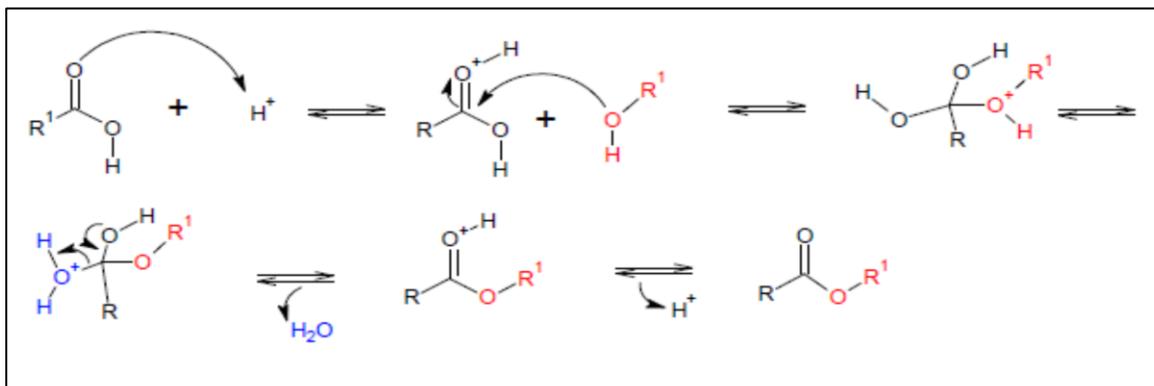


Figura 18 - Mecanismo de reação de esterificação catalisada por ácidos de Bronsted (Leão, L. S.: 2009).

Segue abaixo, de forma sucinta, alguns trabalhos realizados utilizando catalisadores ácidos:

Chongkhong et al (2007) estudaram a esterificação do óleo de palma. A reação foi realizada em um reator de tanque de agitação contínua CSTR de 22,4 L ligado em série a outros três reatores CSTR de 30 L. Os parâmetros de funcionamento foram temperaturas de reação no intervalo de 70 a 100°C, proporções molares de metanol e óleo no intervalo de 4:1 a 12:1; quantidade de catalisador (H₂SO₄) no intervalo de 0 a 5,502% em m/m de óleo e tempos de reação de 15 a 240 min. A condição ideal para o processo foi relação molar de metanol e óleo de 8:1, proporção de catalisador (H₂SO₄) de 1,834% m/m de óleo, temperatura de 70°C, pressão de 1atm e tempo de retenção de 60 min, obtendo um teor de ésteres metílicos de 93,0%.

Ding et al (2012) analisaram a esterificação do óleo de fritura usado. A reação foi efetuada à pressão atmosférica num reator equipado com um condensador de refluxo e um

agitador mecânico. O reator foi aquecido e um termopar foi inserido no seu interior para medir a temperatura da reação. As condições de reação foram: 50 mL de óleo, proporção volumétrica de metanol/óleo de 10 a 40% v/v (volume de óleo), proporção de catalisador (H_2SO_4) variando de 0,2 a 0,8% v/v (volume de óleo), tempo de 0 a 6 h e temperatura de 40 a 65°C. As condições ótimas de operação foram: concentração de catalisador 0,4% v/v; 30% v/v de metanol; temperatura de 50°C e tempo de reação de 5 h, obtendo um teor de ésteres metílicos de 95,65%.

Oliveira et al (2010) estudaram a esterificação do óleo de pinhão manso. A esterificação foi realizada num reator batelada de 500 mL com camisa de aquecimento e agitador mecânico. Utilizou 200 g de óleo de pinhão manso, aquecido à temperatura de 75°C, razão molar metanol/óleo variando de 4:1 a 8:1 e catalisador (H_2SO_4). O sistema foi agitado por 1 h, sob agitação de 500 rpm. A melhor condição para a reação de esterificação foi de 1,5% de H_2SO_4 e razão álcool/óleo de 8:1, após 60 minutos, com um teor de ésteres metílicos de 72%.

III.8.4 - CATÁLISE ENZIMÁTICA

A produção de biodiesel por via enzimática, utilizando biocatalisadores (lipases), tem potencial para superar as desvantagens de utilizar catalisadores químicos (Oliveira, M. R.: 2009).

A catálise enzimática permite as seguintes vantagens (Krause, L. C.: 2008; Salum, T. F. C.: 2011):

- Alto teor de ácidos graxos;
- Esterificação total dos ácidos graxos livres;
- As enzimas são biodegradáveis;
- Não há a formação de sabões no processo;
- O glicerol pode ser facilmente recuperado sem tratamento complexo;
- Temperatura de reação mais baixa;
- Especificidade;

- Redução na quantidade de efluentes; e
- As enzimas podem ser recuperadas e reutilizadas.
-

A reação pode ser realizada por diversas lipases em temperaturas amenas (30 e 40°C) e na presença de diferentes álcoois, entretanto o tempo necessário na reação é muito elevado, geralmente em torno de 48 a 72 horas (Garcia, C. M.: 2006).

Adicionalmente, as principais desvantagens são: o alto custo das enzimas puras e a sua instabilidade em solução, que representa um obstáculo à recuperação do biocatalisador após sua utilização (Krause, L. C.: 2008).

Segue alguns trabalhos e resultados empregando catálise enzimática na produção de Biodiesel:

Ebrahimi et al (2012) obtiveram biodiesel usando óleo de soja catalisada por lipase Pâncreas Suína. As reações enzimáticas foram realizadas num balão de 25 mL, à temperatura controlada, agitador a 180 rpm durante 72 h. Foi adicionado metanol em um procedimento de três passos. Em cada passo, um equivalente molar de metanol foi adicionado no tempo de reação de 0, 18 e 36 h. As condições ótimas de reação foram: razão molar metanol/óleo de 3:1; temperatura de reação de 45°C, razão catalisador/óleo de 5% m/m, e tempo de reação de 72 h, obtendo um teor de ésteres metílicos de 34,1%.

Chang et al (2005) estudaram a produção de biodiesel usando óleo de canola, empregando como catalisador a lipase Novozym 435. As variáveis estudadas foram: tempo de reação (4 a 20 h), temperatura (25 a 65°C), concentração da enzima (10% a 50% em peso de óleo de canola; 0,1 a 0,5 g), razão molar metanol/óleo (2:1 a 5:1) e quantidade adicionada de água (0 a 20%, em massa, de óleo de canola). As condições ótimas de síntese foram: tempo de reação 12,4 h, temperatura de 38,0°C, concentração de enzima de 42,3%, razão molar metanol/óleo (3,5:1) e quantidade de água de 7,2%. O valor experimental encontrado para a conversão de ésteres metílicos foi de 97,9%.

Mata et al (2012) analisaram a produção de biodiesel de óleo de milho transgênico, utilizando como catalisador Lipozyme TL IM. Neste estudo, cerca de 200 g de óleo foi pesado para um frasco de Pirex, com 500 mL de capacidade e levado a um banho termostático com agitação de 60 RPM. As condições experimentais analisadas foram: razão molar óleo/etanol (1:3, 1:6 e 1:9), razão catalisador/óleo (2,3; 2,8 e 3,3% em m/m); tempo de reação (8 e 12 h) e temperatura de reação (35 e 45°C). As melhores condições encontradas foram: rendimento de reação de 98,95%, razão molar óleo/etanol de 1:6, proporção de massa de catalisador/óleo de 2,8% em m/m, tempo de reação de 12 h e uma temperatura de 35°C.

III.8.5. CATÁLISE HETEROGÊNEA

O uso de catalisadores homogêneos gera alguns inconvenientes no seu uso, tais como: maior número de etapas de purificação dos produtos, possibilidade de corrosão do reator, saponificação, atividade baixa frente à álcoois de maior massa molar e dificuldade em reutilizar os catalisadores (EMPRAPA: 2011; Gao, L.; Xiao, G.: 2011). Neste cenário, a aplicação da catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental (EMPRAPA: 2011).

Estudos realizados reportam diversos catalisadores heterogêneos, que apresentam vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, tais como: facilidade de purificação dos monoésteres alquílicos, reciclagem do catalisador sólido, redução na geração de efluentes, facilidade de recuperação e a purificação da glicerina (Cordeiro, S. C. et al: 2011).

Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel (Cordeiro, S. C. et al: 2011). O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais, assim quanto maior a presença de sítios ativos, melhor será o desempenho do catalisador (Romero, R.; Martínez, S. L.: 2011).

A catálise heterogênea, entretanto, normalmente ocorre a velocidades menores do que na homogênea, exigindo condições mais vigorosas de reação como maior razão molar álcool/óleo, maior razão molar de catalisador, temperatura e pressão (Filho, J. B. S.: 2010).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos nas seguintes classes: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares (Romero, R.; Martínez, S. L.: 2011).

Segue abaixo alguns trabalhos e resultados realizados utilizando catalisadores heterogêneos:

Liang et al (2012) estudaram a esterificação heterogênea da borra de soja, utilizando catalisador Carbonáceo (LCC), preparado pela sulfonação direta da lignina. O óleo bruto antes de ser utilizado sofreu um pré-tratamento. A esterificação foi realizada em um balão de fundo redondo de 250 mL, equipado com condensador de refluxo, termostato e agitador mecânico. O experimento foi realizado nas seguintes condições: temperatura de 50 a 80°C, tempo de reação de 5 h, razão molar metanol/óleo de 3:1 a 9:1, quantidade de catalisador LCC de 1 a 7% m/m da massa do óleo. A Conversão máxima alcançada foi de 97% de ésteres metílicos a uma razão molar metanol/óleo de 9:1, temperatura de 70°C, tempo de 5 h e razão molar de catalisador de 7% m/m da massa de óleo.

Salley et al (2009) analisaram a transesterificação heterogênea de óleos não refinados ou residual utilizando como catalisador óxido de zinco misturado com óxido de lantânio ($ZnO-La_2O_3$). Um método homogêneo de precipitação foi usado para preparar as amostras de catalisador. Catalisadores com diferentes proporções de Zn-La (1:0, 1:1, 3:1, 9:1, 10:1) foram preparados, sendo identificados como os catalisadores Zn1La0, Zn1La1, Zn3La1, Zn9La1, Zn10La1. As reações foram conduzidas em reator de 500 mL de aço inoxidável com agitação, utilizando 126 g de óleo, 180 g de metanol e 3 g de catalisador, tempo de reação de 60 a 400 min e temperatura de 170 a 220°C. O melhor resultado obtido

foi um teor de ésteres metílicos (96,0%), usando o catalisador Zn₃La₁ a 200°C no período de 180 min.

Macedo et al (2006) estudaram a transesterificação heterogênea do óleo de soja, empregando os óxidos metálicos: óxido de alumínio (Al₂O₃)_x, óxido de estanho (SnO)_y e óxido de zinco (ZnO)_z. Três tipos de catalisadores foram preparados: (1) [(Al₂O₃)₄(SnO)]; (2) [(Al₂O₃)₄(ZnO)] e (3) (Al₂O₃); com o respectivo teor de óxido de alumínio de 80%. O óleo de soja (10 g) foi transesterificado na presença de diferentes álcoois (1,5 g), utilizando-se 0,5 g de sólidos de (1), (2) ou (3), como catalisadores. As reações foram realizadas em um reator com refluxo, temperatura constante de 60°C e agitação magnética durante o tempo desejado (1 a 4 h). Os sistemas catalíticos (1) e (2) alcançaram rendimentos de conversão de aproximadamente 84%, utilizando metanol, após 4 h e temperatura de 60°C, enquanto o sistema (3) obteve um rendimento de 30% nas mesmas condições dos sistemas (1) e (2). Analisando a influência do álcool no teor de ésteres, o experimento constatou que ao utilizar o etanol nos sistemas (1) e (2) nas mesmas condições de operação, a conversão de teor de ésteres atingiu o valor de 28,30% e para propanol de 1,60%; constatando que a ramificação do álcool influencia diretamente na conversão.

Na Tabela 08 estão apresentados condições e resultados de trabalhos de literatura que se utilizaram da catalise heterogênea para a produção de ésteres etílicos (Cordeiro, S. C. et al.: 2011).

Tabela 08: Produção de biodiesel por catalise heterogêneos via rota etífica.

Condições reacionais						
Catalisador	Razão molar	Temperatura em	Tempo em (h)	Quantidade de catalisador (m/m %)	Teor de ésteres (%)	Referências
Heterogêneo	etanol/óleo	(°C)				
Poliestireno linear (PS) Sulfonado	100:1	90	18	20	80	Sodi (2006)
Zircônias Sulfatadas S-ZrO ₂	20:1	120	1	5	92	Garcia et al. 2008
Laurato de Zinco	12:1	150	2	5	80,1	Cordeiro 2008
Derivados de MgCoAl LDH	16:1	200	2	2	96-97	Li et al. 2009
Resina Dowex Monosphere 550 A	6,1:1	45	50	2,2	87	Marchetti e Errazu (2010)
Resina de troca iônica	10:1	54	1	36	77	Kim et al. 2010
Resina de Poliestireno Linear Sulfonada	100:1	64	18	20	> 90	Soldi et al. 2009
Sulfato de zircônio calcinado suportado em sílica MCM-41	12:1	200	6	5	73	Jiménez-Morales et al. 2011

III.8.6 - PIRÓLISE

A pirólise de óleos vegetais pode ser entendida como a quebra de moléculas de triglicerídeos em moléculas menores (hidrocarbonetos), utilizando ou não catalisador

(EMPRAPA: 2009). O triglicerídeo é aquecido a uma temperatura acima de 350°C, decompondo e levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme mostrado na Figura 19 (Suarez, A. Z. et al.: 2009). Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos; na sequência, os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados, podendo acontecer através de duas rotas: a descarboxilação e a descarbonilação (Suarez, A. Z. et al.: 2009). Os dois processos ocorrem simultaneamente durante o processo de pirólise, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (A) e (B) da Figura 20 (EMPRAPA: 2009). No primeiro caso, tem-se a formação CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações, enquanto que no segundo são gerados água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal (Suarez, A. Z. et al.: 2009).

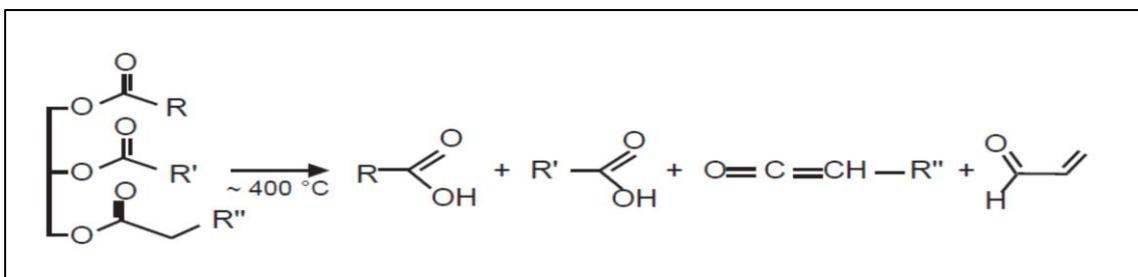


Figura 19 - Pirólise dos triglicerídeos (etapa primária) (EMPRAPA: 2009).

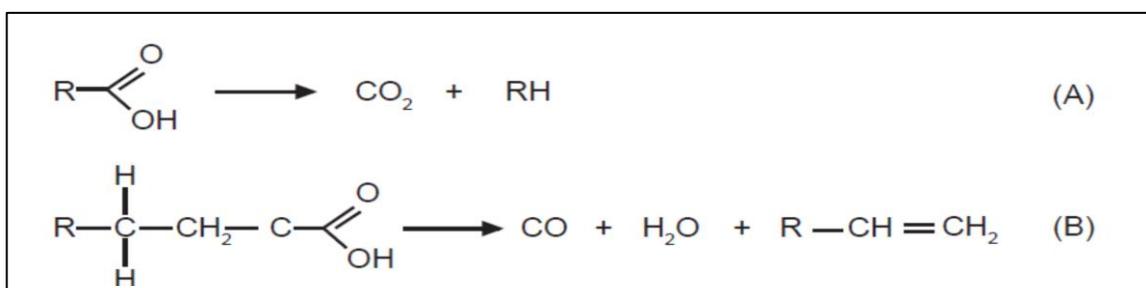


Figura 20 - Etapa secundária da pirólise, (A) descarboxilação, (B) descarbonilação (EMPRAPA: 2009).

Com o objetivo de obter produtos desoxigenados da pirólise de triglicerídeos, várias estratégias podem ser exploradas. Atualmente a mais utilizada consiste em realizar o processo usando catalisadores, reduzindo a energia do processo e favorecendo uma

determinada rota reacional, proporcionando a eliminação dos produtos oxigenados, responsáveis pela acidez do combustível (Suarez, A. Z. et al.: 2009). Os principais catalisadores testados para alterar a seletividade dos produtos da pirólise, são: óxido de alumínio, óxidos de silício, óxidos de molibdênio, níquel suportado em alumina, zeólitas ácidas, ácido fosfórico suportado em sílica, alumina dopada com óxidos metálicos (estanho e zinco) e vários outros constituídos à base de sílica (EMPRAPA: 2009).

II.8.7 - HIDROESTERIFICAÇÃO

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação, sendo considerada uma alternativa promissora na produção de Biodiesel (Cordeiro, S. C. et al.: 2011). A hidrólise dos triglicerídeos ocorre em condições de temperatura e pressão elevadas, gerando glicerina e ácidos graxos livres, na primeira etapa; na segunda etapa, a esterificação dos ácidos graxos livres gera mono ésteres alquílicos e água.

Analisando o processo, observa-se a possibilidade da utilização de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outras matérias-primas de menor valor agregado, pois independe da quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes no material graxo. Os ácidos graxos livres podem ser facilmente convertidos em biodiesel por um processo de esterificação, que pode ser realizado em meio homogêneo ou heterogêneo. As principais vantagens deste processo são: obtenção de uma fase glicérica mais límpida, facilitando assim o uso do glicerol em outros processos, reutilização da água na hidrólise dos triglicerídeos e a produção de um biodiesel isento de contaminação, porém a glicerina sai muito diluída da etapa de hidrólise (Donato A. G.; Aranda, C. C. C. M.; Silva, C. D.: 2009).

A reação da hidrólise dos triglicerídeos é apresentada na Figura 21, enquanto que a reação de esterificação é mostrada na Figura 22.

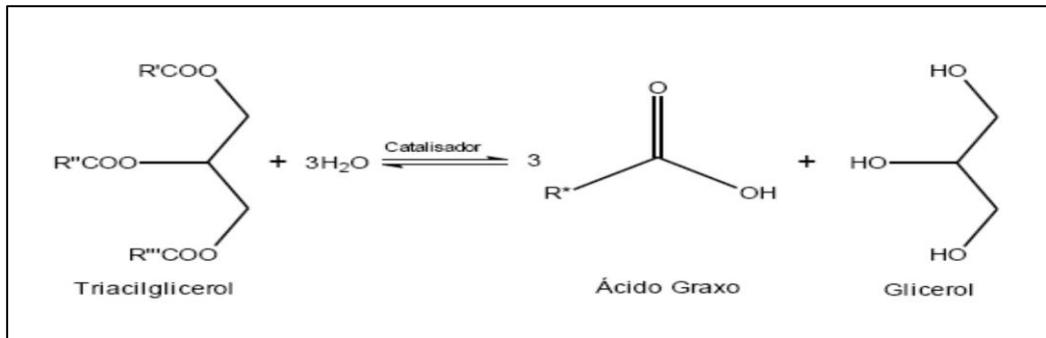


Figura 21 - Etapa 1- Hidrólise dos triglicerídeos (Silva, F. R.: 2009).

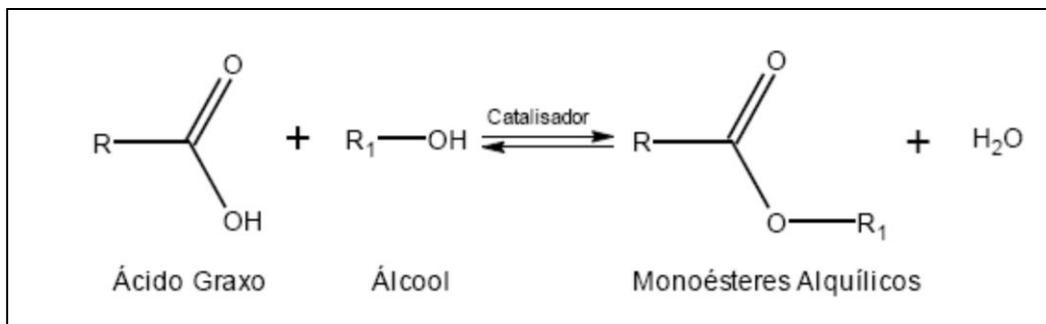


Figura 22 - Etapa 2 - Esterificação dos ácidos graxos (Silva, F. R.: 2009).

III.8.8 - MICRO-ONDAS

As micro-ondas podem ser definidas como radiações eletromagnéticas, que se propagam no espaço apresentando as propriedades de absorção, reflexão, refração e difração (Courrol, L. C.; Preto, A. O.: 2012).

Segundo as perspectivas ondulatórias a energia eletromagnética não precisa de um meio material para se propagar, sendo definida como uma energia que se move na forma de ondas eletromagnéticas à velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m/s). A velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas é diretamente proporcional à sua frequência e comprimento de onda, sendo esta relação expressa por:

$$c = \lambda \cdot f$$

Eq. 01

Onde:

c = velocidade da luz (m/s)

f = frequência (ciclos por segundo ou Hz)

λ = comprimento de onda (m)

Segundo a teoria quântica a quantidade de energia (E) contida na onda eletromagnética é medida em joules (J), sendo definida pela constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s), segundo a equação 02 (Ciquini, M. M.:2011):

$$E = h \cdot f$$

Eq. 02

Ou

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Eq. 03

Assim, cada λ tem uma energia.

As micro-ondas são radiações não ionizantes, incapazes de quebrar ligações, sendo uma forma de energia que se manifesta na forma de calor através de sua interação com o meio ou materiais, possuindo uma frequência que varia de 0,3 GHz a 300 GHz, correspondendo aos comprimentos de ondas de 1 m a 1 mm (Varma. R. J.: 2001).

O emprego das micro-ondas nas reações químicas teve seu marco durante a II Guerra Mundial, na cidade de Cambridge, Massachusetts, EUA, com o engenheiro americano Percy Spencer, que trabalhando na empresa Raytheon, fabricando magnetrons para radares, observou que uma barra de chocolate derreteu em seu bolso quando ele se aproximou de radares em funcionamento (Microondas: 2012). Analisando o fato ocorrido,

Spencer resolveu fazer um teste com um pouco de milho de pipoca perto do local onde o chocolate derreteu, constatando após algum tempo que o chão do laboratório ficou coberto de pipocas, observando assim, que as micro-ondas apresentavam a capacidade de aquecer os alimentos (Microondas: 2012).



Figura 23 - Spencer em frente ao equipamento de micro-ondas (Microondas: 2012).

A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético, demonstrado na Figura 24 (Sanseverino, A. M.: 2002). Mesmo com essa ampla faixa do espectro eletromagnético, as agências reguladoras permitem apenas o uso de cinco frequências específicas de micro-ondas (25,125; 5,80; 2,45; 0,915 e 0,4339 GHz), para a construção e operação de equipamentos para fins industriais, científicos e médicos (Leadbeater, N. E.; Schmink, J. R.: 2011).

Os fornos domésticos operam em 2450 MHz (comprimento de onda de 12,25 cm), sendo essa frequência amplamente empregada por empresas na fabricação de equipamentos de micro-ondas científicos aplicados em processos químicos, havendo poucas exceções (Leadbeater, N. E.; Schmink, J. R.: 2011).

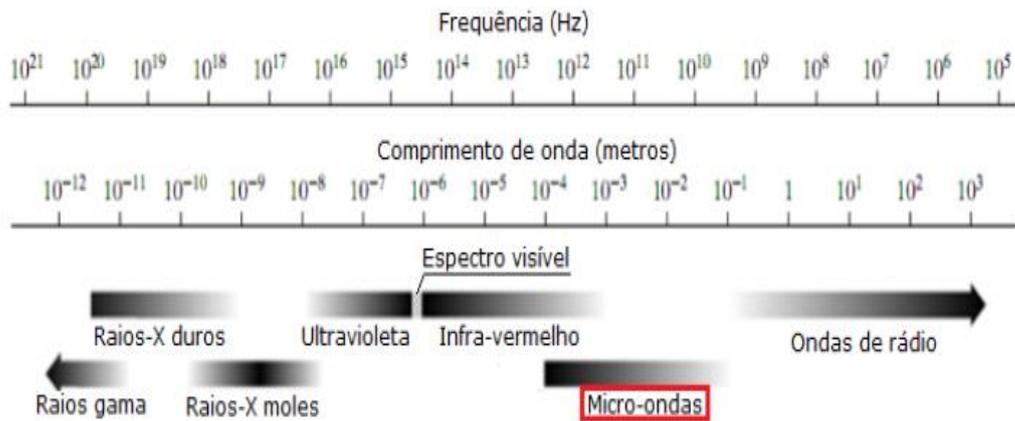


Figura 24 - Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético (Sousa, S. C. O.: 2011)

A região de radiação de micro-ondas está na frequência entre dois extremos. No primeiro extremo, irradiação de baixa frequência, a molécula irá rodar em fase com o campo elétrico oscilante, ganhando alguma energia com esse comportamento, mas o efeito do aquecimento global por este alinhamento completo é pequeno. No segundo extremo, irradiação de alta frequência, os dipolos da molécula não têm tempo suficiente para responder ao campo oscilante e não roda, assim nenhum movimento é induzido nas moléculas, portanto, não ocorre aquecimento (Lidstrom. P. et al.: 2001).

Na região de radiação de micro-ondas a frequência de irradiação aplicada é suficientemente baixa para que os dipolos tenham tempo para responder ao campo elétrico, logo irão girar; e ao mesmo tempo a rotação não é suficientemente elevada para seguir o campo. Portanto, como o dipolo reorienta para alinhar-se com o campo elétrico, gera uma diferença de fase entre a orientação do campo e do dipolo, logo esta diferença de fase faz com que a energia seja perdida a partir do dipolo por fricção molecular e colisões, dando origem a um aquecimento dielétrico (Lidstrom. P. et al.: 2001). Há alguns mecanismos que explicam a transformação de energia eletromagnética em calor, sendo os principais descritos como a rotação dos dipolos e condução iônica (Sanseverino, A. M.: 2002). A

rotação de dipolo relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que possuem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado, assim quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor (Sanseverino, A. M.: 2002).

A frequência de 2,45 GHz provoca uma oscilação no campo elétrico, mudando de sinal $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, gerando o aquecimento das moléculas (Leadbeater, N. E.; Schmink, J. R.: 2011). Uma representação esquemática é mostrada na figura 25, onde usou a água como exemplo.

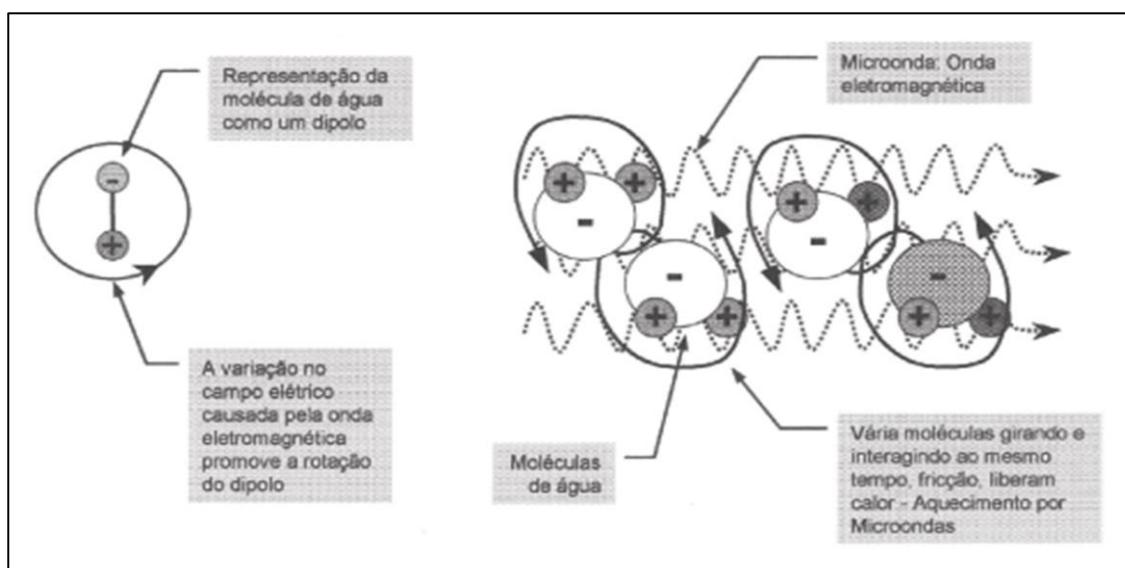


Figura 25 - Influência de ondas eletromagnéticas nos dipolos da água (Metaxas, A. C.; Meredith, R. J.: 1983).

O segundo mecanismo, chamado de condução iônica, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem devido à migração de íons dissolvidos, quando sofrem ação de um campo eletromagnético (Sanseverino, A. M.: 2002). Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente (Sanseverino, A. M.: 2002).

Com o intuito de comparar as capacidades de diferentes substâncias de gerarem calor através da irradiação de micro-ondas, deve-se analisar sua capacidade de absorver a

energia de micro-ondas e sua capacidade de conversão da energia absorvida em calor (Lidstrom. P. et al.: 2001). A constante dielétrica ou permissividade relativa (ϵ') representa a capacidade de um material dielétrico de armazenar energia potencial elétrica sob a influência de um campo elétrico, está diretamente relacionado à polaridade da molécula. O fator de perda dielétrica (ϵ'') quantifica a eficiência com que a energia absorvida é convertida em calor (Lidstrom. P. et al.: 2001). A habilidade de uma substância converter radiação eletromagnética em calor denomina-se fator de dissipação ($\tan \delta$) e é matematicamente dado pela razão (ϵ''/ϵ'), que é numericamente igual à $\tan \delta$, ou seja, $\tan \delta = (\epsilon''/\epsilon')$, assim quanto maior for $\tan \delta$ maior a capacidade da substância em ser aquecida por irradiações de micro-ondas (Mishra, P.; Rajak, H.: 2004).

Tabela 09: Constante dielétrica (ϵ'), fator de perda dielétrica (ϵ'') e fator de dissipação ($\tan \delta$) de algumas substâncias a 25°C e 3 GHz (Júnior, C. A. R. M.: 2008).

Material	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta \times 10^4$
Metanol	32,6	21,483	6590
Etanol	24,3	22,866	9410
Gelo	3,2	0,00288	9
Água	76,7	12,0419	1570
NaCl aq. 0,1 M	75,5	18,12	2400
NaCl aq. 0,5 M	67	41,875	6250
PrOH	3,7	2,479	6700
Etilenoglicol	12	12	10000
Heptano	1,9	0,00019	1
CCl ₄	2,2	0,00088	4

Os químicos começaram a utilizar a irradiação de micro-ondas nas reações orgânicas, em meados da década de 80, sendo os principais trabalhos realizados Gedye e Guiguere, que utilizaram aparelhos de micro-ondas domésticos em reações de esterificação e ciclo-adição, entretanto foi apenas na década de 90, que os aparelhos de micro-ondas começaram a ser desenvolvidos especificamente para a síntese orgânica, permitindo aos químicos o controle de todos os parâmetros reacionais (temperatura, pressão, potência) e,

com isso, maior reprodutibilidade e segurança nos experimentos realizados (Miranda, L. S. M.; Souza, R. O. M. A.: 2011). Gedye e Guiguere constataram que as micro-ondas proporcionavam um aumento da velocidade de reação e redução de formação de produtos colaterais, comparada com experimentos sob aquecimento convencional (Miranda, L. S. M.; Souza, R. O. M. A.: 2011).

Entretanto, aplicação da tecnologia micro-ondas no processo de produção de biodiesel é assunto ainda bastante escasso na literatura científica e de patentes, incluindo poucos trabalhos que apresentam vantagens da aplicação das micro-ondas baseadas no rápido aquecimento do meio reacional e na aceleração das reações (Júnior, C. A. R. M.: 2008).

Com o intuito de demonstrar as aplicações das irradiações de micro-ondas na produção de biodiesel, listam-se alguns trabalhos da literatura realizados:

Refaat et al (2008) transesterificaram o óleo de cozinha através da técnica convencional e utilizando irradiação de micro-ondas. Neste estudo, o primeiro passo foi determinar as condições ótimas de produção de biodiesel utilizando o método de aquecimento convencional. O óleo utilizado foi o de cozinha, tratado anteriormente e as condições estudadas foram: razão molar metanol/óleo (3:1, 6:1 e 9:1); catalisador KOH (0,5 e 1,0% m/m de óleo); tempo de reação de 1 a 3 h e temperatura de 60 a 70°C. As condições ótimas foram: teor de ésteres metílicos de 96,15%; razão molar metanol/óleo de 6:1; tempo de reação de 60 min; temperatura de reação de 65°C e massa de catalisador de 1,0% m/m. Utilizando as condições ótimas encontradas anteriormente um novo estudo, agora utilizando aquecimento em forno de micro-ondas (2450 MHz) apropriado para síntese orgânica, usando os parâmetros: razão metanol/óleo de 6:1; hidróxido de potássio (1% m/m); potência de 500 watts, tempos de irradiação de 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 s. O trabalho obteve um teor de ésteres metílicos de 100% em 2 min, reduzindo em aproximadamente 97% o tempo de reação em relação ao método convencional.

Ascan e Yilmaz (2012) estudaram a transesterificação do óleo de microalgas através da técnica convencional e utilizando irradiação de micro-ondas. Determinou, inicialmente, as condições ótimas de produção de biodiesel utilizando o método de aquecimento convencional. O óleo utilizado foi o de microalgas, razão molar metanol/óleo (6:1, 8:1 e 10:1); catalisador KOH (1,0 e 1,5% m/m de óleo); tempo de reação (60, 120, 180, 240, 300 min) e temperatura inicial de 25°C. As condições ótimas foram: razão molar metanol/óleo de 8:1; tempo de reação de 210 min; temperatura de reação de 65°C e massa de catalisador (1,0% de KOH m/m de óleo). A tecnologia empregando radiação de micro-ondas foi realizada em um forno da empresa Milestone, que foi equipado com um condensador de refluxo, agitador magnético e um sistema que permite o controle da temperatura. As condições de análise foram: razão molar metanol/óleo de 8:1; tempo de reação de (5 a 20 min); catalisador KOH (1,0% m/m de óleo). Nessas condições o teor de ésteres metílicos encontrados foi 96,54%. Os resultados mostram que aquecimento por micro-ondas reduziu efetivamente o tempo de reação de 210 min para 5 min.

Tippayawong e Sittisun (2012) analisaram a transesterificação do óleo de pinhão manso, pré-tratado, através de irradiação de micro-ondas (forno de micro-ondas doméstico adaptado). Este trabalho utilizou um forno doméstico, disponível comercialmente, M1712N modelo da Samsung, potência variável de 0-800 W. As reações foram feitas na presença do catalisador metóxido de sódio (CH₃ONa) nas proporções (0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,0 - 1,25 e 1,5% m/m de óleo); razão molar metanol/óleo de 3:1, 6:1 e 9:1 e tempo de reação de 10, 20, 30 e 40 s. O experimento obteve como melhor resultado, um teor de conversão em ésteres metílicos de 96,5%; razão molar de metanol/óleo de 6:1; proporção de catalisador de 1,0% m/m; tempo de reação de 30 s e temperatura de 68°C.

Lin et al (2012) estudaram a transesterificação do óleo de soja, empregando a técnica convencional e a técnica de irradiação de micro-ondas, utilizando o catalisador metóxido de sódio. Um sistema de aquecimento, equipado com um agitador mecânico e com um condensador foi utilizado para as reações convencionais e um micro-ondas (NN-S235, Panasonic), equipado com um agitador mecânico e um condensador foi utilizado para as reações utilizando micro-ondas. As condições do experimento utilizando a técnica

convencional foram: razão molar de metanol/óleo 3:1, 6:1; 9:1; 12:1 e 15:1; proporção de catalisador (metóxido de sódio) de 0,5 - 0,75; 1,0 - 1,25 e 1,50% m/m de óleo e tempo de reação de 30, 45, 60 e 90 min. O melhor resultado foi um teor de conversão de ésteres metílicos de 97,0%, a uma razão molar metanol/óleo de 6:1; proporção de catalisador de 0,75% m/m de óleo; temperatura de reação de 65°C e tempo de 75 min. Empregando a técnica de irradiação de micro-ondas foram analisadas as seguintes condições operacionais: razão molar metanol/óleo de 3:1, 6:1; 9:1; 12:1 e 15:1; proporção de catalisador (metóxido de sódio) de 0,5 - 0,75 - 1,0 - 1,25 e 1,50% m/m de óleo; tempo de reação de 1, 2, 3, 4 e 5 min e potência do aparelho de micro-ondas de 200, 350, 500, 650 e 750 W. O melhor resultado encontrado foi um teor de conversão em ésteres metílicos de 99,0%, razão molar metanol/óleo de 6:1; proporção de catalisador de 0,75% m/m de óleo e potência de operação de 750 W. Considerando as condições ótimas obtidas na técnica utilizando irradiação de micro-ondas e variando apenas a potência de operação, o experimento obteve os seguintes resultados para a conversão em ésteres metílicos: 95,0; 96,0; 97,0 e 98,0% para as potências 200, 350, 500, 650 e 750 W, respectivamente.

Perin et al (2008) estudaram a produção de biodiesel, utilizando o óleo de mamona, através da técnica convencional e sob irradiação de micro-ondas (forno de micro-ondas doméstico sem adaptação). Foram preparados 3 tipos de catalisadores: catalisador (1), SiO₂/50% de H₂SO₄, onde 10,0 g de sílica (gel de sílica) foi misturado a 100 mL de H₂SO₄ (50%), o sólido resultante foi seco e utilizado como catalisador (1). Catalisador (2), Al₂O₃/50% de H₂SO₄, que foi preparado de forma semelhante ao catalisador (1). Catalisador (3), Al₂O₃/50% de KOH, onde 5,0 g de Al₂O₃ e 5,0g de KOH foram misturados em 3 mL de água, após ser seco foi utilizado como catalisador (3). O trabalho realizado consistiu em 3 métodos experimentais diferentes.

- Método 1

Adicionaram-se a um balão volumétrico de 250 ml, 50 g de óleo de mamona, 5,0 g de catalisador (1) e 14 mL de metanol (99,8%) ou 20,5 mL de etanol (99,5%), dando uma relação molar álcool/óleo de mamona de 6:1. A mistura foi então irradiada em um forno doméstico, sem adaptação, (Panasonic NN-modelo Píccolo S42BK, trabalhando em 2,45 GHz, com uma potência programável de 40 a 540 W.

O mesmo protocolo foi utilizado para o catalisador (3). Utilizando o catalisador (1), encontrou-se um teor de conversão de ésteres etílicos > 95%, utilizando a potência de 220 W, durante 25 min. Quando utilizou o catalisador (3) encontrou-se um teor de ésteres metílicos de 95%, utilizando a potência de 40 W, durante 5 min.

- Método 2

Adicionaram-se a um balão volumétrico de 250 mL, 50 g de óleo de mamona, 5,0 g de catalisador (1) e 14 mL de metanol (99,8%) ou 20,5 mL de etanol (99,5%), dando uma relação molar álcool/óleo de mamona de 6:1; sob agitação, foi aquecido até a temperatura de 60°C. O mesmo protocolo foi utilizado para o catalisador (3). Utilizando o catalisador (1) o melhor resultado foi um teor de conversão de ésteres metílicos de > 95% a uma temperatura de 60°C no período de 3 h. Quando o catalisador (3) foi utilizado, o melhor resultado obtido foi um teor de conversão de ésteres metílicos de > 95%, a uma temperatura de 60 °C no período de 1 h.

- Método 3

Adicionaram-se a um balão volumétrico de 250 mL, 50 g de óleo de mamona, 5,0 g de catalisador (1) e 14 mL de metanol (99,8%) ou 20,5 mL de etanol (99,5%), dando uma relação molar álcool/óleo de mamona de 6:1; sob agitação, foi aquecido durante 1,5 h. Um protocolo semelhante foi utilizado para o catalisador (1), entretanto não foi fixado um tempo de aquecimento. Utilizando o catalisador (3) obteve um teor de conversão de ésteres metílicos de > 95%. Utilizando o catalisador (1), o melhor resultado foi obtido no período de 48 h, com a conversão de ésteres metílicos de 78%.

Filho (2009) estudou a transesterificação homogênea do óleo de soja refinado, utilizando irradiação de micro-ondas (forno de micro-ondas sem adaptação). Foi utilizado óleo vegetal de soja refinado da marca Clarion, que foi adicionado, juntamente com o metóxido de potássio a um balão volumétrico de 500 mL e em seguida inserido no interior de um forno de micro-ondas, sem adaptação, modelo Cònsul Facilite Middi CMS 30AB. Os parâmetros analisados no experimento foram: potência máxima; tempos de 10, 20, 30 s; proporções de catalisador (Metóxido de potássio) de 0,5; 1,0 e 2,0% m/m de óleo e relação

molar constante de 6:1 metanol/óleo. O estudo obteve como melhor resultado um teor de conversão de ésteres metílicos de 97,08%, tempo de 10 s e concentração de catalisador de 1,0% m/m.

Cancela et al (2012) analisaram a transesterificação homogênea do óleo de girassol, utilizando a técnica convencional e a técnica de irradiação de micro-ondas (micro-ondas doméstico sem adaptação). A técnica convencional foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar metanol/óleo de 6:1; concentração de catalisador (NaOH), 1,0% m/m de óleo; temperatura de reação de 60°C e tempo de 5 h, com agitação constante. Na técnica empregando irradiação de micro-ondas, foi analisada a razão molar metanol/óleo de 6:1; concentração de catalisador (NaOH), 1,0% m/m de óleo; sendo que a irradiação por micro-ondas foi realizada em um forno doméstico com uma potência de 800 W sob diferentes tempos de reação de 1, 3 e 6 min. Observando o conversão de ésteres metílicos pelas duas técnicas, constata que na técnica convencional o valor obtido foi aproximadamente de 50%, em 5 h, e na técnica utilizando o forno de micro-ondas foi de 60% em 1 min.

Tompsett et al (2009) estudaram a transesterificação do óleo de soja, utilizando catalisadores heterogêneos, através da irradiação de micro-ondas. Óleo de soja de grau comercial foi usado como a fonte de triglicerídeos. A reação foi realizada em um forno de microondas (800 W), preparado para síntese orgânica. A temperatura da reação foi mantida constante a 65°C, através do controle por sonda de fibra óptica. Foram estudados 2 tipos de catalisadores heterogêneos, metóxido de cálcio e aluminato de sódio. As misturas reacionais consistiram em 41,1 g de óleo de soja; 8,93 g de metanol e 1,5% m/m de aluminato de sódio e 2,0% m/m de metóxido de cálcio; as duas misturas utilizaram a relação molar metanol/óleo de 6:1; tempo de reação de 2, 5, 10, 15 e 30 min. A produção de ésteres metílicos catalisada por metóxido de cálcio proporcionou um rendimento de 99% após 30 min. Representa um enorme ganho em tempo de reação em comparação com as 2,5 h encontradas em sistemas de aquecimento convencional em estudos anteriores. O aluminato de sódio forneceu rendimentos de ésteres metílicos de aproximadamente 100% para um tempo de reação de reação 30 min.

Moura (2010) analisou a transesterificação do óleo de pinhão manso e óleo de fritura, utilizando catalisadores homogêneos, através da técnica convencional e técnica de irradiação de micro-ondas (forno de microondas sem adaptação). No aquecimento convencional foi utilizada a razão molar metanol/óleo de 6:1, concentração de catalisador KOH (0,5 e 1,0% m/m de óleo), temperatura (70 a 90°C) e tempo (15, 30 e 45 min). De acordo com os resultados obtidos, as condições ótimas de operação para o processo estudado para o óleo de pinhão manso foram: temperatura de reação de 80°C, tempo reacional de 30 minutos, concentração inicial de KOH de 1,0% m/m e relação molar metanol/óleo de 6:1, fornecendo uma conversão de ésteres metílicos de 96,27%. Quanto ao aquecimento em micro-ondas foram preparadas soluções alcóxidos com concentrações de catalisador (KOH e NaOH) de 0,5 - 1,0 e 1,5% m/m de óleo e relações molares metanol/óleo de 4:1, 5:1, 6:1 e 9:1. A massa de óleo foi pesada e adicionada a um balão de fundo chato de 500 mL. A solução alcóxida, preparada, foi adicionada no balão com o óleo e levado ao forno micro-ondas de uso doméstico, sem adaptação, a uma potência fixa de 100% e em tempos que variaram entre 10 e 35 segundos. O melhor resultado utilizando o óleo de pinhão manso foi um teor de conversão em ésteres metílicos de 92,92%, usando 1,0% m/m de KOH como catalisador; razão molar metanol/óleo de 6:1 e tempo de reação de 30 s. Já usando como catalisador (NaOH), para o óleo de pinhão manso, o melhor resultado foi um teor de conversão em ésteres metílicos de 86,59%, usando 0,5% m/m de catalisador; razão molar metanol/óleo de 6:1 e tempo de reação de 10 s. O melhor resultado usando o óleo de fritura foi um teor de conversão em ésteres metílicos de 99%; razão molar metanol/óleo de 6:1; usando o catalisador 1,0% m/m de KOH e tempo de reação de 20 s.

IV - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 - MATERIAIS

Reagentes

- Óleo da polpa de macaúba bruto.
- Hidróxido de potássio (lentilhas) com 85% de pureza da marca Vetec.
- Álcool etílico absoluto com 99,8% de pureza da marca Cromoline.
- Ácido clorídrico de concentração 1 mol/L da marca Dinâmica.
- Solução de hidróxido de potássio de concentração 0,1 mol/L da marca Imbralab.
- Álcool iso-propílico com 99,5% de pureza da marca Vetec.
- Tolueno com 99,5% de pureza da marca Vetec.
- Biftalato de potássio com 99,5% de pureza da marca Vetec.
- Álcool etílico com 95% de pureza da marca Vetec.
- 2,2,4 Trimetilpentano com 99,5% de pureza da marca Dinâmica.
- Fita de pH-fix 0-14 da marca Macherey-Nagel.
- Fenolftaleína 1,0%.
- Água destilada.

IV.2 - EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Forno de micro-ondas Electrolux, modelo NEF28, 127 V, 60 Hz, 18 L, 1020 W, com frequência de 2450 MHz.
- Titulador automático Schott Titroline KF.
- Viscosímetro automático AVS 250 Schott.
- Viscosímetro Cannon Fenske.
- Banho termostático Dubnoff com agitação para 12 amostras.
- Balança Mettler AE 200, com precisão de 0,0001 g.
- Agitador magnético MS 300 Magnetic Stirrer.
- Centrifuga Excelsa II 206 BL.
- Estufa microprocessada de 42 L com circulação de ar.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Balão de fundo chato de 250 mL.
- Seringa de 5 mL.
- Pipetador manual.
- Pipeta graduada de 1 e 10 mL.
- Ponteiras descartáveis de 1 mL
- Provetas de 10, 20 e 100 mL
- Béqueres de 25, 50, 100 e 1000 mL
- Eppendorf de 50 mL.
- Termômetro de 0 a 100°C com escala de 1°C.

IV.3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

IV.3.1 - Considerações Iniciais

As principais etapas da metodologia de desenvolvimento deste trabalho foram:

- Análise da composição do óleo da polpa da macaúba, utilizando a técnica de cromatografia gasosa.
- Caracterização físico-química do óleo da polpa da macaúba: índice de acidez, teor de umidade e viscosidade cinemática.
- Previamente ao uso do aparelho de micro-ondas, aferir-se indiretamente a potência, de forma a se poder comparar o valor fornecido pelo fabricante e o valor observado experimentalmente.
- Desenvolvimento do processo de produção do biodiesel, pela realização da reação de transesterificação homogênea via catálise básica, usando o aquecimento convencional ou o aquecimento por irradiação em micro-ondas. A produção de biodiesel incluiu as seguintes etapas: preparo da solução de alcóxido, reação de transesterificação, centrifugação, separação de fases e purificação do biodiesel.

Na Figura 26 é apresentado um diagrama esquemático das etapas da metodologia deste trabalho para a avaliação comparativa entre os processos de produção de biodiesel utilizando aquecimento convencional e aquecimento por irradiação com micro-ondas, por transesterificação homogênea via catálise básica.

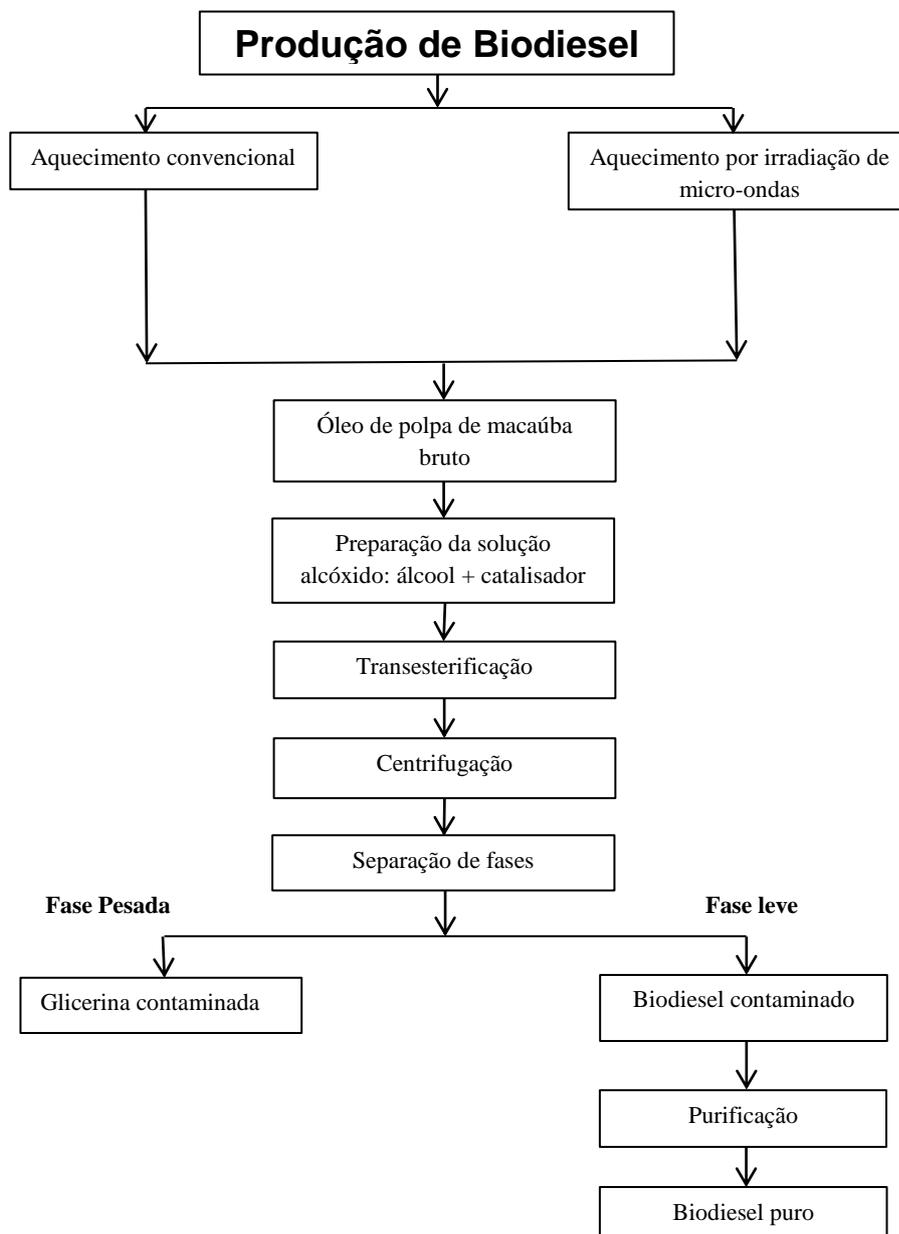


Figura 26 - Esquema do Processo de Produção do Biodiesel utilizando aquecimento convencional e aquecimento por irradiação com micro-ondas, utilizado neste trabalho.

IV.3.2 – Metodologias Experimentais Iniciais

IV.3.2.1 - Caracterização dos Ácidos Graxos

O perfil dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba foi realizado pelo Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais (LEC/UFMG).

Os métodos de cromatografia em fase gasosa são utilizados para conhecimento da composição dos ácidos graxos de óleos e gorduras (Instituto Adolfo Lutz: 1985). A técnica foi realizada em duas etapas: transformação do triglicerídeo em ácidos graxos e sua metilação.

A- Hidrólise dos Lipídeos

Dissolveu-se, em tubo criogênico de capacidade de 2 mL, aproximadamente 10 mg do óleo em 100 µL de uma solução de etanol (95%)/ hidróxido de potássio 1mol/L (5%). A amostra foi agitada em vortex por 10 s. Posteriormente, foi aquecida por 60 minutos à temperatura de 90°C em banho termostático (Guo H., Hu, C., Qian, J.: 2011). Após resfriamento, adicionou-se 400 µL de ácido clorídrico a 20%, uma ponta de espátula de NaCl e 600 µL de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10 s e repouso por 5 min, uma alíquota de 300 µL da camada orgânica foi retirada, colocada em tubo criogênico de capacidade de 2 mL e seco por evaporação, obtendo-se assim os ácidos graxos livres (Christie, W. W.: 1989).

B- Metilação dos Ácidos Graxos

Os ácidos graxos livres foram metilados com 100 µL BF₃ / metanol (14%) e aquecidos durante 10 minutos em banho de água a 80°C. Foram em seguida diluídos com 400 µL de metanol e analisados por Cromatografia Gasosa.

C- Parâmetros de Análise

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo GC-2010 Shimadzu equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna DB-Was 30 m x 0,25 mm e *film thickness* de 0,25 μm . O gradiente de temperatura empregado foi: 50°C, 2min, 4°C/min até 220°C, 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram 250°C e 260°C respectivamente. O hélio foi empregado como gás de arraste com velocidade linear de 30 cm/s. O volume de injeção foi de 1 μL e o *split* 1/50. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37.

IV.3.2.2 - Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g de amostra analisada. O Índice de acidez foi determinado de acordo com o método oficial Cd 3d-63 da AOCS (America Oil Chemists` Society). Os ensaios foram realizados em triplicata.

Reagentes:

- Solução contendo partes iguais de álcool isopropil e tolueno P. A.;
- Solução de fenolftaleína – 1,0%;
- Hidróxido de potássio 0,1mol/L (padronizado com biftalato de potássio);

Técnica:

- Pesou-se cerca de 1,0 grama de óleo em três erlenmeyers com capacidade de 125 mL;
- Adicionou-se o volume de 50 mL da mistura solvente (1:1) álcool isopropil e tolueno nos erlenmeyers contendo óleo;
- Adicionou-se o volume de 50 mL da mistura solvente (1:1) álcool isopropil e tolueno em um erlenmeyer, para realização da titulação em branco;
- Adicionaram-se 10 gotas de fenolftaleína 1,0% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyers, para que se possa fazer a titulação com hidróxido de potássio 0,1 mol/L, padronizado anteriormente;

Observação: o ponto de viragem foi determinado após a solução apresentar uma coloração rósea por 30 segundos.

Cálculos:

O Índice de Acidez (IA) é determinado de acordo com a equação 04, onde o IA é dado em mg KOH/g da amostra.

$$IA = \frac{(A - B).M.56,1}{W}$$

Eq. 04

Também, foi calculado o índice de acidez expresso em percentual massa/massa (% m/m) de ácido oleico, segundo a equação 05.

$$IA (\%) = \frac{(A - B).M.28,2}{W}$$

Eq. 05

Onde,

A = volume, mL da base usada na titulação;

B = volume, mL da base utilizada na titulação em branco;

M = molaridade da base, após padronização;

W = massa, g da amostra.

IV.3.2.3 - Teor de Umidade

O teor de umidade foi determinado de acordo com o método oficial Ca 2e-84 da AOCS (America Oil Chemists` Society), consistindo na Titulação Coulométrica utilizando o reagente de Karl Fischer, que é baseado na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol ou

piridina) em metanol (Instituto Adolfo Lutz: 1985). Os ensaios foram realizados em triplicata.

Técnica:

- Pesou-se a massa de 0,2 g de óleo, em triplicata;
- Adicionou-se, com a ajuda de uma seringa de 5 mL, o volume de óleo correspondente a 0,2 g no Titulador automático Schott Titroline KF;
- Procedeu-se com a titulação.



Figura 27 - Titulador automático Schott Titroline KF.

IV.3.2.4 - Viscosidade Cinemática

Ao contrário dos sólidos, as forças de atração entre as moléculas dos fluidos não são suficientes para manter a rigidez das moléculas. Pode-se então dizer que, sob ação de uma força, camadas elementares de um fluido sofrem ação de cisalhamento entre si. A viscosidade é definida como a resistência de uma porção de um material movendo-se sobre outra porção do mesmo material (Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.: 2005). A viscosidade dinâmica (η) é definida como sendo a razão da tensão de cisalhamento existente entre as camadas do fluido em movimento e a taxa de cisalhamento entre as camadas. A viscosidade cinemática é definida como a resistência ao fluxo de um líquido sob ação da gravidade, sendo matematicamente expressa pela razão entre a viscosidade dinâmica (η) e a massa específica do fluido (Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.: 2005). A determinação experimental da viscosidade cinemática é efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume do líquido, fluindo sob gravidade por um tubo capilar de vidro calibrado na temperatura de interesse.

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a ASTM D 2515 e Norma ISO 3105, indicado para todos os fluídos Newtonianos com viscosidade entre 0,35 a 20000 mm²/s. O Viscosímetro capilar de rotina Cannon-Fenske AVS 250 Schott, acoplado a um computador, foi usado para o cálculo da viscosidade, sendo realizado automaticamente pelo software Winvisco 2.12, fornecido pelo fabricante Schott.

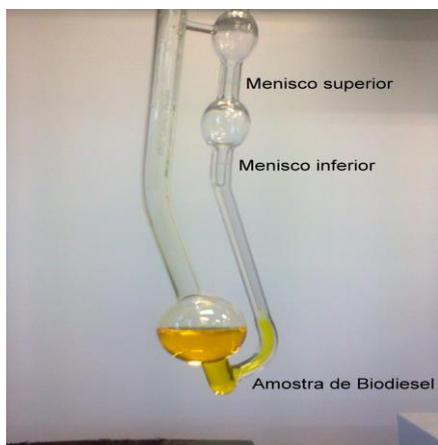


Figura 28 - Viscosímetro Cannon Fenske.



Figura 29 - Viscosímetro automático AVS 250 Schott.

Técnica:

- Estabilização da temperatura do banho termostático do viscosímetro automático AVS 250 Schott a 40°C;
- Habilitação no software Winvisco 2.12 do código do viscosímetro Cannon-Fenske a ser utilizado (52010, 52013 e 52020);
- Com o auxílio de uma pipeta manual e ponteiros descartáveis de 1 mL, adicionaram-se 10 mL da amostra a ser analisada no viscosímetro Cannon-Fenske;
- Colocou-se o viscosímetro no banho termostático;
- A amostra foi deixada no banho por 5 minutos para estabilização da temperatura;
- Após os 5 minutos, acionou-se o software Winvisco 2.12;

O cálculo da viscosidade pode ser calculado manualmente de acordo com a equação, abaixo:

$$v = k.t$$

Eq. 06

Onde,

v = viscosidade cinemática (mm^2/s);

k = Constante característica de cada viscosímetro;

t = tempo de escoamento da amostra, em s;

IV.3.2.5 - Cálculo Indireto da Potência do Forno de Micro-ondas

A determinação da potência do forno de micro-ondas foi realizada indiretamente pela medida da temperatura da água destilada por um tempo estabelecido, considerando que toda a radiação gerada no interior do aparelho de micro-ondas é absorvida pela água.

Barboza et al (2001) realizaram vários experimentos utilizando forno de micro-ondas e água destilada, no intuito de determinar a potência do aparelho de micro-ondas em função da variação da temperatura da água. Foram realizados vários testes com diferentes quantidades de água. Os experimentos constataram que em quantidades de água superiores a 1000 mL, sob irradiação durante 120 s, os valores da potência obtidos foram próximos aos valores estabelecidos pelo fabricante.

Neste trabalho, o aquecimento foi realizado para 1000 mL de água destilada por 120 s, nas potências disponíveis no aparelho (P1 a P10). A potência (P) foi determinada pela razão entre a energia absorvida pela água ($n.C_p.\Delta T$) e o tempo de irradiação conforme a Equação 07, onde n é a quantidade de matéria de água, neste caso 55,6 mols; C_p é a capacidade calorífica molar da água ($75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); ΔT é a variação de temperatura observada em K; e t é o tempo de irradiação (120 s) (Silva, F. C.; Ferreira, V. F.; Souza, M. C. B. V.: 2006). Todos os experimentos foram feitos em triplicada.

Equação 07 - Determinação indireta da potência do forno de micro-ondas.

$$P = \frac{n \cdot C_p \cdot \Delta T}{t}$$

Eq. 07

Técnica:

- Adicionaram-se 1000 mL de água destilada ao béquer de 1000 mL;
- Mediu-se a temperatura da água contida no béquer;
- Colocou-se o béquer no aparelho de micro-ondas durante 120 s;
- Após o tempo mediu-se novamente a temperatura;

IV.3.2.6 - Preparação do Óleo da Polpa de Macaúba

Utilizaram-se neste trabalho para o cálculo da quantidade de óleo de macaúba os dados da Tabela 05: massa molar do óleo de macaúba 866 g/mol e densidade 0.9256 g/cm³ a 25°C.

Em um erlenmeyer de 125 mL, pesou-se a massa de 20,0 g do óleo “bruto” da polpa de macaúba, fornecido pelo Laboratório da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.



Figura 30 - Amostras do óleo da polpa de macaúba.

IV.3.2.7 - Preparação da Solução Alcóxido

Para o preparo da solução alcóxido, considerou-se a massa molar do etanol (46 g/mol), cuja densidade é $0,79 \text{ g/cm}^3$ à temperatura de 25°C e massa molar do hidróxido de potássio (56,1 g/mol). Neste trabalho utilizou-se o valor fixo para a razão molar etanol/óleo de 12:1.

Reservou-se a massa de 12,7g (correspondente a 16,1 mL) de álcool etílico absoluto com o teor de 99,8% em uma proveta de 20 mL e hidróxido de potássio nas proporções (0,5; 1,0 e 1,5%) da massa molar do óleo, correspondendo a 0,1175 g; 0,2350 g e 0,3500 g, com um teor de pureza de 85% em um balão volumétrico de fundo chato de 250 mL.

Após as medições, adicionou-se o volume de álcool, reservado anteriormente, ao balão volumétrico de fundo chato contendo o hidróxido de potássio. Agitou-se a mistura até a completa solubilização do hidróxido de potássio, formando uma solução.

IV.3.3 - Processo de Produção de Biodiesel

IV.3.3.1 - Reação de Transesterificação por Aquecimento Convencional

Adicionou-se a solução de etóxido de potássio (0,5; 1,0 e 1,5% m/m), preparada anteriormente, ao erlenmeyer contendo a massa de 20 g de óleo. A mistura preparada foi levada ao banho termostático a 30°C por 45 minutos a aproximadamente 200 rpm. Logo após o tempo reacional, a reação foi interrompida e retirada do banho. Os procedimentos foram realizados em duplicata.

Na Figura 31 é mostrado um destaque do banho termostático utilizado neste trabalho. Na Tabela 10 estão apresentadas as condições do processo de produção de biodiesel por aquecimento convencional, deste trabalho.



Figura 31 - Banho termostático Dubnoff com agitação para 12 amostras.

Tabela 10: Condições analisadas através do aquecimento convencional na reação de transesterificação homogênea via catálise básica.

Amostra	Tempo (min)	RM etanol/óleo	Catalisador KOH (% m/m)
C 01	45	12:1	0,5
C 02	45	12:1	1,0
C 03	45	12:1	1,5

C = amostra utilizando aquecimento convencional

RM = razão molar

m/m = massa/massa

IV.3.3.2 - Reação de Transesterificação por Irradiação de Micro-ondas

Adicionou-se a solução de etóxido de potássio (0,5; 1,0 e 1,5% m/m), preparada anteriormente, ao erlenmeyer contendo a massa de 20 g de óleo; em seguida a mistura preparada foi levada ao agitador magnético MS 300 Magnetic Stirrer por 3 minutos a aproximadamente 200 rpm e a temperatura ambiente para homogeneização. Logo após, a mistura foi levada ao forno de micro-ondas Electrolux, modelo NEF 28, à máxima potência em todas as reações, sendo que os tempos das reações foram variáveis de 20, 40, 60, 80, 100 s. Após os tempos reacionais, a reação foi interrompida e retirada imediatamente do forno, com o auxílio de uma luva. Os procedimentos foram realizados em duplicata.

Na Figura 32 é mostrado um destaque do forno de micro-ondas sem qualquer adaptação, utilizado neste trabalho. Na Tabela 11 estão apresentadas as condições do

processo de produção de biodiesel por aquecimento por irradiação com micro-ondas, deste trabalho.

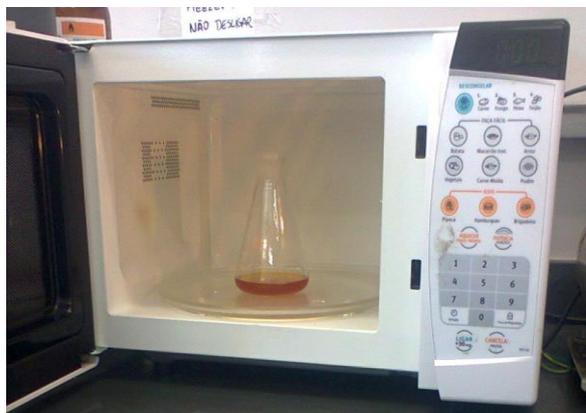


Figura 32 - Forno de micro-ondas utilizado na reação de transesterificação.

Tabela 11: Condições analisadas através do aquecimento com irradiação de micro-ondas na reação de transesterificação homogênea via catálise básica.

Amostra	Tempo (s)	RM etanol/óleo	Potência (%)	Catalisador KOH (% m/m)
M 01	20	12:1	100	0,5
M 02	40	12:1	100	0,5
M 03	60	12:1	100	0,5
M 04	80	12:1	100	0,5
M 05	100	12:1	100	0,5
M 06	20	12:1	100	1,0
M 07	40	12:1	100	1,0
M 08	60	12:1	100	1,0
M 09	80	12:1	100	1,0
M 10	100	12:1	100	1,0
M 11	20	12:1	100	1,5
M 12	40	12:1	100	1,5
M 13	60	12:1	100	1,5
M 14	80	12:1	100	1,5
M 15	100	12:1	100	1,5

M = amostra utilizando aquecimento através de irradiação de micro-ondas

RM = razão molar

m/m = massa/massa

IV.3.4 - Centrifugação e Separação de Fases

Conforme mostrado na Figura 33, após a reação de transesterificação, as amostras foram levadas à centrífuga Excelsa II 206 BL, por 10 minutos, a uma velocidade de 3200 rpm, para separação das fases de ésteres etílicos e glicerol, sendo a fase menos densa, rica em ésteres etílicos e outra mais densa, rica em glicerol.



Figura 33 - Centrífuga Excelsa II 206 BL.

IV.3.5 - Purificação

Após a separação das fases, o glicerol foi removido e a camada de ésteres etílicos formada foi lavada primeiramente com 10 mL de uma solução de HCl 0,1 mol/L e depois 2 vezes com 10 mL de água destilada, sendo em seguida verificado através do uso da fita de pH 0 - 14, que a solução apresentava um pH 7. Entretanto, observou-se que durante este processo de purificação, ocorreu a formação de emulsão estável.

Com o objetivo de promover a quebra da emulsão vários procedimentos foram previamente testados, tais como aquecimento por 30 min a 105°C, adição de uma solução concentrada de NaCl, adição de excesso de etanol e adição de excesso de 2,2,4 trimetilpentano. Entretanto não foram eficientes na quebra das emulsões. A metodologia que deu resultado positivo foi a mistura polar/apolar de 1:1 em volume de álcool etílico (95%)/(2,2,4 trimetilpentano), em cada etapa de lavagem. Assim, as etapas de lavagens do biodiesel foram realizadas da seguinte forma:

1ª Lavagem - 10 mL de HCl + 10 mL de álcool etílico + 10 mL de 2,2,4 trimetilpentano.

2ª Lavagem - 10 mL de água destilada + 10 mL de álcool etílico + 10 mL de 2,2,4 trimetilpentano.

3ª Lavagem - 10 mL de água destilada + 10 mL de álcool etílico + 10 mL de 2,2,4 trimetilpentano.

Entretanto, a adição de solvente no biodiesel acarreta em uma nova etapa no processo de purificação, que consiste em retirar o excesso do solvente, que neste trabalho, foi realizado através de sua volatilização em uma estufa microprocessada com circulação forçada de ar (42L) a uma temperatura de 105°C por 150 minutos. A temperatura de 105°C foi utilizada neste processo para remoção da água e dos solventes adicionados, que apresentam temperaturas de ebulição de 78,3°C para o álcool etílico e 99,3°C para o 2,2,4 trimetilpentano.

O tempo para a completa volatilização dos solventes de 150 minutos foi previamente determinado através da técnica de gravimetria, utilizando a seguinte metodologia: as amostras de biodiesel foram retiradas da estufa microprocessada com circulação forçada de ar a cada 15 minutos e a massa foi medida em uma balança, marca Adventurer Ohaus, conforme destaque da Figura 34. Por este procedimento, foi observado que após 150 minutos, as amostras na estufa microprocessada resultavam em um valor de massa estabilizada, indicando que todo o solvente havia sido volatilizado.

A partir dessas etapas o biodiesel foi reservado para a análise do teor de ésteres etílicos.



Figura 34 - Estufa Microprocessada de 42 L com circulação forçada de ar.

IV.3.6 - Análise do Teor Ésteres Etílicos

A viscosidade constitui a base de um método analítico, viscosimetria, aplicada a determinação da conversão de ésteres alquílicos no óleo vegetal, consistindo em uma técnica no qual se correlaciona matematicamente a variação do teor de ésteres alquílicos com a variação da viscosidade (Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.: 2005; Sousa, F. P.; Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.: 2013).

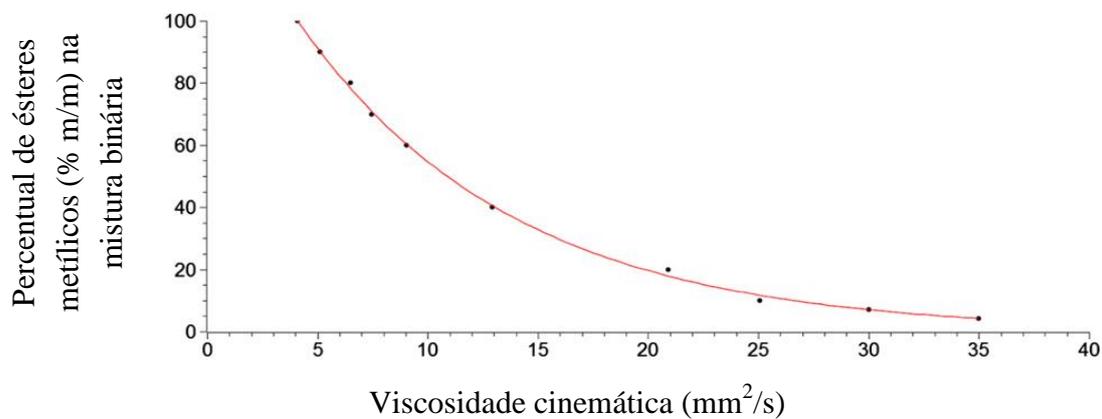
Sousa et al (2013) através da catálise homogênea e heterogênea, utilizando metanol e etanol, construíram as curvas analíticas, de acordo com o teor de ésteres alquílicos e a viscosidade cinemática, utilizando misturas binárias de óleo de soja e biodiesel, em várias proporções em massa, que foram comparadas com a curva padrão obtida por Cromatografia Gasosa.

Os resultados mostraram que a viscosidade é um método rápido e barato para monitorar o progresso da transesterificação, desde que a amostra seja devidamente purificada, eliminando a presença de álcool e glicerina.

As equações abaixo (08 e 09) podem ser utilizadas para o monitoramento da transesterificação, para diferentes óleos vegetais, desde que apresentem viscosidades próximas à viscosidade do óleo de soja ou apresentem um alto teor de ésteres alquílicos (Sousa, F. P.; Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.: 2013).

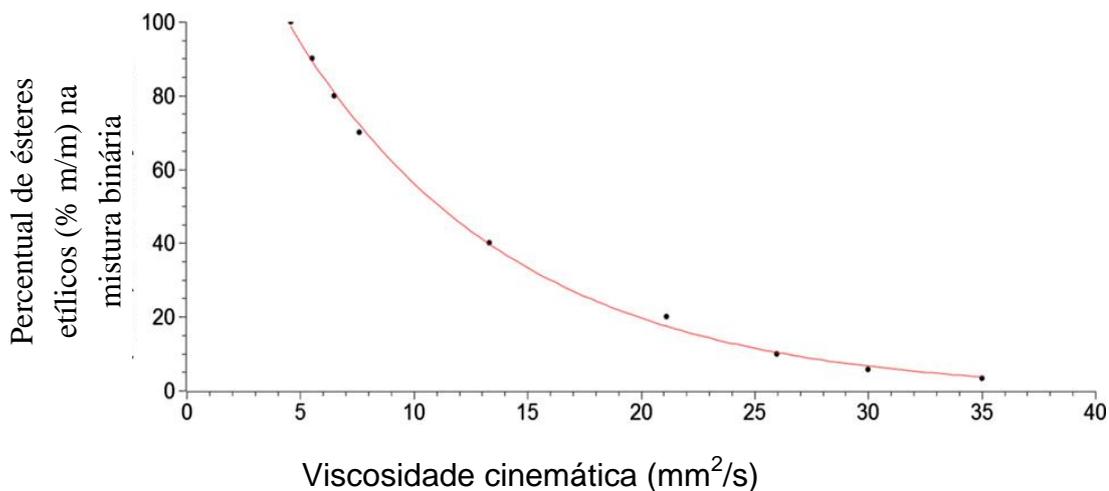
A metodologia proposta por Sousa et al (2013) pode ser visualizada nas Figuras 35 e 36 e seguindo-se as equações propostas pelos autores, equações 08 e 09.

Figura 35 - Percentual de ésteres metílicos em função da viscosidade cinemática.



$$\text{Teor de ésteres metílicos (\%)} = 152 \cdot e^{(-v/9,8)} \quad \text{Eq. 08}$$

Figura 36 - Percentual de ésteres etílicos em função da viscosidade cinemática.



$$\text{Teor de ésteres etílicos (\%)} = 160 \cdot e^{(-v/9,0)} \quad \text{Eq. 09}$$

Onde:

v = viscosidade cinemática a 40°C

O método de Sousa et al (2013), conforme descrito, foi utilizado por este trabalho para a determinação do percentual de conversão em ésteres etílicos.

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1 - Caracterização dos Ácidos Graxos

A Figura 37 apresenta o Cromatograma dos ácidos graxos, obtidos após a hidrólise e esterificação do óleo da polpa da macaúba. Na Tabela 12 é apresentado o perfil graxo do óleo de polpa da macaúba deste trabalho.

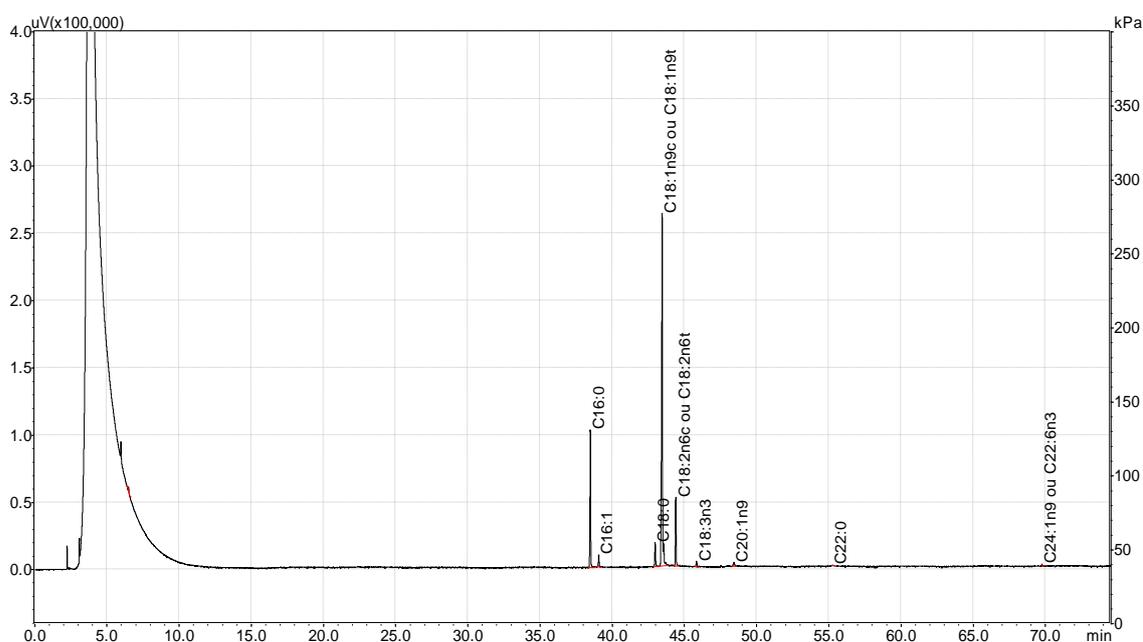


Figura 37 - Cromatograma da amostra de óleo da polpa da macaúba.

Em conformidade com o Cromatograma da Figura 37, na Tabela 12 é apresentado o perfil graxo do óleo de polpa da macaúba, utilizado neste trabalho.

Tabela 12: Percentual dos ácidos graxos na amostra de óleo da polpa da macaúba.

Tipo de cadeia	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura usual	Área percentual (%)
Alquílica			
C4:0	Ácido butanóico	Butírico	1,65
C16:0	Ácido hexadecanóico	Palmítico	18,25
C16:1	Ácido 9-hexadecenóico	Palmitoleico	1,72
C18:0	Ácido octadecanóico	Estearico	3,45
C18:1n9c ou C18:1n9t	Ácido 9-octadecenóico ou Ácido trans-9-octadecenóico	Oleico ou Elaídico	63,21
C18:2n6c ou C18:2n6t	Ácido 9,12-octadecenóico ou Ácido trans-9,trans-12-octadecadienóico	Linoleico ou Linolelaídico	9,21
C18:3n3	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	Linolênico	0,84
C20:1n9	Ácido 9-eicosenóico	Gadoleico	0,85
C22:0	Ácido docosanóico	Behênico	0,12
C24:1n9 ou C22:6n3	Ácido 15-tetracosenóico ou Ácido 4,7,10,13,16,19-docosa-hexaenóico (DHA)	Nervônico -	0,09
			Total*: 99,39

IUPAC = International Union of Pure and Applied chemistry

*A área total é a soma de todas as áreas compreendidas no intervalo no qual se pode detectar os picos do padrão supelco 37, assim, a área total pode não corresponder à soma das áreas dos ésteres que apresentam tempos de retenção similares ao do supelco 37.

Analisando o perfil de ácidos graxos, constata-se que o óleo da polpa da macaúba é composto principalmente pelos ácidos oleico ou elaídico (63,21%), ácido palmítico (18,25%), ácido linoleico ou linolelaídico (9,21%), ácido esteárico (3,45%), palmitoleico (1,72%) e ácido linolênico (0,84%).

O perfil de ácidos graxos encontrado neste trabalho, assim como os seus teores estão de acordo com o estudo realizado por Pimenta (2012), que determinou a composição média do óleo da polpa da macaúba, em ácidos graxos e seus respectivos teores, sendo encontrados os seguintes valores: ácido palmítico (16,51%), ácido esteárico (2,89%), ácido palmitoleico (2,92%), ácido oleico (67,67%), ácido linoleico (8,82%) e ácido linolênico (0,81%).

V.2 - Ensaio Físico-químicos

A análise preliminar de alguns parâmetros físico-químicos, tais como índice de acidez, teor de umidade e viscosidade cinemática, são fundamentais para determinar a viabilidade da produção do biodiesel e a definição da melhor rota a ser utilizada. Os resultados analíticos do óleo de polpa de macaúba deste trabalho estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros físico-químicos do óleo da polpa da macaúba.

Parâmetro	Valor
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,03 ± 0,18
Índice de acidez (%)	2,02 ± 0,08
Teor de umidade (%)	0,27 ± 0,05
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	40,04 ± 0,95

O índice de acidez é uma medida da quantidade de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, que, nos óleos vegetais é principalmente causado pela quebra da molécula de triglicerídeo por ações enzimáticas microbianas. Um índice elevado de acidez propicia o desenvolvimento de reações paralelas, indesejáveis, as quais competem com a reação de transesterificação, acarretando na redução do teor de conversão em ésteres.

O índice de acidez encontrado na análise do óleo da polpa de macaúba foi de 2,02 ± 0,08% em ácido oleico, assim, sendo apropriado para a reação de transesterificação homogênea via catálise básica.

O teor de umidade da matéria-prima é outro parâmetro fundamental na viabilidade e escolha da melhor rota de produção de biodiesel, pois um excesso de água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado como contra-íon do alcóxido. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos triglicerídeos e monoésteres produzidos, aumentando o teor de ácidos graxos livres, conseqüentemente elevando o teor de acidez. Logo é essencial que o valor da umidade da matéria-prima seja o menor possível, evitando reações paralelas

que possam dificultar a reação e reduzir o teor da conversão. Assim, o valor encontrado experimentalmente no óleo deste trabalho, de $0,27 \pm 0,05\%$, sugere que o uso da polpa do óleo da macaúba torna-se viável, no parâmetro analisado, na transesterificação homogênea via catálise básica.

Outro parâmetro essencial analisado é a viscosidade, pois pode limitar a escolha da matéria-prima que originará o biodiesel. A viscosidade depende da composição química dos ácidos graxos do triglicerídeo, grau de instauração e tamanho das cadeias graxas que o compõem, sendo também influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações (Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K; Procopio, J.: 2002). Os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível, estado de menor energia, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto que os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica, para cada dupla ligação, o que torna as interações moleculares menos eficientes, desfavorecimento estérico, logo a viscosidade será menor (Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K; Procopio, J.: 2002). Por outro lado, a presença de insaturações pode originar isomeria na configuração cis (Z) ou trans (E) da cadeia graxa. A ocorrência da configuração trans promove um incremento na linearidade da cadeia carbônica, o que pode favorecer as interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos se assemelhem ao seu correspondente saturado, apresentando maior viscosidade (Christie, W.W.: 1989).

O aumento do tamanho das cadeias graxas favorece o aumento da área superficial, traduzindo em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas (Christie, W.W.: 1989).

Analisando o valor encontrado experimentalmente para a viscosidade do óleo da polpa da macaúba, $40,04 \pm 0,95 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C , e sabendo que os principais ácidos que compõem a matéria-prima, analisada, são: ácido oleico, palmítico, linoleico, linolênico, esteárico e palmitoleico, conclui-se que a viscosidade do óleo deve-se principalmente à viscosidade dos triglicerídeos formados por estes ácidos. Segundo Knothe e Steidley (2005) a viscosidade cinemática a 40°C do triglicerídeo composto pelo ácido oleico é

32,94 mm²/s, 24,91 mm²/s para o ácido linoleico e 17,29 mm²/s para o ácido linolênico. Assim, comparando-se com o valor médio encontrado por Rettore e Martins (1983) de 46 mm²/s a 37,8°C; observa que a viscosidade encontrada nesta dissertação é menor, fato que pode ser explicado devido à diferença de temperatura que foi utilizada na análise da viscosidade cinemática e a variação da composição do óleo, pois a amostra de óleo da polpa da macaúba utilizada neste trabalho de dissertação possui um maior teor de ácido oleico (63,21%) comparado com 53,4% no trabalho de Rettore e Martins (1983). Portanto, a viscosidade cinemática a 40°C do seu triglicerídeo (32,94 mm²/s), influenciou diretamente na viscosidade cinemática do óleo, assim como no índice de acidez, devido à presença de ácidos graxos livres, principalmente o ácido oleico que possui viscosidade cinemática a 40°C igual a 19,91 mm²/s (Knothe, G.; Steidley, K. R.: 2005).

V.3 - Cálculo Indireto da Potência do Forno de Micro-ondas

Os resultados da potência nominal e experimental, calculada indiretamente, do aparelho de micro-ondas deste trabalho estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Potência nominal e experimental do equipamento de micro-ondas.

Grau da Potência (%)	Potência Nominal (W)	Potência Experimental (W)	Varição da Potência (%)
P 01	102	69,78 ± 00,00	-31,58
P 02	204	104,66 ± 00,00	-48,69
P 03	306	174,44 ± 00,00	-42,99
P 04	408	209,33 ± 00,00	-48,69
P 05	510	244,22 ± 30,21	-52,11
P 06	612	279,11 ± 30,21	-54,43
P 07	714	348,89 ± 00,00	-51,13
P 08	816	383,78 ± 30,21	-52,96
P 09	918	453,55 ± 17,44	-50,59
P 10	1020	488,45 ± 17,44	-52,11

Os valores obtidos experimentalmente da potência do aparelho de micro-ondas são inferiores aos valores sugeridos pelo fabricante. Essa diferença pode ser devida a vários fatores, tais como: perda da energia quando o recipiente foi retirado do micro-ondas para

medir a temperatura; desgaste do magnetron, circuito ressonante gerador de frequência, fato provável, pois o aparelho possui 4 anos de uso; por informação divergente entre a potência de entrada e saída do aparelho e por eventual vazamento de radiação.

Barboza et al (2001) utilizando um forno de micro-ondas da marca Continental, modelo digit 41 (900 W) colocaram-se em um béquer de 2 L a quantidade de 1 L de água e aqueceu por 120 s nos graus de potências 20, 40, 60, 80 e 100% do aparelho, obtendo no grau de potência 100% o valor de 595 W, constatando uma diferença entre o valor obtido experimentalmente e o fornecido nominalmente pelo fabricante (900 W).

Silva et al (2006) usando um forno de micro-ondas da marca Electrolux, modelo ME27F (900 W) colocaram-se em um béquer de 2 L a quantidade de 1 L de água destilada e aqueceu por 120 s variando as potências disponíveis do aparelho de P1 a P10, concluindo que a potência do forno era crescente com a temperatura, entretanto o valor experimental encontrado (662,89 W) não correspondia ao valor teórico sugerido pelo fabricante (900 W).

V.4 - Purificação

A formação de emulsão constitui em um fator complicador para o processo de purificação do biodiesel. Durante o processo de purificação deste trabalho foi observado a formação de emulsão do tipo óleo em água (O/A), possuindo um aspecto cremoso, que se apresentou de forma estável. A utilização da mistura polar/apolar de 1:1 em volume de álcool etílico (95%)/(2,2,4 trimetilpentano), demonstrou-se eficiente na desestabilização da emulsão, conforme pode ser visualizado nas Figuras 38 (a-b-c-d-e).

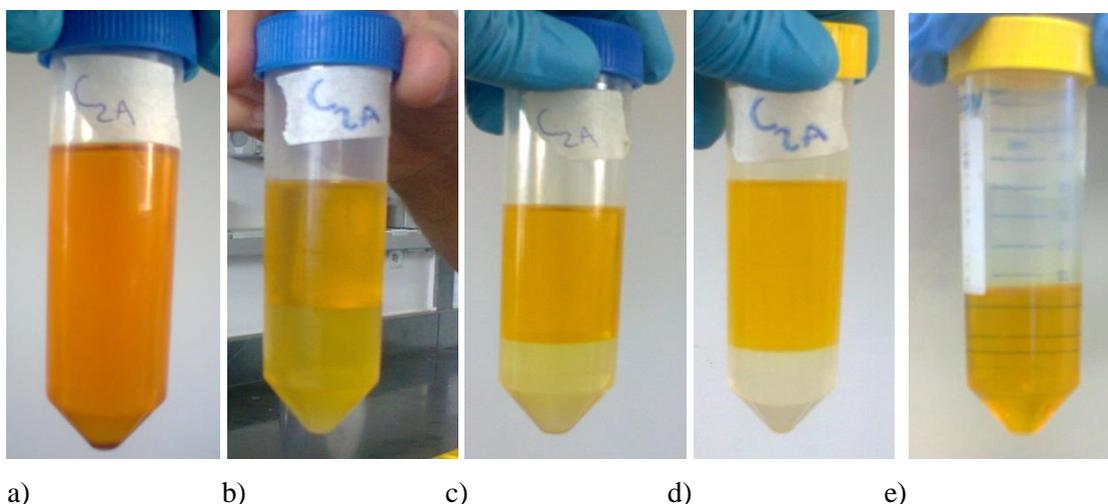


Figura 38 - Purificação do biodiesel. a) biodiesel após centrifugação b) 1ª lavagem c) 2ª lavagem d) 3ª lavagem e) biodiesel após 150 min a 105°C em uma estufa.

V.5 - Reação de Transesterificação utilizando o Aquecimento Convencional

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados da viscosidade cinemática (mm^2/s) a 40°C e do teor de ésteres etílicos (%), obtidos após a reação de transesterificação homogênea via catálise básica, utilizando razão molar 12:1 etanol/óleo e 0,5-1,0 e 1,5 % m/m de catalisador (KOH), das amostras C 01, C 02 e C 03.

Tabela 15: Viscosidade cinemática (mm^2/s) a 40°C e teor de ésteres etílicos.

Amostra	Tempo (min)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm^2/s)	Teor de ésteres etílicos (%)
C 01	45	22,45 ± 1,03	13,20 ± 1,51
C 02	45	5,82 ± 0,21	83,80 ± 1,97
C 03	45	5,16 ± 0,16	90,18 ± 1,56

C = amostra utilizando aquecimento convencional

Uma melhor visualização dos resultados deste trabalho referentes à reação de transesterificação homogênea via catálise básica, utilizando aquecimento convencional para as amostras C 01, C 02 e C 03, estão na Figura 39, sendo apresentados os resultados da viscosidade cinemática (mm^2/s) a 40°C, em função da concentração de catalisador KOH

(%) m/m. Adicionalmente, a Figura 40 apresentam-se os resultados do teor de ésteres etílicos em função da concentração de catalisador KOH (%) m/m.

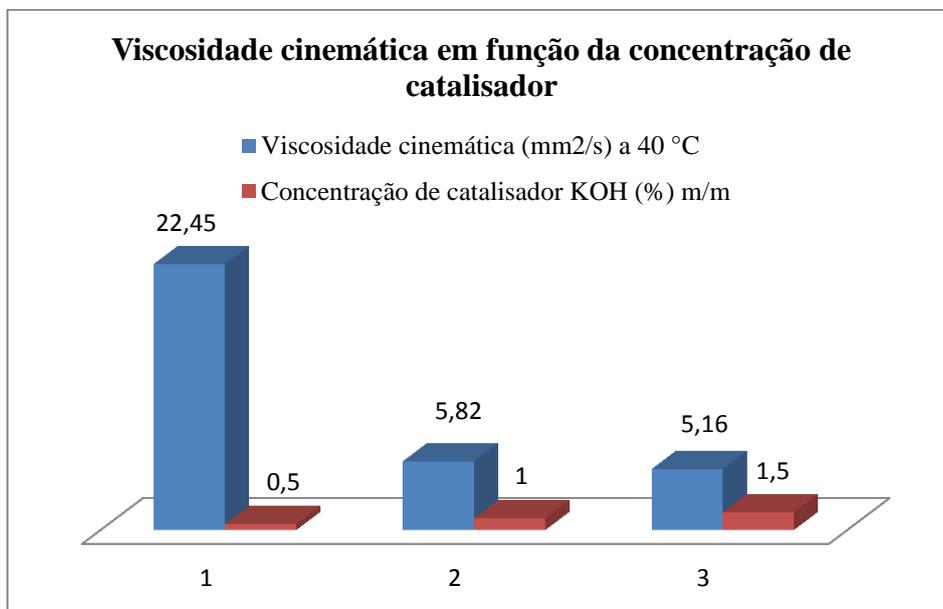


Figura 39 - Viscosidade cinemática (mm²/s) a 40°C em função da concentração de catalisador KOH (%) m/m.

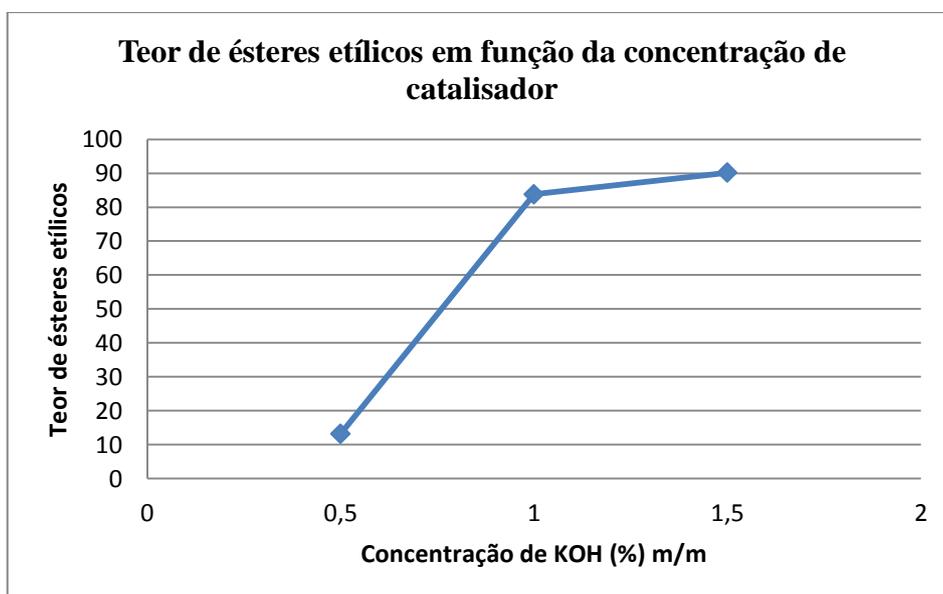


Figura 40 - Teor de ésteres etílicos em função da concentração de catalisador KOH (%) m/m.

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que as concentrações de 0,5 - 1,0 e 1,5% de catalisadores não foram suficientes para a completa reação de transesterificação, na temperatura de 30°C e tempo de 45 minutos. Em função da baixa conversão em ésteres etílicos, pode-se afirmar a ineficiência do processo quando do uso de catalisador na concentração de 0,5%. Entretanto, os valores obtidos no teor de conversão de ésteres etílicos de $83,80 \pm 1,97\%$ e $90,18 \pm 1,56\%$ são considerados satisfatórios do ponto de vista químico, pois foram obtidos rendimentos altos, utilizando condições amenas de processo. Ressalte-se que o teor de ésteres etílicos foi obtido de forma indireta, podendo apresentar um pequeno erro, sugerido pela técnica de viscosimetria, que estabelece um teor de ésteres etílicos de 100% quando o biodiesel apresentar uma viscosidade cinemática a 40°C abaixo de $4,23 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Rezende (2009) realizou a reação de transesterificação homogênea via catálise básica do óleo da polpa da macaúba, usando óleo bruto (índice de acidez de 1,64%) e o óleo submetido ao refino químico, nas seguintes condições: razão molar 6:1 metanol/óleo, 1% de m/m de catalisador KOH, durante 45 min a 25°C, obtendo um rendimento em ésteres metílicos de 84,15% e 94,34%, para o óleo bruto e o óleo refinado, respectivamente.

Melo (2012), usando o mecanismo de catálise dupla, realizou a esterificação seguida da transesterificação do óleo da polpa da macaúba. A catálise ácida foi realizada no intuito de converter os ácidos graxos em ésteres etílicos, reduzindo assim o índice de acidez inicial do óleo (36,1%) nas seguintes condições: 100 mL de óleo, razão molar etanol/óleo de 6:1 e concentração de 1% m/m de catalisador H_2SO_4 . Na reação de transesterificação usou 100 mL de óleo, concentração molar de 6:1 de etanol/óleo, concentração de catalisador KOH de 1% m/m, durante 50 min, sob agitação magnética à temperatura ambiente; obtendo uma redução da viscosidade cinemática a 40°C de $52,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ para $6,10 \text{ mm}^2/\text{s}$, proporcionando, de acordo com a viscosimetria, um teor de ésteres etílicos de 81,23%.

Assim, como Rezende (2009) e Melo (2012), os resultados deste trabalho, utilizando o óleo bruto da polpa da macaúba podem ser considerados promissores na obtenção de ésteres etílicos utilizando condições amenas de processo.

V.6 - Reação de Transesterificação utilizando Irradiação com Micro-ondas

V.6.1 - Transesterificação utilizando 0,5% m/m de KOH

Os resultados da análise da viscosidade cinemática a 40°C e do teor de ésteres etílicos, para o processo utilizando razão molar 12:1 etanol/óleo e 0,5% m/m de catalisador (KOH), estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 0,5% de KOH.

Amostra	Tempo (s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Teor de ésteres etílicos (%)
M 01	20	24,82 ± 0,76	10,15 ± 0,86
M 02	40	15,10 ± 0,49	29,88 ± 1,65
M 03	60	8,11 ± 0,39	64,97 ± 2,97
M 04	80	6,67 ± 0,18	76,25 ± 1,54
M 05	100	13,75 ± 0,80	34,72 ± 3,07

M = amostra utilizando aquecimento através de irradiação de micro-ondas

De acordo com esses resultados, constata-se a influência do tempo de reação no processo de conversão em ésteres etílicos. Observa-se que a reação de transesterificação atinge um teor máximo de ésteres etílicos (76,25 ± 1,54%) e que após esse tempo ocorre uma diminuição na taxa de conversão. Esse fato pode ser explicado pela provável ocorrência de reações paralelas de saponificação e neutralização, que se constituem em reações indesejáveis que reduzem o teor de ésteres etílicos.

Adicionalmente, pode-se afirmar que a irradiação com micro-ondas, utilizando 0,5% de catalisador, possui grande sensibilidade em relação ao parâmetro tempo de reação, pois a variação de 20 s, como observado nas amostras M 04 e M 05, provoca uma redução

de 41,53% no teor de conversão, fato este que também pode ser explicado pela ocorrência de reações paralelas. Outro provável fator é a redução da concentração do agente transesterificante, o etanol, que está sendo volatilizado, pois o aparelho de micro-ondas não possui um sistema de adaptação de refluxo.

Moura (2011) observou em seu trabalho que ao aumentar a temperatura da reação de transesterificação ocorre o favorecimento da reação de saponificação e neutralização.

Garcia (2006) afirma que as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres, quanto pela saponificação dos triglicerídeos e dos ésteres alquílicos formados.

A influência do parâmetro tempo de reação para as propriedades viscosidade cinemática a 40°C e teor de ésteres etílicos estão apresentadas nas Figuras 41 e 42, para a concentração de catalisador de 0,5 %.

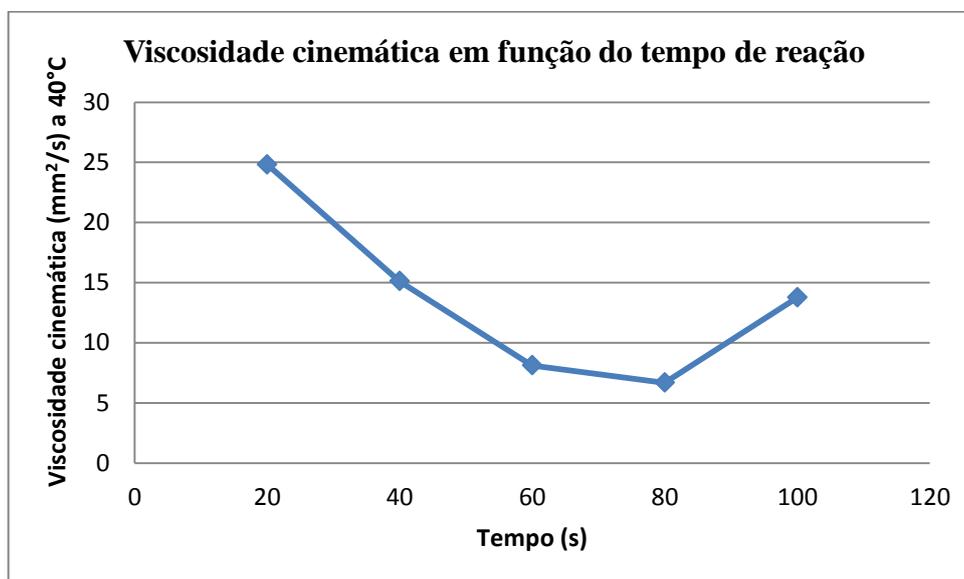


Figura 41 - Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 0,5% de KOH.

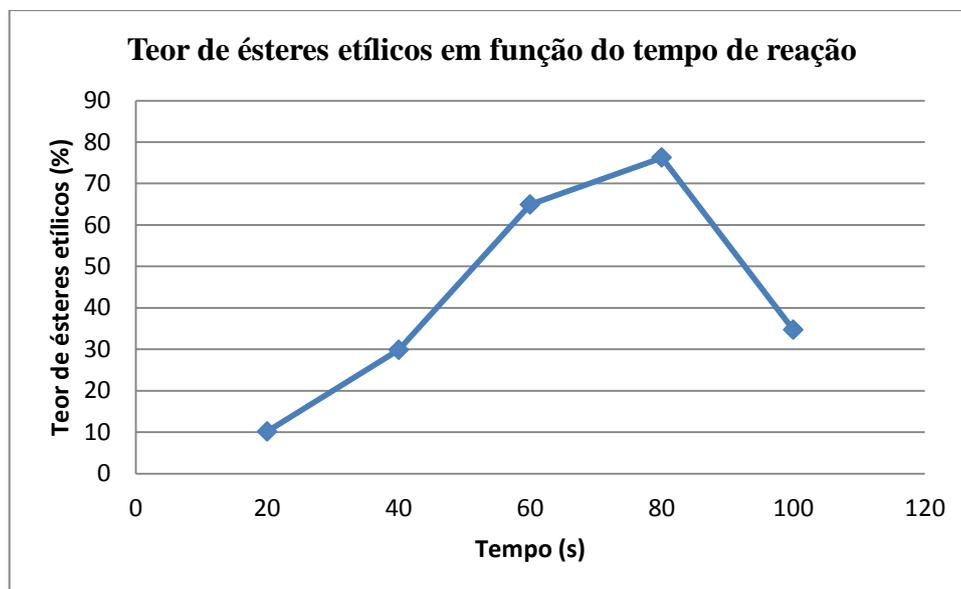


Figura 42 - Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação para 0,5% de KOH.

V.6.2 - Transesterificação utilizando 1,0% m/m de KOH

Os resultados da análise da viscosidade cinemática a 40°C e do teor de ésteres etílicos, para o processo utilizando razão molar 12:1 etanol/óleo e 1,0% m/m de catalisador (KOH), estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 1,0% de KOH.

Amostra	Tempo (s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Teor de ésteres etílicos (%)
M 06	20	12,70 ± 0,01	39,01 ± 0,31
M 07	40	5,56 ± 0,40	86,26 ± 3,83
M 08	60	4,54 ± 0,21	96,61 ± 2,32
M 09	80	4,78 ± 0,23	94,07 ± 2,40
M 10	100	8,31 ± 0,69	63,55 ± 4,85

M = amostra utilizando aquecimento através de irradiação de micro-ondas

Conforme resultados da Tabela 17, confirma-se a existência de um tempo adequado para a obtenção de um teor máximo de ésteres etílicos, que neste caso foi obtido após 60 s de reação. Após ter atingido a conversão máxima em ésteres etílicos ($96,61 \pm 2,32\%$), a provável ocorrência de reações paralelas, principalmente saponificação e neutralização, provocaram um aumento da viscosidade e conseqüentemente uma redução no teor de ésteres etílicos.

Adicionalmente, verifica-se que para a concentração de 1,0 % de KOH a 60 s, obteve-se um rendimento de 31,64% maior que o obtido usando 0,5% de KOH a 60 s, constatando assim, a influência da concentração do catalisador na conversão de ésteres etílicos. Ainda, convém destacar que para a melhor condição encontrada ao se utilizar 1,0% de catalisador, o valor de teor de ésteres etílicos obtido foi 20,36 % maior que o obtido na melhor condição para a concentração de 0,5% de catalisador.

A influência do parâmetro tempo de reação para as propriedades viscosidade cinemática a 40°C e teor de ésteres etílicos estão apresentadas nas Figuras 43 e 44, para a concentração de catalisador de 1,0%.

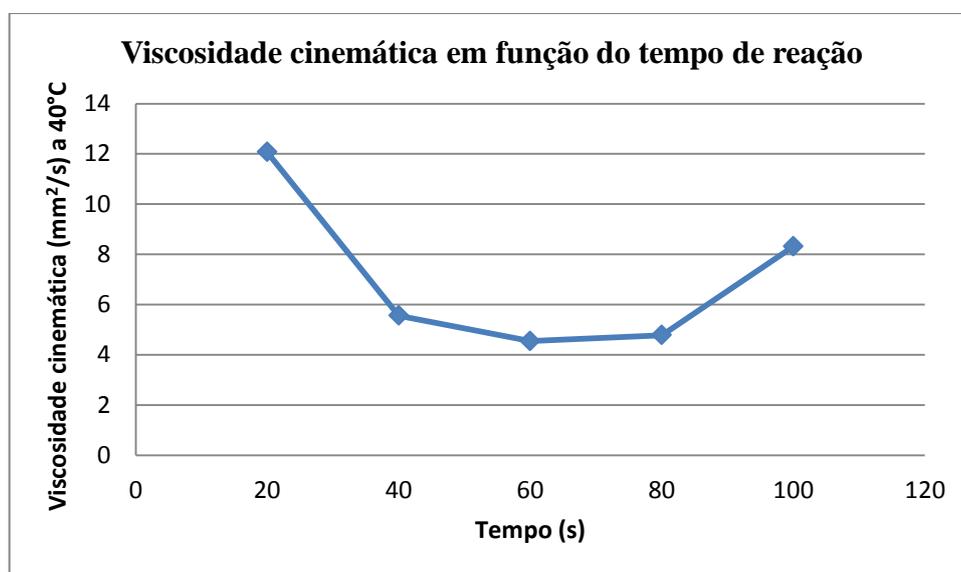


Figura 43 - Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 1,0% de KOH

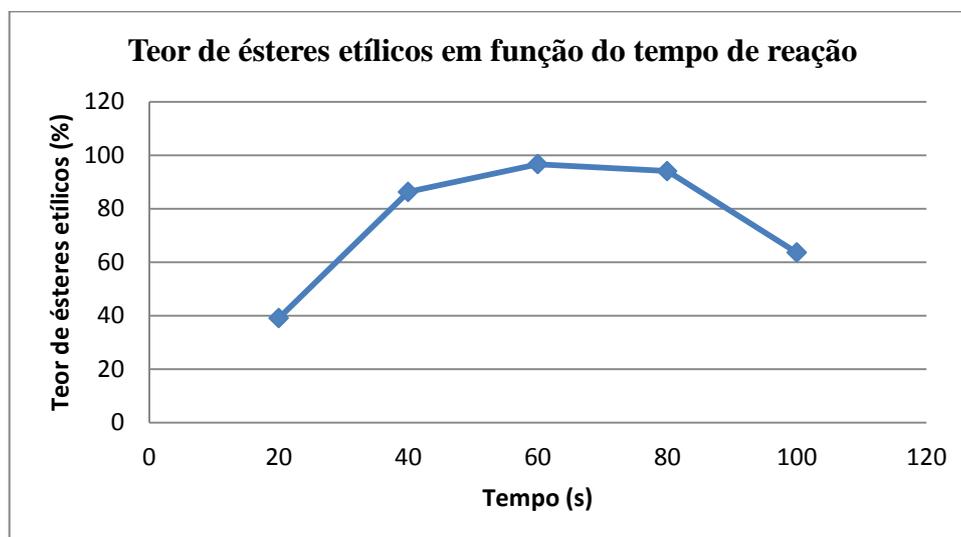


Figura 44 - Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação, para 1,0% de KOH.

V.6.3 - Transesterificação utilizando 1,5% m/m de KOH

Os resultados da análise da viscosidade cinemática a 40°C e do teor de ésteres etílicos, para o processo utilizando razão molar 12:1 etanol/óleo e 1,0% m/m de catalisador (KOH), estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Viscosidade cinemática e teor de ésteres etílicos para 1,5% m/m de KOH.

Amostra	Tempo (s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Teor de ésteres etílicos (%)
M 11	20	5,51 ± 0,17	86,74 ± 1,68
M 12	40	5,81 ± 0,13	83,89 ± 1,17
M 13	60	6,96 ± 0,06	73,83 ± 0,45
M 14	80	9,00 ± 0,78	58,86 ± 5,13
M 15	100	15,90 ± 0,08	27,34 ± 0,26

M = amostra utilizando aquecimento através de irradiação de micro-ondas

Analogamente ao que foi encontrado nos resultados anteriormente descritos, fica certificado a existência de um tempo ótimo de reação no qual se alcança uma maior conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos. Contudo, com o uso da concentração de catalisador de 1,5%, esse tempo é provavelmente menor do que 20 segundos: observou-se que a reação não atingiu a conversão total e que o teor de ésteres etílicos de $86,74 \pm 1,68\%$ foi obtido após 20 s, sendo o valor máximo de conversão de todos os ensaios realizados.

Assim, neste trabalho somente foi observado a redução no teor de ésteres com o aumento do tempo de reação, demonstrando claramente que o excesso de catalisador e um maior tempo de reação favorecem a ocorrência de reações paralelas, saponificação e neutralização. Uma observação visual da ocorrência de reações paralelas está apresentada na Figura 45 (a - b - c). Este fenômeno também foi constatado durante a etapa de purificação do biodiesel, uma vez que houve a formação de espuma ou sabão durante o processo de purificação.



a)

b)

c)

Figura 45 - Formação de sabão nas amostras M 14 (a) e M 15 (b e c).

A influência do parâmetro tempo de reação para as propriedades viscosidade cinemática a 40°C e teor de ésteres etílicos estão apresentadas nas Figuras 46 e 47, para a concentração de catalisador de 1,5%.

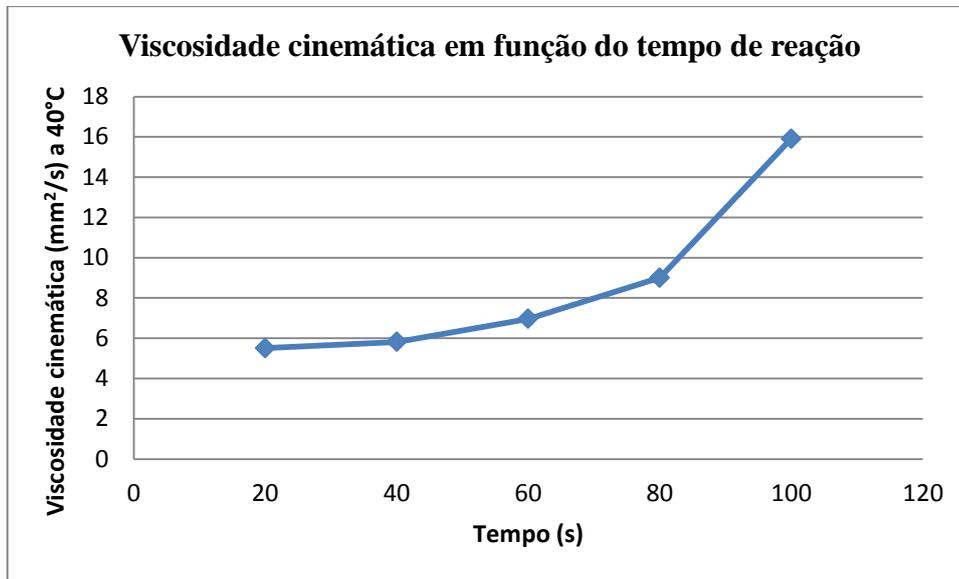


Figura 46 - Viscosidade cinemática versus tempo da reação de transesterificação para 1,5% de KOH.

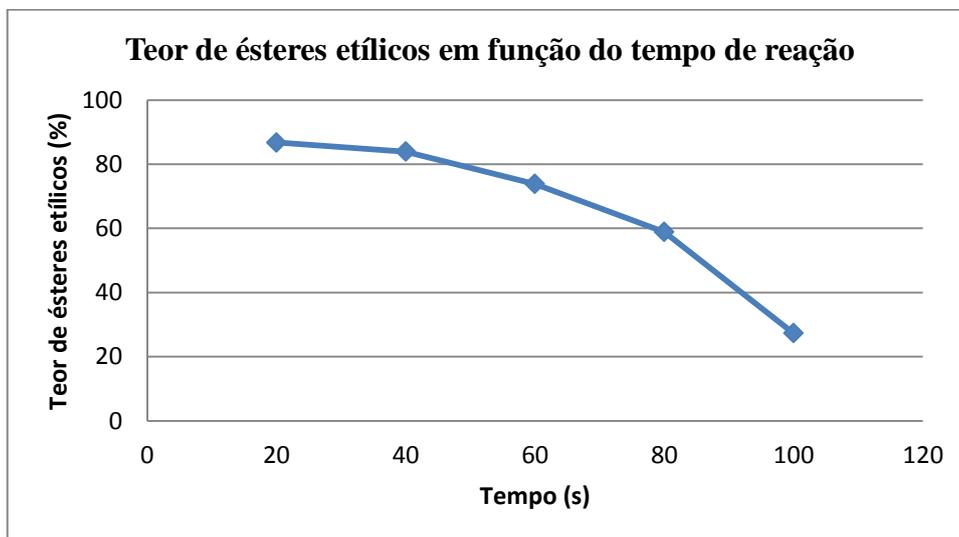


Figura 47 - Teor de ésteres etílicos versus tempo da reação de transesterificação para 1,5% de KOH.

V.6.4 - Análise do Teor de Ésteres Etílicos em Função da Porcentagem de Catalisador em um mesmo Intervalo de Tempo

Para a produção de biodiesel, a influência simultânea dos parâmetros de processo tempo de reação e concentração de catalisador, os quais resultam no teor de ésteres, podem ser visualizadas nas Figuras 48 a 52 a seguir.

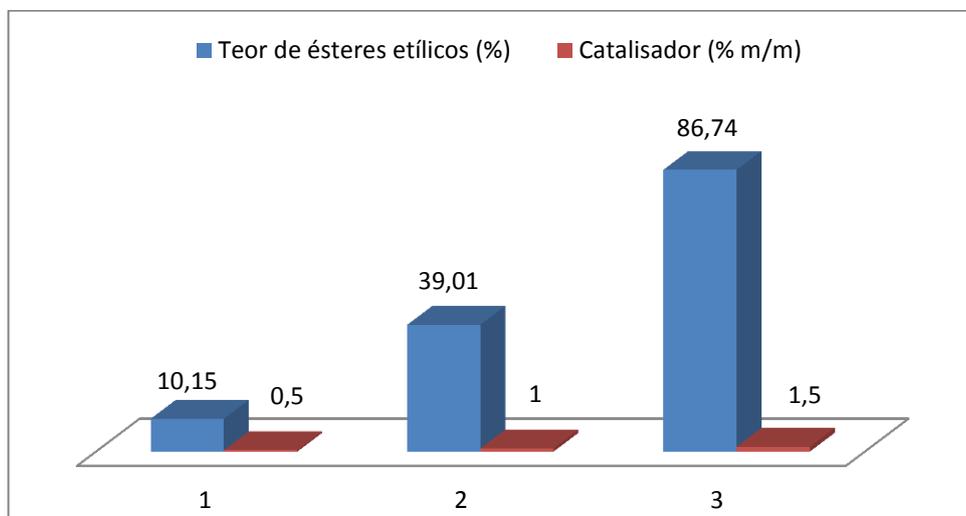


Figura 48 - Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 20 s de reação de transesterificação.

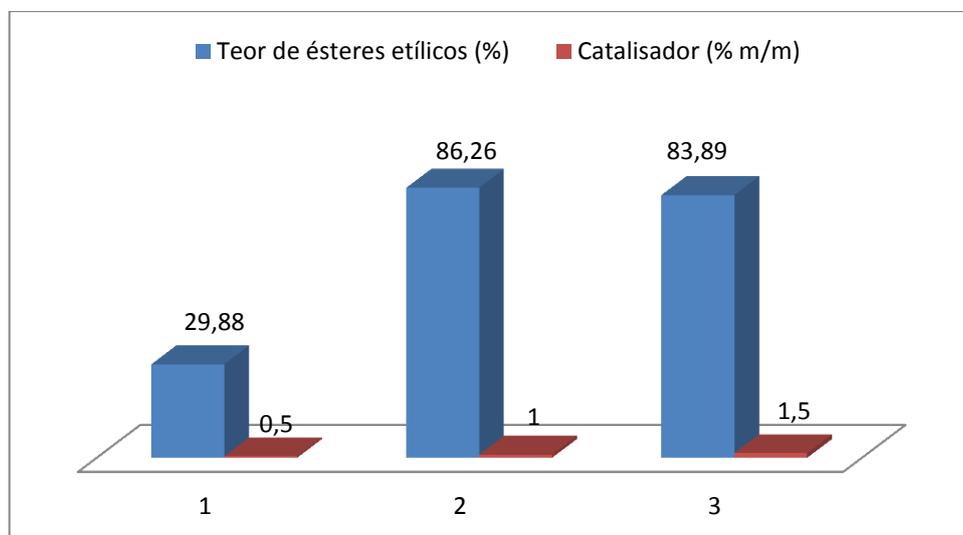


Figura 49 - Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 40 s de reação de transesterificação.

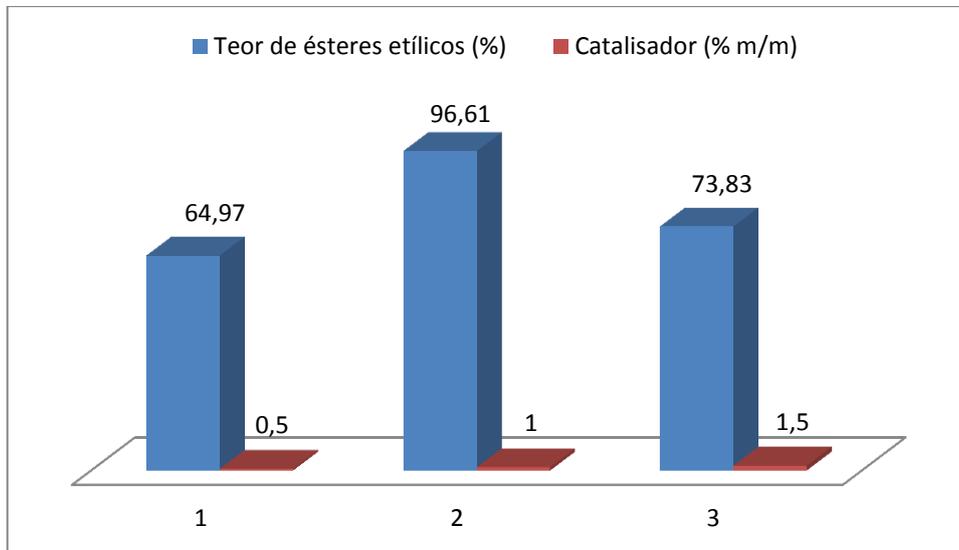


Figura 50 - Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 60 s de reação de transesterificação.

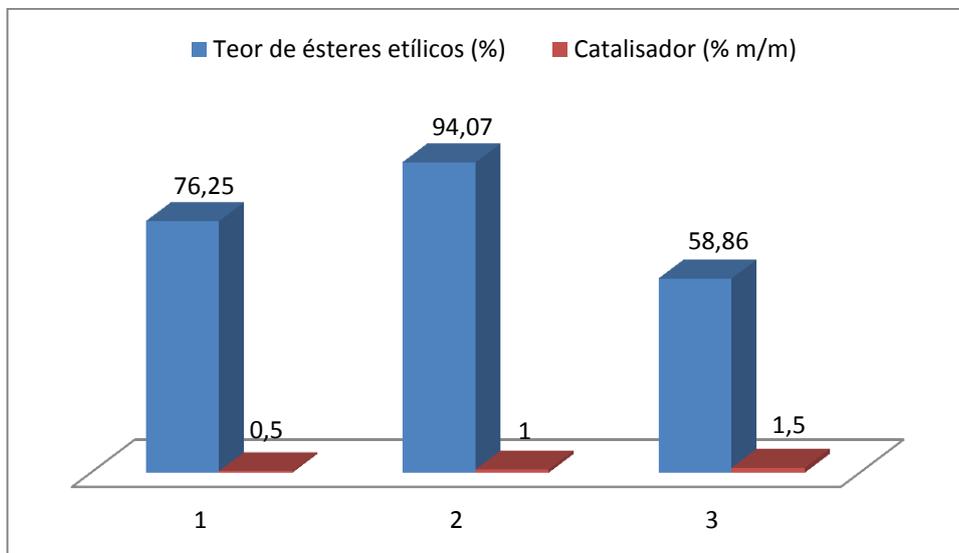


Figura 51 - Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 80 s de reação de transesterificação.

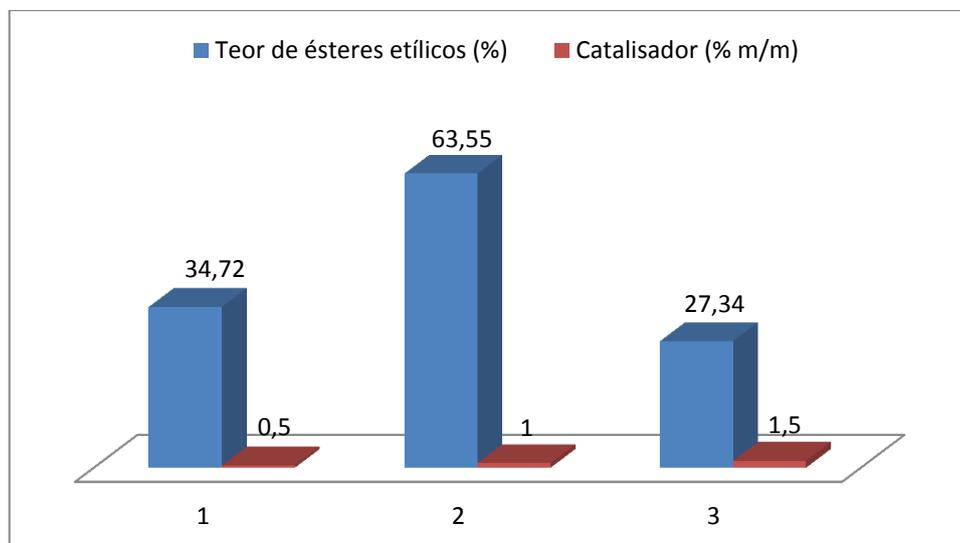


Figura 52 - Teor de ésteres etílicos para as condições 0,5 - 1,0 e 1,5% de KOH após 100 s de reação de transesterificação.

As Figuras 48 a 52 demonstram a influência da concentração do catalisador no teor de conversão dos ésteres etílicos em um mesmo intervalo de tempo de reação. Na Figura 48, constata-se que a concentração de 0,5% de catalisador proporciona um rendimento muito baixo ($10,15 \pm 0,86\%$), e que a concentração de 1,5% proporciona um rendimento elevado de $86,74 \pm 1,68\%$; aumentando em $76,59\%$ o teor de ésteres etílicos em função do aumento de 1,0% na concentração de catalisador. Assim, ficou constatado que o teor de catalisador influencia diretamente no teor de ésteres etílicos final da reação.

A Figura 49 também apresenta um teor de ésteres etílicos baixo para a concentração de catalisador de 0,5% e uma conversão relativamente próxima para as concentrações de catalisadores de 1,0 e 1,5%, que pode ser entendido como o aumento do rendimento usando 1,0% de catalisador e redução usando 1,5% de catalisador, devido às reações paralelas.

De acordo com a Figura 50, o uso de 0,5% de catalisador proporciona um rendimento satisfatório e a concentração de 1,0% do catalisador apresenta o maior rendimento obtido nas reações usando irradiação com micro-ondas.

A Figura 51 apresenta uma redução no teor de conversão usando 1,0 e 1,5% de catalisador, contudo o teor ésteres obtidos empregando 0,5% de catalisador apresenta o maior rendimento obtido inerente a está concentração de catalisador.

Na Figura 52, todos os rendimentos obtidos com as concentrações de 0,5-1,0 e 1,5% podem ser considerados insatisfatórios, comprovando que o aumento do tempo da reação, mesmo com variações da concentração do catalisador, acarreta no favorecimento de reações indesejáveis, reduzindo o rendimento da reação.

VI - CONCLUSÕES

Nesta Dissertação, foram apresentados resultados comparativos de dois processos passíveis de serem utilizados para a produção de biodiesel ou ésteres etílicos, utilizando como matéria-prima o óleo bruto da polpa da macaúba.

A adequação do óleo bruto extraído da polpa, conforme metodologia desenvolvida no Laboratório da Macaúba da UFMG ficou evidenciada nos resultados das análises físico-químicas do índice de acidez, teor de umidade e viscosidade cinemática a 40°C, fundamentando a indicação do uso desse óleo para a realização da reação de transesterificação homogênea via catálise básica.

Na primeira metodologia de produção de biodiesel, a reação de transesterificação homogênea via catálise básica foi realizada em um banho termostático a 30°C em tempo fixo de 45 min, variando a concentração de catalisador. Na segunda metodologia, a reação de transesterificação homogênea via catálise básica foi realizada em um forno de micro-ondas, sem adaptação, variando a concentração de catalisador e tempo.

Neste trabalho foi desenvolvida com resultados positivos, uma técnica passível de implantação no processo de purificação do biodiesel, a qual propicia a quebra das emulsões formadas, técnica esta que consiste na adição de uma mistura 1:1 de solvente polar/apolar (etanol/2,2,4 trimetilpentano).

Para o processo de produção de biodiesel por aquecimento convencional, o máximo teor de ésteres etílicos obtido foi de $90,18 \pm 1,56\%$, para uma concentração de catalisador (KOH) de 1,5% m/m, para um tempo de reação de 45 min.

Os ensaios de produção de biodiesel por aquecimento com irradiação em forno de micro-ondas, sem adaptação, indicam que o uso deste tipo de equipamento é tecnicamente promissor, havendo a necessidade de se adequar os parâmetros de processo concentração de catalisador e tempo de reação em função da potência de cada equipamento. A partir

desta adequação, a eficiência do processo para a obtenção de um rendimento elevado pode ser alcançada com tempo de reação relativamente curtos em relação aos processos convencionais: a mudança da escala de tempo de horas/minutos para segundos pode tornar o uso da técnica de irradiação com micro-ondas economicamente viável, principalmente considerando processamento contínuo e grandes escalas de produção.

O melhor resultado utilizando a técnica de irradiação com micro-ondas indicou um teor de conversão em ésteres etílicos de $96,61 \pm 2,32\%$ no processo conduzido com uma concentração de catalisador (KOH) de 1,0% m/m e tempo de reação para 1 min.

Comparando-se os melhores resultados obtidos nas metodologias de produção de biodiesel deste trabalho, constata-se que a metodologia utilizando aquecimento por irradiação com micro-ondas apresentou maior conversão em ésteres etílicos, redução na concentração de catalisador e redução de 97,77% no tempo reacional.

VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho direcionam para a continuidade da pesquisa. Assim, com o objetivo promover essa continuidade para complementação ou otimização, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Realização de pré-tratamento do óleo da polpa da macaúba por processos de degomagem e neutralização: embora os resultados deste trabalho não demonstre essa necessidade seria interessante efetuar esses procedimentos de forma a certificar a adequação da qualidade do óleo de macaúba preparado conforme metodologia interna do grupo de pesquisa.
- Análise da influência dos parâmetros de processo, tempo de processamento e razão molar álcool/óleo, com análise simultânea com a influência do parâmetro avaliado neste trabalho, concentração de catalisador no aquecimento convencional.
- Análise da influência do parâmetro de processo razão molar álcool/óleo com análise simultânea com a influência dos parâmetros avaliados neste trabalho, tempo de reação e concentração de catalisador no aquecimento por irradiação em micro-ondas.
- Adaptação de um sistema de refluxo no aparelho de micro-ondas, evitando assim, reduzir a perda de álcool por evaporação.
- Identificar e avaliar a eficiência do uso de adsorventes nas etapas de purificação, de forma a reduzir a quantidade de efluentes gerada nesse processo. Como sugestão fica a avaliação de desempenho do uso do carvão ativado obtido do endocarpo do fruto da macaúba, pesquisa em desenvolvimento no presente grupo de pesquisa da UFMG.
- Realizar as reações variando a potência do aparelho de micro-ondas.
- Análise da influência dos parâmetros pressão e temperatura na obtenção dos ésteres etílicos, utilizando um reator de micro-ondas.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Minas, notícias do governo do Estado de Minas Gerais. Coco macaúba: beneficiamento de fruto do cerrado dá novo alento à agricultura familiar, jun. 2012.

Alves, A. A.; Laviola, B. G. Biorrefinárias: Cenários e Perspectivas, Brasília, p. 33-35, 2011.

Amaral, P. F. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) lod. Ex Mart]. 2007. 66f. Dissertação de mestrado apresentada a Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2007.

Ambiente Brasil. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/etanol.html>. Acessado em: 05 jan. 2013.

AMPA - Associação Mato-grossense de Produtores de Algodão. História do Algodão. Disponível em: <http://www.ampa.com.br>. Acessado em: 16 dez. 2012.

Anastopoulos, G.; Zannikou, Y.; Stournas, S.; Kalligeros, S. Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies*, v. 2, p. 362-376, 2009.

Andrade, M. H. C.; Vieira, A. S.; Aguiar, H. F.; Chaves, J. F. N.; Neves, R. M. P. S.; Miranda, T. L. S.; Salum, A. Óleo do fruto da palmeira macaúba – parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos. Seminário sobre Tecnologia na Indústria Química. São Paulo, out. 2006.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Matriz de combustível veicular. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: 07 abr. 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal de Biodiesel, ago. 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal de Biodiesel, nov. 2013.

Araújo, K. M.; Oliveira, A. K. C.; Costa, G. B.; Queiroga, R. N. G.; Pannir Selvam, P. V. Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível, an. 4, Enc. Energ. Meio Rural, p. 1-8, 2002.

Ascan, N.; Yilmaz. Microwave Irradiation Application in Biodiesel Production from Promising Biodiesel Feedstock: Microalgae (*Chlorella protothecoides*). Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science v. 2, p. 24-26, 2012.

Banco de Imagens - Algodão. Disponível em: <http://fotosdenatureza.blogspot.com.br>. Acessado em: 17 jan. 2013.

Banco de Imagens - Canola. Disponível em: www.canolacouncil.org. Acessado em: 19 jan. 2013.

Banco de Imagens - Dendê. Disponível em: <http://redeafrobrasileira.com.br>. Acessado em: 16 jan. 2013.

Banco de Imagens - Girassol. Disponível em: <http://www.canstockphoto.com.br/foto-imagens/girassol.html>. Acessado em: 13 jan. 2013.

Banco de Imagens - Mamona. Disponível em: <http://plantas-namentais.blogspot.com.br/2012/05/mamona-ricinus-communis.html>. Acessado em: 13 jan. 2013.

Banco de Imagens - Soja. Disponível em: <http://www.canstockphoto.com.br/foto-imagens/soja.html#start:75>. Acessado em: 14 jan. 2013.

Barboza, A. C. R. N.; Cruz, C. V. M. S.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

Bertone, M. V. Palmas para o Dendê. *Revista Agroenergia*, ano II, n. 2, p. 7, 2011.

Bhering, L. Macaúba: matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. Associação dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo, nov. 2009.

Biodieselbr. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/girassol/girassol.htm>. Acessado em: 12 jan. 2013.

Brasil. Medida provisória 214 de setembro 2004.

Buschinelli, C. C. A.; Ramos, N. P.; Tomm, G. O.; Vieira, H. B.; Fontes, P. L.; Rodrigues, I.; Rodrigues, G. S. Avaliação de Impacto socioambiental da cadeia Produtiva de Canola – uma Análise na Região de Passo Fundo (RS). 5º Congresso Internacional de Bioenergia, Curitiba, ago. 2010.

Cancela, A.; Maceiras, R.; Urrejola, S.; Sanchez, A. Microwave – Assisted Transesterification of Macroalgae. *Energies*, v. 5, p. 862-871, 2012.

Canola Council of Canada. *Canola*. Winnipeg, p.23,1999.

Castro, B. C. S. Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel. 2009. 120f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Chang, H. M.; Liao, H. F.; Lee, C. C.; Shieh, C. J. Optimized synthesis of lipase-catalyzed biodiesel by Novozym 435. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, p. 307-312, 2005.

Chongkhong, S.; C. Tongurai, C.; Chetpattananondh, P.; Bunyakan, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*, p.1-6, 2007.

Christie, W.W. *Gas Chromatography and lipids: A practical guide*. Dundee: The oily Press Ltd, 1989.

Christie, W. W. *Gas Chromatography and Lipids*, 1989, Pergamon Press.

Cinquini, M. M. Contribuição ao desenvolvimento de reatores irradiados por microondas para craqueamento térmico de hidrocarbonetos. 2011. 152f. Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Engenharia de Mauá, área de concentração em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2011.

Cordeiro, S. C.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

Costa, V. L.; Kovalski, J. L.; Costa, D. L.; Morschel, E. L. A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo. *Revista ADMpg Gestão estratégica*, v. 5, n. 1, p. 43-51, 2012.

Courrol, L. C.; Preto, A. O. Apostila teórica de Óptica Técnica I. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, p. 1-96, 2012.

Cristina, M. M. M. Situación de los biocombustibles de 2da y 3era generación en América Latina y Caribe. Organización Latinoamericana de Energia, p. 1-13, ago. 2010.

Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K; Procopio, J. Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos. Barueri – SP: editora Manole, p. 5-40, 2002.

Ding, J.; Xia, Z.; Lu, J. Esterification and Deacidification of a Waste Cooking Oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for Biodiesel Production. *Energies*, v. 5, p. 2683-2691, 2012.

Donato A. G.; Aranda, C. C. C. M.; Silva, C. D. Current Processes in Brazilian Biodiesel Production, Special Section on First workshop on biofuels and environment. *International Review of Chemical Engineering* , v. 1, n. 6, p. 603-608, 2009.

Ebrahimi, S.; Amini, G.; Younesi, H.; Najafpour, G. D. Production of Biodiesel Using Soybean Oil Catalyzed by Porcine Pancreas Lipase in a Solvent Free System. *Middle-East Journal of Scientific Research*, v. 11, n. 10, p. 1323-1327, 2012.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária – Trigo. Definição e histórico de Canola. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm>. Acessado em 20 jun. 2013.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel, Documentos 07, set. 2011.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Considerações sobre biodiesel como biocombustível alternativo ao diesel. Documentos 93, nov. 2009.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Dendê: fonte de óleo para Biodiesel. Notícias, 3º Semana de dezembro, 2012.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Potencial da Macaubeira como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. Documentos, 217, jun. 2008.

EPAMIG - Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais. Produção de Oleaginosas para biodiesel. Informe Agropecuário, v. 6, n. 229, 2005.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese, p.15 (2013).

Ferrari, A. R.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

Ferreira, L. C.; Fernandes, G. Etanolise do óleo residual de fritura para produção de Biodiesel utilizando diferentes catalisadores. FAZU em revista, n. 8, p. 95-99, 2011.

Ficha de Dados e Segurança do Etanol Absoluto. Disponível em: http://www.ironfittings.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=79:alcohol-absolute&catid=16&Itemid=980. Acessado em: 07 jan. 2013.

Ficha de dados e segurança do metanol. Disponível em: http://www.methanex.com/products/documents/MSDS_EUportugues.pdf. Acessado em: 07 jan. 2013.

Filho, A. A. S. Produção de biodiesel pela Transesterificação alcalina Homogênea do óleo de Soja com Metanol, utilizando irradiação de microondas. 2009. 93f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de

concentração em Tecnologia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

Filho, J. B. S. Produção de Biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo. 2010. 73f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, área de concentração em Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Gao, L.; Xiao, G. First Generation Biodiesel. *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*, p. 46-64, 2011.

Garcia, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 136f. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

Genovese, A. L.; Udaeta, M. E. M.; Galvão, L. C. R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. 6º Encontro de Energia no Meio rural, Campinas, São Paulo, 2006.

Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para as aulas práticas de química orgânica, *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1-8, 2007.

Gerpen, J. V.; Canakci, M. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *American society of agricultural engineers*, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

Gomes, M. M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. 2009. 93f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Gonçalves, M. A. B.; Nogueira, R. G. Processos Químicos - O Efeito Estufa Pode Ser Reduzido com a Produção e a Utilização do Biodiesel?. Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI - Roberto Mange, an. 1, n. 2, p. 50-58, 2007.

Guo H., Hu, C., Qian, J. Determination of Underivatized Long Chain Fatty Acids Using HPLC with an Evaporative Light-Scattering Detector. J Am Oil Chem Soc, v. 89, p. 183–187, 2011.

Hilje, P. R.; Pieprzyk, B.; Kortluke, N. The impact of fossil fuels Greenhouse gas emissions, environmental consequences and socio-economic effects. Final Report. Energy Research Architecture, p. 5-13, nov, 2009.

Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3 ed. São Paulo: IMESP. v. 1, p. 23-5, 1985.

Instituto Adolfo Lutz. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físico para análises de alimentos. 3. ed, São Paulo, v. 1, p. 533, 1985.

Joshi, H.; Toler, J.; Moser, B. R.; Walker, T. Biodiesel from Canola oil using molar mixture of methanol and ethanol. Eur. J. Lipid Sci. Technol, v. 111, p. 464-473, 2009.

Júnior, C. A. R. M. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel e reator de microondas. 2008. 98f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.

Júnior, M. T. S. Conferência biodieselbr Internacional 2011: as matérias-primas do biodiesel em 2020.

Júnior, R. M. C. Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise in situ. 2010. 99f. Dissertação de mestrado

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2005.

Knothe, G.; Steidley, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel v. 84 , p. 1059 – 1065, 2005

Krause, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de origem animal. 2008. 147f. Tese de doutorado apresentada ao Programa Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

Leadbeater, N. E.; Schminck, J. R. Microwave Heating as a tool for sustainable Chemistry. CRC Press , United States of America, p. 1-24, 2011.

Leão, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbio. 2009. 97f. Dissertação de mestrado apresentada a Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Lei Nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011. Institui a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas - Pró-Macaúba, Minas Gerais, 2011.

Liang, Z. X.; Guo, F.; Xiu, Z. L. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. Applied energy, p. 1-6, 2012.

Lidstrom. P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave assisted organic synthesis- a review. Tetrahedron, v. 57, n. 589, p. 9225-9232, 2001.

Lin, Y. C.; Lin, J. F.; Hsiao, Y. H.; Hsu, K. H. Soybean oil for biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst. *Sustain. Environ. Res.*, v. 22, n. 4, p. 247-254, 2012.

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Algodão. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/algodao>. Acessado em: 14 jan. 2013.

Mata, T. M. Transgenic Corn Oil for Biodiesel Production Via Enzymatic Catalysis with Ethanol. *Chemical Engineering Transactions*, v. 27, p. 19-24, 2012.

MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário. Viabilidade de extração de óleo de dendê no estado do Pará, texto para revisão e crítica, Viçosa, Minas Gerais, 2007.

Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.

Meirelles, A.; Weiss, S.; Herfurth, H. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, *J. Chem. Tec. Biotechnology*. 53, 181-188, 1992

Melo, P. G. Produção e caracterização de biodiesel obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). 2012. 80f. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

Metaxas, A. C.; Meredith, R. J. Industrial Microwave Heating. Peter Peregrinus, London, p. 357, 1983.

Microondas, a nova macro onda nos laboratórios de química. Disponível em: www.uff.br/sbqrio/novidades/.../Microondas%20em%20sintese.html. Acessado em: 12 set. 2012.

Miranda, L. S. M.; Souza, R. O. M. A. Irradiação de microondas aplicada síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 1-19, 2011.

Mishra, P.; Rajak, H. Microwave-assisted combinatorial chemistry: The potential approach for acceleration of drug discovery. Journal of Scientific e Industrial Research, v. 63, p. 541-654, 2004.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Caracterização das Oleaginosas para Produção de Biodiesel, p. 1-30, 2006.

MME - Ministério de Minas e Energia. Objetivos e diretrizes. Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html. Acessado em: 23 out. 2012.

MME - Ministério de Minas e Energia. Programa nacional de produção e uso do biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>. Acessado em 21 out. 2012.

MME - Ministério de Minas e Energia.; EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Plano Plano Decenal de Expansão de Energia 2022, p. 312, 2013.

Moretto, E.; Fett. R. A. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. Editora da UFSC, p. 1-20, 1986.

Moretto, E.; Fett, R. A. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Editora Varela, São Paulo, p. 1-12, 1988.

Mothé, C. G.; Correia, D. Z.; Castro, B. C. S.; Caitano, M. Otimização da Produção de Biodiesel a partir de óleo de mamona. Revista Analytica, n. 19, p. 40-44, 2005.

Oliveira, A. D.; Filho, J. G. P.; Stragevitch, L.; Carvalho, R. S. L.; Barros, L. S. Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação. IV Congresso Brasileiro de Mamona & I Simpósio Internacional de oleaginosas Energéticas, João Pessoa, p. 36-40, 2010.

Oliveira, M. R. Obtenção de biodiesel via catálise enzimática e caracterização através de técnicas cromatográficas e espectrometria de infravermelho associada à calibração multivariada. 2009. 110f. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Parente, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Fortaleza, 2003.

Parlamento Europeu. Directiva 2003/30/CE/ do Parlamento Europeu e do Conselho de 08 de maio de 2003.

Pereira, A. S. Mudança climática e energias renováveis. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/clima/clima12.htm>. Acessado em: 03 out. 2012.

Perin, G.; Álvaro, G.; Westphal, E.; Viana, L. H.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; D'Oca, M. G. M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. Fuel, v. 87, p. 2828-2821, 2008.

Phan, A. N.; Phan, T. M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oils. Fuel, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

Pimenta, T. V. Metodologias de Obtenção e Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba com Qualidade Alimentícia: da Coleta à Utilização. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Antoniassi, R. Extração, Neutralização e Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba (*Acrocomia Aculeata*). XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, p. 4031-4040, 2012.

Pousa, G. P. A. G. Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para a produção de biodiesel. 2007. 55f. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química, área de concentração em físico-química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

Putti, F. F.; Ludwig, R.; Macini, N. Análise da Viabilidade da produção de Biodiesel partir do uso do algodão. VIII Fórum ambiental da alta Paulista, v. 8, n. 7, p. 127-142, 2012.

Ramos, L. P. Revista Biodieselbr, Entrevista, Curitiba, n. 1, p. 20, 2007.

Ramos, L. P.; Kucek, K. T.; Domingos, A. K.; Wilhelm, H. M. Biodiesel - um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, n. 31, p. 28-37, jul/dez. 2003.

Ramos, L. P.; Silva, R. R.; Cordeiro, C. S. Tecnologia de Produção de Biodiesel, Revista Virtual Química, v. 3, n. 5, p. 386-389, 2011.

Rathamann, R.; Benedetti, O.; Plá, J. A.; Padula, A. D. Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética Brasileira, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://65.54.113.26/Publication/5481280/biodiesel-uma-alternativa-estrategica-na-matriz-energ-tica-brasileira>. Acessado em: 15 jul. 2012.

Refaat, A. A.; Sheltawy, S. T.; Sadek, K. U. Optimum reaction time, performance and exhaust emissions of biodiesel produced by microwave irradiation. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, v. 5, n. 3, p. 315-322, 2008.

Renuka. Disponível em: <http://www.renukadobrasil.com.br/br/tecnologia/peneira-molecular>. Acessado em: 14 jan. 2014)

Rettore, R. P.; Martins, H. “Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais”, Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, v.1, 1983.

Rezende, J. R. Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel. 2009. 61f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2009.

Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U. Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

Rodrigues, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba – *acrocomia aculeata*. 2007. 236f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Ciências – Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

Rodrigues, M. A.; Ferreira, I.; Arrobas, M. Ensaio com Cultivares de Colza de Inverno, Doses de Azoto e Profundidades de Sementeira em Trás-os-Montes. *Revista de Ciências Agrárias*, Centro de Investigação de Montanha – Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, p. 28, 2010.

Rodrigues, V. Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por microondas. 2008. 117f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, área de concentração em Física e Ambiental, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2008.

Romero, R.; Martínez, S. L.; Natividad, R. Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalysts, *Alternative Fuel*, p. 1-20, 2011.

Rosa, S. E. S.; Gomes, G. L. O Pico de Hubbert e o Futuro da Produção Mundial de Petróleo. *Revista do BNDES*, v. 11, n. 22, p. 21-49, 2004.

Salley, S. O.; Yan, S.; Ng, S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied catalysis*, p. 203-212, 2009.

Salum, T. F. C. Catálise enzimática produz biodiesel mais verde, Embrapa, 2011.

Sanseverino, A. M. Microondas em síntese orgânica. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

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

Sermatec. Disponível em: <http://www.sermatec.com.br/produtos/peneira-molecular/>. Acessado em: 15 jan. 2014.

Shrirame, H. Y.; Panwar, N. L.; Bamniya, B. R. Bio Diesel from Castor Oil - A Green Energy Option. *Low Carbon Economy*, v. 2, p. 1- 6, 2011.

Silva, F. C.; Ferreira, V. F.; Souza, M. C. B. V. Adaptação de forno de microondas doméstico para a realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 376-380, 2006.

Silva, F. R. Produção de ésteres metílicos utilizando catalisadores à base de bismuto. 2009. 120f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

Silva, L. N. Síntese e caracterização de biodiesel a partir dos óleos da macaúba para usos especiais incluindo blendas com querosene de aviação. 2012. 95f. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

Solomons, T. W. G. Química Orgânica 2. 1ª Edição, editora Livros técnicos e científicos S.A, p. 597-628, 1983.

Sousa, F. P.; Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). Fuel Processing Technology, v. 109, p. 133–140, 2013.

Sousa, S. C. O. Síntese promovida por irradiação de microondas de novos adutos de Morita-baylis-hillman hidrossolúveis com potencial atividade antiparasitária: uma proposta para o uso do glicerol. 2011. 160f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

Suarez, A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

Teixeira, M. C.; Taouil, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. Vértices, v. 2, n. 3, p. 17-40, 2010.

Tippayawong, N.; Sittisun. P. Continuous-flow transesterification of crude jatropha oil with microwave irradiation. Scientia Iranica, v. 19, n. 5, p. 1324–1328, 2012.

Tompsett, G. A.; Carlin, C. A.; Weingarten, R.; Conner, W. C. Microwave Assisted Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. American Institute of Chemical engineers, 2009.

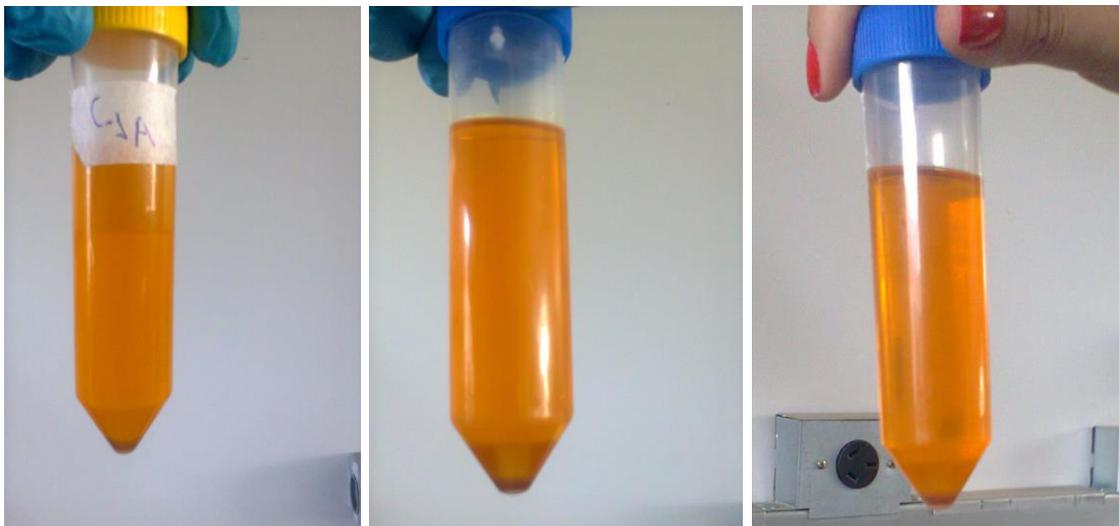
Valle, P. W. P. A. Produção de Biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro. 2009. 206f. Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Varma. R. J. Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. Pure Appl. Chem, v. 73, n. 1, p. 193-198, 2001.

Vieira, H. B.; Buschinelli, C. C. A.; Ramos, N. P.; Tomm, G. O.; Fontes, L. P.; Rodrigues, I. A. Gestão Ambiental em Propriedade Rural Dedicado a Produção de Canola para Geração de Biodiesel na Região de Passo Fundo (RS). 5º Congresso Internacional de Bioenergia, Curitiba, ago. 2010.

Zenatti, D. C. Tratamento e aproveitamento de resíduos da produção do biodiesel: água residuária e glicerol. 2011. 107f. Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascável, 2011.

Anexo I – Fotos das amostras C 01 a C 03 após a reação de transesterificação utilizando aquecimento convencional



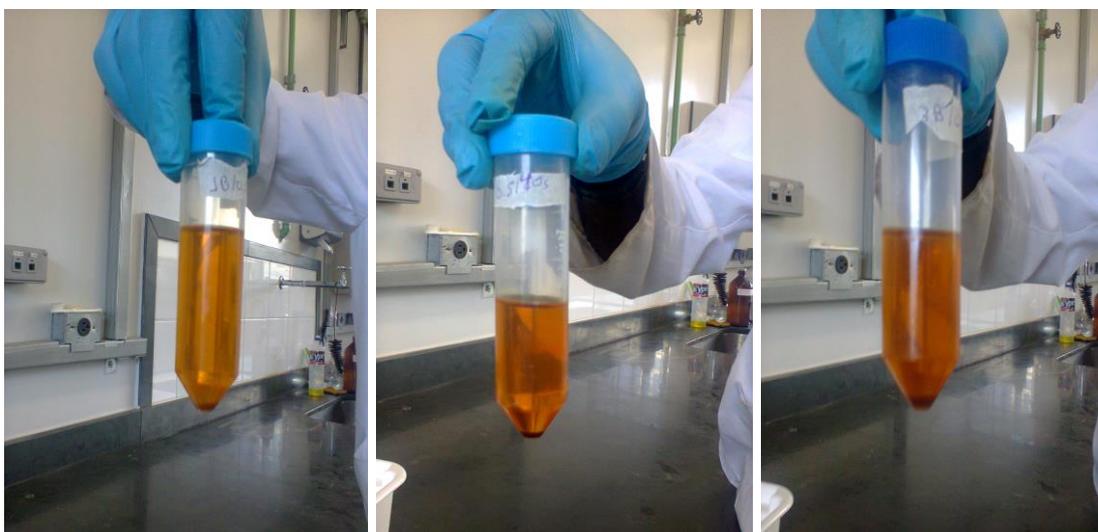
a)

b)

c)

Figura 53 - Amostras C 01 (a), C 02 (b) e C 03 (c).

Anexo II – Fotos das amostras M 01 a M 15 após a reação de transesterificação utilizando aquecimento com micro-ondas



a)

b)

c)

Figura 54 - Amostras M 01 (a), M 02 (b) e M 03.

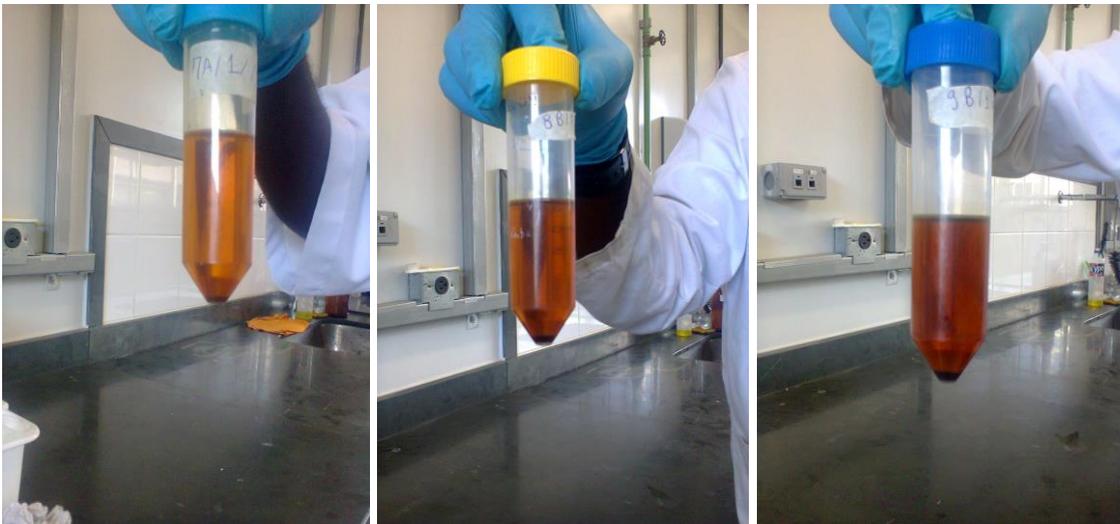


d)

e)

f)

Figura 55 - Amostras M 04 (d), M 05 (e) e M 06 (f).

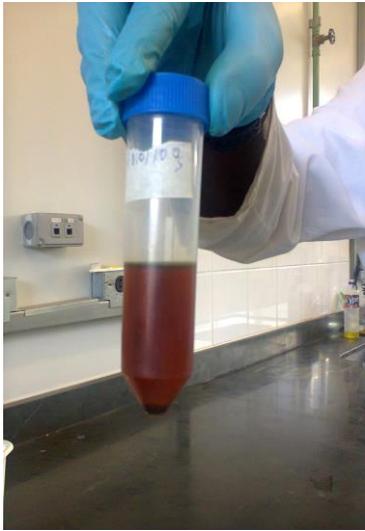


g)

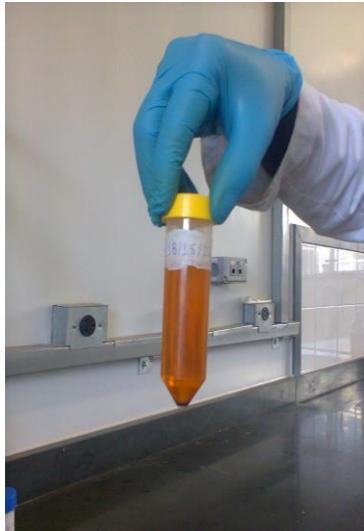
h)

i)

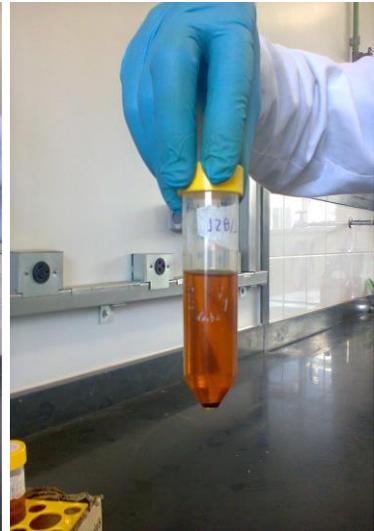
Figura 56- Amostras M 07 (g), M 08 (h) e M 09 (i).



j)



k)

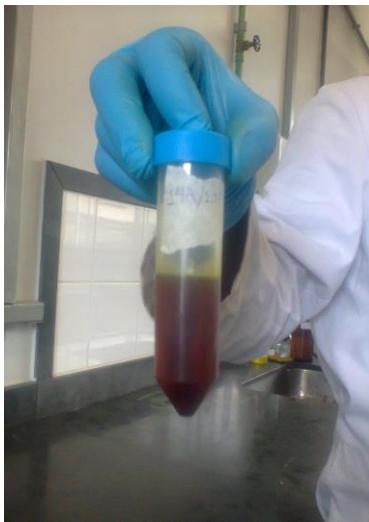


l)

Figura 57- Amostras M 10 (j), M 11 (k) e M 12 (l).



m)



n)



o)

Figura 58 - Amostras M 13 (m), M 14 (n) e M 15 (o).

Anexo III – Médias e desvios padrões das amostras

Tabela 19: Médias e desvios padrões dos ensaios físico-químicos do óleo da polpa de macaúba.

Parâmetro físico-químico	A ₁	A ₂	A ₃	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,16	3,82	4,12	4,03	0,18	4,03 ± 0,18
Índice de acidez (% ac. Oleico)	2,07	1,92	2,07	2,02	0,08	2,02 ± 0,08
Teor de umidade (%)	0,32	0,22	0,28	0,27	0,05	0,27 ± 0,05
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	39,65	41,12	39,35	40,04	0,95	40,04 ± 0,95

A_x – Amostra

Tabela 20: Médias e desvios padrões das potências experimentais do equipamento de micro-ondas.

Grau da potência (%)	A _A	A _B	A _C	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
P 01	69,78	69,78	69,78	69,78	00,00	69,78 ± 00,00
P 02	104,66	104,66	104,66	104,66	00,00	104,66 ± 00,00
P 03	174,44	174,44	174,44	174,44	00,00	174,44 ± 00,00
P 04	209,33	209,33	209,33	209,33	00,00	209,33 ± 00,00
P 05	209,33	261,66	261,66	244,22	30,21	244,22 ± 30,21
P 06	261,66	314,00	261,66	279,11	30,21	279,11 ± 30,21
P 07	348,89	348,89	348,89	348,89	00,00	348,89 ± 00,00
P 08	401,22	401,22	348,89	383,78	30,21	383,78 ± 30,21
P 09	436,11	471,00	453,55	453,55	17,44	453,55 ± 17,44
P 10	505,89	488,45	471,00	488,45	17,44	488,45 ± 17,44

A_x - Amostra

Tabela 21: Médias e desvios padrões das viscosidades cinemáticas (mm²/s) a 40°C após a reação de transesterificação utilizando o aquecimento convencional.

Amostra	E ₁	E ₂	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
C 01	21,72	23,18	22,45	1,03	22,45 ± 1,03
C 02	5,67	5,97	5,82	0,21	5,82 ± 0,21
C 03	5,05	5,27	5,16	0,16	5,16 ± 0,16

C - Aquecimento convencional

E_x - Ensaio

Tabela 22: Médias e desvios padrões dos teores de ésteres etílicos (%) utilizando aquecimento convencional.

Amostra	E ₁	E ₂	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
C 01	14,32	12,18	13,20	1,51	13,20 ± 1,51
C 02	85,21	82,42	83,80	1,97	83,80 ± 1,97
C 03	91,29	89,08	90,18	1,56	90,18 ± 1,56

C - Aquecimento convencional

E_x – Ensaio

Tabela 23: Médias e desvios padrões das viscosidades cinemáticas (mm²/s) a 40°C após reação de transesterificação utilizando aquecimento por irradiação com micro-ondas.

Amostra	E ₁	E ₂	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
M 01	25,36	24,29	24,82	0,76	24,82 ± 0,76
M 02	14,76	15,46	15,10	0,49	15,10 ± 0,49
M 03	8,40	7,85	8,11	0,39	8,11 ± 0,39
M 04	6,80	6,54	6,67	0,18	6,67 ± 0,18
M 05	13,20	14,33	13,75	0,80	13,75 ± 0,80
M 06	12,63	12,77	12,70	0,01	12,70 ± 0,01
M 07	5,85	5,28	5,56	0,40	5,56 ± 0,40
M 08	4,69	4,39	4,54	0,21	4,54 ± 0,21
M 09	4,62	4,94	4,78	0,23	4,78 ± 0,23
M 10	7,83	8,80	8,31	0,69	8,31 ± 0,69
M 11	5,39	5,63	5,51	0,17	5,51 ± 0,17
M 12	5,72	5,90	5,81	0,13	5,81 ± 0,13
M 13	7,00	6,92	6,96	0,06	6,96 ± 0,06
M 14	9,57	8,46	9,00	0,78	9,00 ± 0,78
M 15	15,84	15,96	15,90	0,08	15,90 ± 0,08

M - Aquecimento por irradiação com micro-ondas

E_x – Ensaio

Tabela 24: Médias e desvios padrões dos teores de ésteres etílicos (%) utilizando aquecimento por irradiação com micro-ondas.

Amostra	E ₁	E ₂	Média	Desvio padrão (±)	Média ± desvio padrão
M 01	9,55	10,76	10,15	0,86	10,15 ± 0,86
M 02	31,04	28,71	29,88	1,65	29,88 ± 1,65
M 03	62,87	67,07	64,97	2,97	64,97 ± 2,97
M 04	75,16	77,34	76,25	1,54	76,25 ± 1,54
M 05	36,89	32,55	34,72	3,07	34,72 ± 3,07
M 06	39,33	38,69	39,01	0,31	39,01 ± 0,31
M 07	83,55	88,97	86,26	3,83	86,26 ± 3,83
M 08	94,97	98,25	96,61	2,32	96,61 ± 2,32
M 09	95,77	92,37	94,07	2,40	94,07 ± 2,40
M 10	66,98	60,12	63,55	4,85	63,55 ± 4,85
M 11	87,93	85,55	86,74	1,68	86,74 ± 1,68
M 12	84,72	83,06	83,89	1,17	83,89 ± 1,17
M 13	73,51	74,15	73,83	0,45	73,83 ± 0,45
M 14	55,23	62,49	58,86	5,13	58,86 ± 5,13
M 15	27,52	27,16	27,34	0,26	27,34 ± 0,26

M - Aquecimento por irradiação com micro-ondas

E_x – Ensaio