



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EVILÁCIO LUZ TEIXEIRA**

Produção de Biodiesel através da Hidroesterificação do Óleo de Andiroba  
(*Carapa guianensis*, Aubl.) via Catálise Heterogênea Ácida

BELÉM  
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EVILÁCIO LUZ TEIXEIRA**

Produção de Biodiesel através da Hidroesterificação do Óleo de Andiroba  
(*Carapa guianensis, Aubl.*) via Catálise Heterogênea Ácida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.  
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTAÇÃO:

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França

Profa. Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

BELÉM  
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EVILÁCIO LUZ TEIXEIRA**

Produção de Biodiesel através da Hidroesterificação do Óleo de Andiroba  
(*Carapa guianensis*, Aubl.) via Catálise Heterogênea Ácida

Banca Examinadora:

----- Orientador  
Prof. Luiz Ferreira de França,  
Dr. em Engenharia de Alimento/PPEQ/UFFPA

----- Orientadora  
Profa. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza  
Dra. em Engenharia Química/EQ/UFRJ

-----Membro  
Prof. Geraldo Narciso  
Dr. em Engenharia Química/ICEN/UFPA

----- Membro  
Prof. Nélio Machado Teixeira  
Dr. em Engenharia Química/PPEQ/UFFPA

-----Suplente  
Profa. Nadia Cristina Fernandes Correa  
Dr. em Engenharia de Alimentos/PPEQ/UFFPA

## AGRADECIMENTOS

A Deus, razão principal da minha existência, pela inspiração e superação diante de todas as dificuldades que surgiram.

A minha família que sempre acreditou em todos os projetos de vida iniciados, principalmente à minha mãe “**Antonia Maria Teixeira**” pelo seu imenso amor.

Ao Prof. Dr. Luiz Ferreira de França pela excelente orientação e pela oportunidade da iniciação científica que se configurou como um dos fundamentos para esta dissertação e também à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádia Cristina Fernandes Corrêa pela paciência durante as atividades no LAOS.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pela disponibilidade em co-orientar esta dissertação.

Ao Prof. Dr. Donato Aranda por ceder o Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) EQ/UFRJ, para que os experimentos reacionais fossem possíveis.

As pessoas que fazem do GREENTEC um ambiente agradável pra se trabalhar, não deixaria de mencionar a Jussara, Chaline, Reinaldo, Carla, Francisco.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues pelo apoio na realização das análises cromatográficas da matéria-prima usada nesta dissertação.

Ao Prof. Dr. Ing Nélio Teixeira Machado pelo exemplo de vida e pelas orientações profissionais.

Ao Anderson Mathias Pereira pela amizade e pelo apoio durante minha estadia no LAOS.

Aos colegas do LAOS, João Fernando, Leyliane, Jorge, Wagner, Camila, Marília, Patrícia, Jaqueline e tantos outros que talvez não mencione os nomes, mas fizeram dos momentos difíceis novas oportunidades.

Ao meu amigo doutorando Carlos Augusto Ferreira da Rocha Jr. pela parceria e o apoio durante o mestrado.

Ao Engenheiro Químico Felipe Picanço pela compreensão em todas as vezes que tive que me ausentar do ambiente de trabalho em função desta dissertação. Muito obrigado.

A bibliotecária Maria Ivone Costa pelo profissionalismo e pela gentileza em padronizar todo o texto.

Ao Sr. Ribamar, secretário do PPEQ, pela preocupação em sempre nos atender de forma bastante profissional.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Pará - FAPESPA - pelo apoio financeiro.

A Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia – CBMM - pelo catalisador de Nióbio utilizado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química ITEC/UFPA por todos os conhecimentos repassados.

E a todos que mesmo estando longe e independente das circunstâncias sempre acreditaram que tudo seria possível.

*“Bem aventurado, o homem que encontra a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa do que a prata, e dá mais lucro do que o ouro. Mais preciosa é do que os rubis; tudo o que podes desejar não se compara a ela.”*

*Prov. 3 v.13-14*

## RESUMO

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) se constitui como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, pois permite o uso de matérias-primas de qualquer teor de água e de ácidos graxos. O biodiesel foi gerado a partir da esterificação do óleo de andiroba com alto teor de ácidos graxos sendo utilizado o óxido de nióbio em pó da CBMM (HY-340) como catalisador. Para execução dos experimentos foi utilizado um reator autoclave (batelada). A reação de hidrólise foi conduzida na temperatura de 300°C, ~1200psi e razão molar água/óleo de 20. Nas reações de esterificação foram observados os efeitos da razão molar metanol/ácido graxo (1,2; 2,1 e 3,0), da temperatura (150, 175 e 200°C) e da concentração de catalisador (0, 10 e 20% m/m) tendo como resposta a conversão e a taxa inicial da reação. Os dados foram conduzidos segundo um planejamento experimental (fatorial com 2<sup>3</sup> e adição de 3 pontos centrais) analisado pelo programa Statistica. A conversão das reações de esterificação foi monitorada a partir de medidas titulométricas de acidez das alíquotas, retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min. Nos experimentos de esterificação a maior conversão obtida foi 96,1% com temperatura de 200°C, 20% m/m de catalisador e razão molar metanol/ácido igual a 3,0.

Eliminando o catalisador e considerando os mesmos níveis para as outras duas variáveis analisadas (temperatura e razão molar), foi obtida uma conversão de 95,3%, porém foi observada uma taxa de conversão menor tendo-se um aumento de 35 minutos no tempo de reação comparando com a reação catalisada.

## ABSTRACT

The process of hidroesterification (hydrolysis followed by esterification) is constituted as an alternative to the conventional process for producing biodiesel, because it allows the use of raw materials of any content of fatty acids and moisture. Biodiesel is derived from the esterification of Andiroba oil with high content of fatty acids being used niobium oxide powder (HY-340) from Brazilian Company of Metallurgy and Mining - CBMM – as a catalyst. For the execution of experiments was used an autoclave reactor (batch). The hydrolysis reaction was conducted at 300°C, 1200 psi and molar ratio water/oil equal 20. In the esterification reactions were observed the effects of molar ratio methanol/fatty acid (1,2; 2,1 an 3,0), temperature (150, 175 and 200°C) and the concentration of catalyst (0, 10 and 20%) on conversion and initial rate of reaction. The data were conducted according to experimental design (factorial with 2<sup>3</sup> and adding 3 plants points) analyzed by the program Statistica. The conversion of esterification reaction was monitored from measurements of titrimetric acidity of aliquots removed at times of 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 and 60 minutes. In the experiments of esterification the highest conversion obtained was 96.1% with temperature of 200 ° C, 20% m / m of catalyst and molar ratio methanol / acid equal to 3.0.

Eliminating the catalyst and recital the same levels for the other two analyzed variables (temperature and molar ratio), was obtained a conversion of 95.3%, however was observed a conversion rate child, taking-if an increase of 35 minutes in the time of compared with the reaction catalyzed reaction.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Matriz de planejamento fatorial $2^3$	59
Tabela 5.1	Características físico-químicas da andiroba	64
Tabela 5.2	Perfil cromatográfico do óleo de andiroba usado	65
Tabela 5.3	Resultados dos experimentos de esterificação	66
Tabela 5.4	Coeficientes estimados pelo modelo de regressão linear	69
Tabela 5.5	Características do biodiesel produzido	75
Tabela 5.6	Resultados das análises cromatográficas da amostra com catalisador	77
Tabela 5.7	Resultados das análises cromatográficas da amostra sem catalisador	77
Tabela 5.8	Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos com catalisador	78
Tabela 5.9	Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos sem catalisador	79

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 3.1	Previsão da produção de Petróleo	20
Gráfico 3.2	Redução de gases poluentes com uso do biodiesel	24
Gráfico 3.3	Impactos do uso de biodiesel e suas misturas	25
Gráfico 3.4	Consumo obrigatório de biodiesel	26
Gráfico 5.1	Conversão x tempo de reação sem catalisador	66
Gráfico 5.2	Conversão x tempo de reação com 20% de catalisador	67
Gráfico 5.3	Conversão x tempo de reação com 10% de catalisador	68
Gráfico 5.4	Efeitos de interação linear para conversão em 60 min	70
Gráfico 5.5	Superfície de resposta para a conversão em função de RM e CA, mantendo-se TE no ponto central	71
Gráfico 5.6	Superfície de resposta para a conversão em função de TE e RM, mantendo-se CA no ponto central	72
Gráfico 5.7	Superfície de resposta para a conversão em função de TE e CA, mantendo-se RM no ponto central	72
Gráfico 5.8	Ajuste do modelo cinético	74
Gráfico 5.9	Oxidação da amostra com catalisador	75
Gráfico 5.10	Oxidação da amostra sem catalisador	76

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Marco Regulatório do Biodiesel na Matriz energética Brasileira	22
Figura 3.2	Sapopemas de <i>Carapa guianensis</i> , Aublet	27
Figura 3.3	Indivíduo de <i>Carapa guianensis</i> Aublet	28
Figura 3.4	Frutos de <i>Carapa guianensis</i> Aublet	28
Figura 3.5	Detalhe de uma valva do fruto de Andiroba	29
Figura 3.6	Detalhe das sementes de Andiroba	29
Figura 3.7	Mecanismo geral da hidrólise	32
Figura 3.8	Mecanismo detalhado da hidrólise ácida	32
Figura 3.9	Mecanismo detalhado da hidrólise básica	32
Figura 3.10	Craqueamento de um Triglicerídeo	34
Figura 3.11	Mecanismo global da reação de Transesterificação	35
Figura 3.12	Reação de hidrólise e de esterificação	35
Figura 3.13	Reação global de esterificação	36
Figura 3.14	Mecanismo detalhado da esterificação ácida	37
Figura 3.15	Reação de saponificação com KOH e NaOH	42
Figura 3.16	Conversão de ácidos graxos livres	43
Figura 3.17	Difusão de uma molécula de A no interior do poro	46
Figura 3.18	Comparação da reação catalisada e não catalisada	47
Figura 4.1	Reator PARR modelo 4842	58
Figura 4.2	Catalisador Óxido de nióbio em pellet	59
Figura 5.1:	Cromatograma do teor de Mono, Di e Triglicerídeos na reação catalisada	76
Figura 5.2:	Cromatograma do teor de Mono, Di e Triglicerídeos da reação não catalisada	77

Figura 5.3: Cromatograma dos ésteres metílicos com catalisador	78
Figura 5.4: Cromatograma dos ésteres metílicos sem catalisador	79
Quadro 3.1 Comparação Hidroesterificação x Transesterificação	39

---

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
3.1	HISTÓRICO	19
3.2	BIODIESEL	21
3.2.1	<b>Aspectos históricos</b>	21
3.2.2	<b>Biodiesel no Brasil</b>	21
3.2.2.1	Aspectos Sociais	22
3.2.2.2	Aspectos Ambientais	23
3.2.2.3	Panorama da produção de Biodiesel	25
3.3	MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	26
3.3.1	<b>Óleos Vegetais</b>	26
3.3.2	<b>Andiroba (<i>Carapa guianensis</i>, Aublet.)</b>	27
3.4	HIDRÓLISE	30
3.4.1	<b>Hidrólise de ésteres</b>	31
3.4.2	<b>Hidrólise ácida</b>	31
3.5	TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	33
3.5.1	<b>Microemulsão</b>	33
3.5.2	<b>Craqueamento Térmico</b>	33
3.5.3	<b>Transesterificação</b>	34
3.5.4	<b>Esterificação</b>	35
3.6	VARIÁVEIS DO PROCESSO	37
3.7	HIDROESTERIFICAÇÃO	38
3.8	CONFRONTO ENTRE HIDROESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO	39
3.9	CATÁLISE	41
3.9.1	<b>Catálise homogênea</b>	41
3.9.2	<b>Catálise heterogênea</b>	45
3.9.3	<b>Catalisador de Nióbio</b>	50
3.9.4	<b>Planejamento de experimentos</b>	52

<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	55
4.1	MATÉRIA-PRIMA	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	55
4.3	DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE SÓLIDOS GRAXOS	56
4.4	CÁLCULO DA MASSA MOLAR MÉDIA DOS ÁCIDOS GRAXOS	57
4.5	HIDRÓLISE QUÍMICA	57
4.6	EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO	59
4.6.1	Cálculo da conversão em ésteres metílicos	60
4.7	ANÁLISE DO BIODIESEL	61
4.7.1	<b>Massa específica</b>	61
4.7.2	<b>Viscosidade cinemática</b>	61
4.7.3	<b>Estabilidade à oxidação</b>	61
4.7.4	<b>Teor de água</b>	61
4.7.5	<b>Resíduo de carbono</b>	61
4.7.6	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio</b>	62
4.7.7	<b>Ácidos graxos livres</b>	62
4.7.8	<b>Determinação de Glicerina Livre e Total</b>	62
4.7.9	<b>Determinação de Mono, Di e Triglicerídeo</b>	62
4.7.10	<b>Determinação do Teor de Éster</b>	63
4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	64
5.1	CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA	64
5.2	PERFIL CROMATOGRÁFICO DO ÓLEO DE ANDIROBA	64
5.3	RESULTADOS DA ESTERIFICAÇÃO	65
5.4	ANÁLISE DOS FATORES	68
5.4.1	<b>Efeitos estimados</b>	69
5.4.2	<b>Superfícies de respostas</b>	71
5.5	MODELAGEM CINÉTICA	73
5.6	QUALIDADE DO BIODIESEL PRODUZIDO	75
5.6.1	<b>Estabilidade à oxidação</b>	75
5.6.2	<b>Contaminantes glicerídicos</b>	76
5.6.3	<b>Teor de ésteres</b>	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	80
	<b>REFERÊNCIAS</b>	81

## 1 INTRODUÇÃO

A questão ambiental ao ser inserida no planejamento do sistema energético, não é mais vista como mera restrição ao uso de combustíveis fósseis. Ela é agora uma variável de decisão que aponta oportunidades, tanto para o uso mais intenso de fontes alternativas quanto para o uso eficiente de energia.

A potencialidade brasileira quanto à produção de óleos vegetais é garantida pela diversidade de culturas que podem ser produzidas no país. A palma e a soja se destacam no norte e também na região nordeste, que abrange além destas, as culturas de mamona, algodão e babaçu. O sudeste brasileiro se mostra capacitado para o cultivo de soja, mamona, algodão e girassol. A região sul inclui, além de soja, girassol, algodão e o cultivo de canola. Já no centro-oeste, além das culturas promissoras de soja e algodão, também estão inclusas a produção de óleos de mamona e girassol (GONÇALVES, 2007).

Entre os anos de 2005 a 2007 estabeleceu-se como meta a adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral. De 2008 a 2012, estes 2% tornar-se-iam obrigatórios, gerando a necessidade de aproximadamente 1 bilhão de litros por ano. Porém, no dia 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. (Pinto et al., 2005). A adição de 5% de biodiesel ao diesel prevista em 2013 foi antecipada para 01 de Janeiro de 2010. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a mistura B5 pode ajudar a reduzir em 3% às emissões de CO<sub>2</sub> da queima do combustível no Brasil. A entidade também afirma que será possível uma economia de US\$ 1,4 bilhão devido à queda das importações de diesel. A ação antecipa em três anos a meta do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e, para a União Brasileira do Biodiesel (Ubraio), o Brasil é capaz de aumentar em 1% a mistura todo o ano. A expectativa é atingir até 20% do biocombustível nas regiões metropolitanas até 2015.

Segundo Meher *et al.* (2006a), “biodiesel é um éster mono-álquil de cadeia longa de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal, utilizado em motores de ignição por compressão”. Pode ser obtido por diferentes processos, por exemplo, a transesterificação. A reação pode ocorrer na presença ou não de um catalisador, seja ele homogêneo ou heterogêneo.

Segundo Ma e Hanna (1999) e Van Gerpen (2005) o processo atual mais utilizado para a produção de biodiesel, a transesterificação de triglicerídeos com álcool de baixo peso molecular via catálise homogênea básica, apresenta algumas vantagens, como o baixo custo da etapa de reação, as condições reacionais brandas e a simplicidade dos equipamentos. Uma série de inconvenientes acompanha tal tecnologia, como a necessidade de especificação da matéria-prima, possibilidade de saponificação e dificuldades na separação pós-reação, sendo, portanto necessário o desenvolvimento de processos alternativos que contornem estes problemas.

A produção de biodiesel por catálise heterogênea, devido o catalisador ser sólido, apresenta algumas vantagens, tais como: separação do catalisador e purificação do biodiesel mais fácil, permitindo a obtenção de glicerol com alta pureza (livre de sais) e eliminação da etapa de neutralização do catalisador. O catalisador pode ser facilmente reutilizado e não há necessidade de substituí-lo em curto prazo. No entanto, a cinética da reação é mais lenta comparada aos processos que empregam catálise homogênea (DI SERIO *et al.*, 2007; DI SERIO *et al.*, 2008). Sendo assim, há necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos para a produção de biodiesel.

A esterificação é uma rota potencial para produção de biodiesel, sendo indicada quando o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima é alto, ou mesmo para aproveitamento de resíduos de ácidos graxos (LOTERO *et al.*, 2005; MA e HANNA, 1999. DI SERIO *et al.*, 2008). A reação também pode ser utilizada para produzir biodiesel a partir de óleos vegetais, exigindo apenas uma etapa anterior de hidrólise dos triglicerídeos. Apresenta taxas de reação superiores à transesterificação e, por usar catalisadores ácidos, não há a ocorrência de saponificação (MBARAKA *et al.*, 2003). Por outro lado, tal rota ainda é bem menos explorada na literatura do que a transesterificação, necessitando de desenvolvimento do processo, especialmente com a utilização



de catalisadores sólidos, sendo promissor o uso de óxido de nióbio e superácidos à base de óxidos de titânio e zircônia (MBARAKA *et al.*, 2003; ROCHA *et al.*, 2007).

No Pará há uma grande diversidade de oleaginosas nativas com potencial para a produção de biodiesel, entre as quais está a Andiroba (*Carapa guianensis*), que é o fruto de uma árvore produtora de madeira muito utilizada em fabricação de móveis. Os frutos produzidos anualmente, com mais de 40 % de óleo podem ser aproveitados como matéria prima oleaginosa. Este óleo já é usado na indústria de cosmético e como produto medicinal. Além destas utilizações restritas, o óleo de andiroba pode ser utilizado para a produção de biodiesel condicionando a participação de agricultores na disponibilização do óleo, o que consolida um dos objetivos da política nacional de produção de biodiesel, ou seja, a inserção social.

Este trabalho é parte integrante do projeto "Investigação do Potencial de Oleaginosas da Amazônia como Matéria Prima para a Produção de Biodiesel", financiado pela FAPESPA/PA (Processo nº: 1.190/2008), através do Edital/Chamada nº: 017/2008 – Apoio a Grupos de Pesquisa Vinculados a Programas de Pós-Graduação de Instituições Localizadas no Estado do Pará.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Investigar a viabilidade técnica da produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) com metanol usando catálise heterogênea ácida.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o comportamento da reação de esterificação com a razão molar álcool/ácido graxo, temperatura e quantidade de catalisador;
- Sugerir um modelo cinético para a reação de esterificação;
- Avaliar a qualidade do biodiesel de andiroba produzido por hidroesterificação.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 HISTÓRICO**

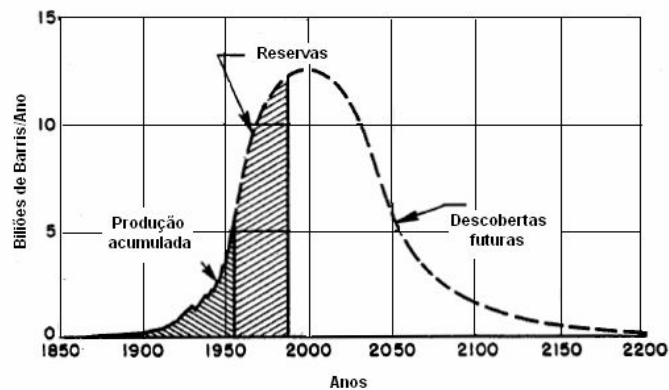
A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia (FERRARI et al, 2005).

Dessa forma o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente, em virtude do uso desmedido de combustíveis fósseis.

No ano de 1893, Rudolf Diesel, em Augsburg na Alemanha, criou o primeiro modelo do motor de combustão interna por compressão, que funcionou de forma eficiente, no qual era utilizado óleo de amendoim como combustível. A dedicação da indústria do petróleo ao processo de otimização deste motor resultou na criação de um derivado específico, o óleo Diesel, até então não existente, que permitiu o aumento de eficiência do motor de combustão interna por compressão e dificultou a utilização dos óleos vegetais, devido principalmente aos depósitos de carbono e resíduos gordurosos, aumentando cada vez mais o consumo e, conseqüentemente, a dependência petrolífera (LUCENA, 2004). O diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, etc. Esses hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 40 átomos de carbono (SILVA, 1998).

Em 1956, King Hubbert estudou a evolução da produção de petróleo ao longo dos anos. Pela sua análise, as reservas de petróleo iriam aumentar até cerca do ano 2000 e diminuir a partir desta data, como se verifica no Gráfico 3.1.

**Gráfico 3.1:** Previsão de produção de petróleo



Embora esse prognóstico tenha sido coerente por algumas décadas, o que se percebe atualmente são descobertas de reservas petrolíferas e investimentos nesse tipo de exploração. Entretanto, mesmo com essa tendência, a procura de fontes energéticas renováveis alternativas aos combustíveis fósseis tem sido também impulsionada pelo impacto ambiental causado pela utilização destes últimos. Embora nos últimos anos os governos das principais potências mundiais tenham procurado diminuir essas emissões, tal medida não é ainda suficiente para impedir as conseqüências do aumento da concentração de CO<sub>2</sub>, nomeadamente ao nível do efeito de estufa, responsável pelo aquecimento global.

Em 1997, em ação coletiva mundial, muitos países foram signatários do Protocolo de Kyoto, se comprometendo com a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, tendo os países mais industrializados se comprometido com metas. O Brasil, apesar de não estar entre os países com metas referentes ao protocolo, buscou repensar políticas que permitissem colaborar com os objetivos mundiais.

Entre as medidas adotadas, o Brasil buscou aprofundar o uso de energias limpas e renováveis. O país detém uma posição de vanguarda na tecnologia e produção do etanol e apresenta vocação natural para agronegócios. Além disso, vem pesquisando a substituição do diesel por biodiesel.

## 3.2 BIODIESEL

### 3.2.1 Aspectos Históricos

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. O motor com maior eficiência termodinâmica concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com óleo vegetal.

A primeira experiência comercial realizada com o biodiesel na Europa ocorreu poucos anos antes da Segunda Guerra Mundial, gerando a primeira patente a combustíveis obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais (óleo de palma), pelo cientista belga G. Chavanne em 1937. No ano seguinte, destaca-se o primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais (ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina BEL). De 1939 a 1945 foram registrados inúmeros usos comerciais na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (BENEDETTI *et al.*,2005).

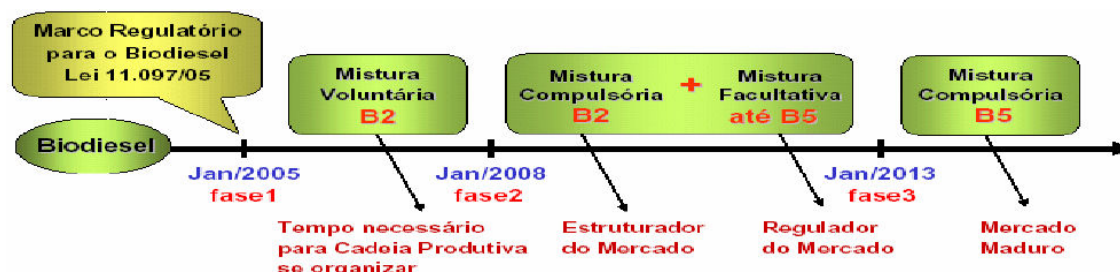
Alguns países europeus e os EUA garantem incentivos fiscais aos produtores de biodiesel para permitir que tal biocombustível atue no mercado de forma competitiva. Dentre eles destaca-se a Alemanha, que possuía uma política de isenção de impostos. No entanto, a partir de agosto 2006, entrou em vigor uma nova legislação tributária, eliminando a isenção concedida aos combustíveis alternativos e aumentando o preço do biodiesel em nove centavos de euro, com aumento anual de seis centavos a partir de 2008, com previsão de equiparação com o preço do diesel em 2012.

### 3.2.2 Biodiesel no Brasil

Em 24 de novembro de 2004 foi instituída a obrigatoriedade de autorização pela ANP para a produção de biodiesel através da publicação das resoluções 41 e 42, estabelecendo a especificação para a comercialização de biodiesel que seria adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume (B2) (BIODIESEL, 2005). O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira no dia 14 de janeiro de 2005, quando foi publicado no DOU a lei 11.097, que no Art. 2º fixou em dois por cento em volume o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, a partir de janeiro de 2008. A Figura 3.1 mostra o Marco Regulatório estabelecido por esta legislação. A primeira usina

e posto revendedor de biodiesel do Brasil foram inaugurados em 24 de março de 2005, em Belo Horizonte (MG).

**Figura 3.1:** Marco Regulatório para inserção do biodiesel na matriz energética brasileira (adaptado de BENEDETTI *et al.*, 2005)



No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BXX na qual B significa Biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de biodiesel (B100), derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de óleo mineral. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP.

A lei prevê a possibilidade de antecipação dos prazos estabelecidos, a ser determinada por resolução do Conselho Nacional de Política Energética.

Para ser autorizada uma antecipação dos prazos pelo CNPE faz-se necessário que o segmento de Biodiesel e as demais áreas correlacionadas a ele atendam os seguintes critérios: a) a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel; b) a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas; c) a redução das desigualdades regionais; d) o desempenho dos motores com a utilização do combustível; e) as políticas industriais e de inovação tecnológica.

### 3.2.2.1 Aspectos Sociais

Com o objetivo de assegurar a efetiva participação de pequenos produtores no programa, o governo lançou o Selo Combustível Social por meio da Instrução Normativa nº. 02, de 30 de setembro de 2005, que dispõe sobre

os critérios e os procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao Selo Combustível Social.

Segundo Ribeiro (2005), a implantação do projeto nacional para produção de biodiesel (B5) para abastecer a matriz energética nacional poderá gerar em torno de 260 mil empregos diretos na cadeia produtiva, tanto no setor agrário como no setor industrial, gerando postos de trabalho que promoverão distribuição de renda e influência direta na economia regional. Devido à escassez de empregos no interior do país, o que gerou condições adversas para algumas famílias, os grandes centros passaram a observar ao longo de muitos anos um fluxo migratório crescente vindo do interior. Espera-se que com a implantação do programa biodiesel a fixação do homem no campo seja promovida (LUCENA, 2004).

#### 3.2.2.2 Aspectos ambientais

O biodiesel, quando derivado de oleaginosas pode reduzir o efeito estufa a partir da diminuição da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera. Por exemplo, o biodiesel etílico pode apresentar 100% de CO<sub>2</sub> reabsorvido ou 78% de reabsorção de CO<sub>2</sub> por biodiesel metílico, sendo estas taxas de absorção relacionadas à fase de crescimento das oleaginosas (PACHECO, 2003). Essa emissão de CO<sub>2</sub> também é reduzida quando em mistura de várias proporções entre biodiesel/diesel, como B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel) que reduz 7%, 9% para B20 (cuja redução de material particulado e fuligem podem chegar até 68% e de 36% na emissão de hidrocarbonetos) (DABDOUB, 2003).

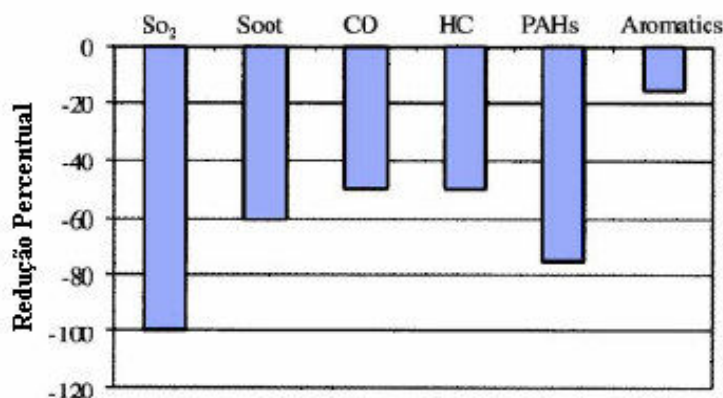
Segundo Vecchio (2005), a utilização de biodiesel reduziria os gastos de petróleo destinados à produção de diesel e da dependência do diesel importado. Logo, a substituição do diesel garante o acesso ao mercado de créditos de carbono via MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) previsto no Protocolo de Kyoto, além de substituir um combustível fóssil por outro renovável. O protocolo consiste, basicamente, em financiar empreendimentos que contribuam para a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, tais como o CO<sub>2</sub>. Do ponto de vista do país, abre-se uma nova fonte de financiamento para o seu desenvolvimento, permitindo que este utilize recursos também em outras áreas prioritárias, como a educação, saúde, infra-estrutura

etc., além de melhorar a imagem do país no exterior à medida que os projetos são beneficiados pelo protocolo.

Nos ambientes aquáticos, cerca de 90% do biocombustível de óleos e gorduras residuais é degradável em 28 dias, enquanto o diesel de petróleo só se degrada ao redor de 40 % no mesmo período (Portal University of Idaho, 1996). Além de maior ponto de fulgor, conferindo maior segurança no transporte e manuseio, produz menos fumaça, têm alto número de cetano (em torno de 18 % maior que do diesel, pois os ésteres provenientes de óleos vegetais têm em média 10 a 11 % de oxigênio por peso, o que favorece uma maior combustão), são renováveis e não tóxicos.

A redução nos gases de enxofre (causadores da chuva ácida) é de 17 % para B5, 25 % para o B20 e 100 % para o B100 (DABDOUB, 2003). De modo geral, o biodiesel reduz consideravelmente as emissões de hidrocarbonetos não convertidos, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarbonetos aromáticos nitrados e policíclicos e material particulado. Essa redução aumenta com o aumento da proporção de biodiesel no combustível fóssil e pode ser verificada pelo Gráfico 3.2.

**Gráfico 3.2:** Redução de gases poluentes do biodiesel em relação ao diesel(%)

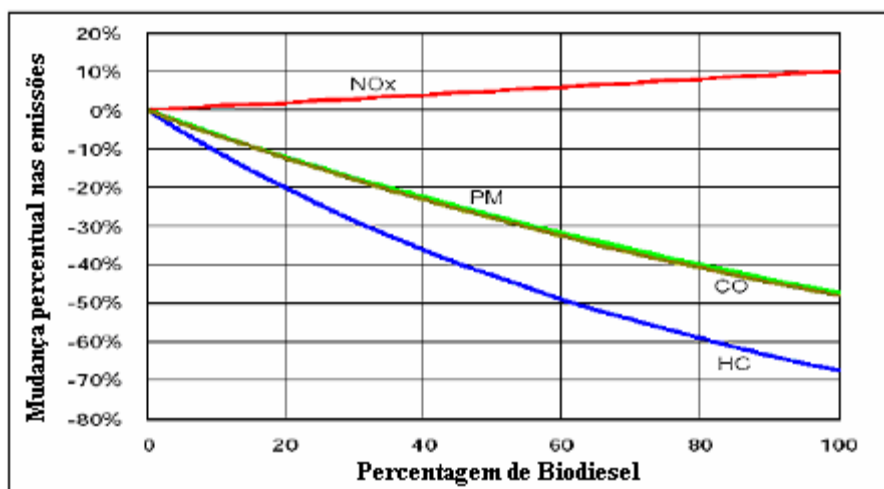


Fonte: Barnwal & Sharma, 2005

A desvantagem é que o biodiesel puro apresenta alta agressividade contra borrachas nitrílicas, que pode fazer parte de alguns componentes de carros mais antigos. (Ma & Hanna, 1999), pois o biodiesel aumenta as emissões de NOx, mesmo quando usado em misturas com diesel (Gráfico 3.3). Além disso, persiste a problemática sob condições à frio (VIEIRA, 2005).



**Gráfico 3.3:** Impactos do uso de biodiesel e suas misturas com diesel sobre o aumento as emissões de NO<sub>x</sub> em motores de veículos pesados



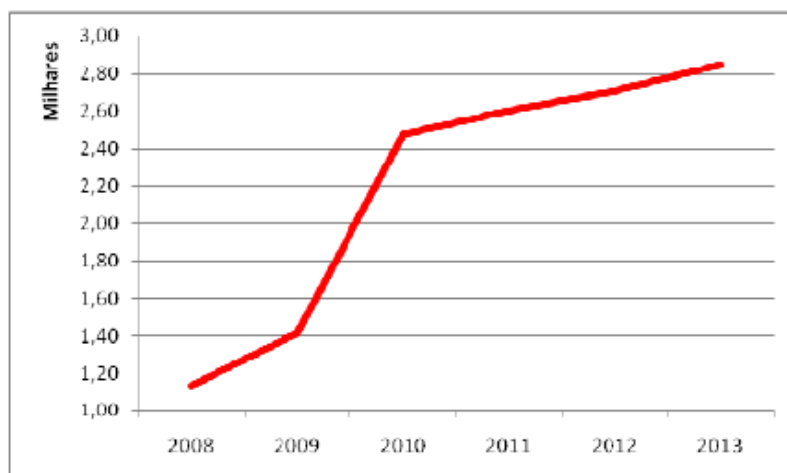
HC-hidrocarbonetos; CO-monóxido de carbono; PM-particulados; NO<sub>x</sub>-óxidos de nitrogênio  
Fonte: Tyson, 2004

### 3.2.2.3 Panorama da produção de Biodiesel

As projeções mundiais previstas para 2020 pela IEA – International Energy Agency – assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel.

No Brasil, considerando a entrada do B5 no início de 2010, se esse percentual de mistura se mantiver até 2013, o que é pouco provável, porque os percentuais de mistura têm se antecipado aos prazos previstos na Lei, a redução na importação de diesel será ainda mais expressiva. Com o B5, o Programa demandará entre 2,2 a 2,4 bilhões de litros em 2010. Aplicando-se os referidos percentuais são obtidos os consumos apresentados no Gráfico 3.4 para 2013. A previsão é de 2,8 bilhões de litros até 2013.

**Gráfico 3.4:** Consumo obrigatório de biodiesel (bilhões de litros)



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE, ( 2008/2017)

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, introduziu, a partir de 2005, o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e a produção regulamentada pela Lei nº. 11097, de 13 de janeiro de 2005.

### 3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O Brasil é um país que por sua extensa área geográfica e clima tropical e subtropical, favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Destacam-se, dentre as principais matérias-primas com potencial para produção de biodiesel, as oleaginosas, como o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja. São também consideradas matérias-primas para biocombustíveis os óleos de descarte, gorduras animais e óleos já utilizados em frituras de alimentos.

#### 3.3.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são formados por moléculas de triacilgliceróis. Dessa forma, podem constituir matéria prima para a produção de biodiesel os óleos de amendoim, dendê, coco, algodão, babaçu, girassol, mamona, colza, maracujá, abacate, etc. (AMBIENTE BRASIL, 2006). Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais.

Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas na produtividade por hectare e na percentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão. A produtividade obtida também está diretamente associada às condições de clima e do sol, às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento praticadas.

### **3.3.2 Andiroba (*Carapa guianensis*, Aublet.)**

A andiroba é uma espécie bastante plástica, adaptada a ocupar diferentes ambientes, o que lhe confere diferenças morfológicas, especialmente no lenho, que pode ser vermelho ou branco, e na coloração e viscosidade do óleo. Nos indivíduos que ocorrem em terra firme, o óleo é mais escuro e de rápido escoamento, e naqueles da várzea o óleo é mais claro e viscoso (LEITE, 1997).

A árvore de andiroba apresenta raízes tubulares ou sapopemas (Figura 3.2), superfície plana e folhas grandes (Figura 3.3) podendo chegar até 60 cm de comprimento com frutos podendo ter de 4 a 16 sementes (Figuras 3.4 e 3.5), as quais são mostradas na Figura 3.6 depois da secagem, necessária após conservado em água (PIO CORRÊA, 1931; PINTO, 1963; CARRUYO, 1972; MCHARGUE e HARTSHORN, 1983; LORENZI, 1992; SEBRAE-AC, 1998; RIBEIRO et al, 1999; SAMPAIO, 2000)

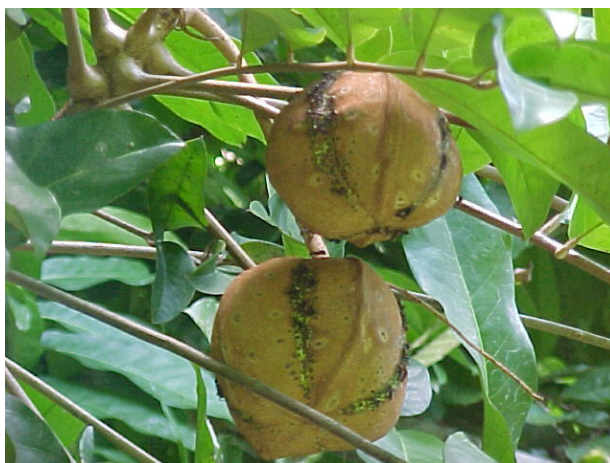
**Figura 3.2:** Sapopemas de *Carapa guianensis* Aublet.



**Figura 3.3:** Indivíduo de *Carapa guianensis* Aublet.



**Figura 3.4:** Frutos de *Carapa guianensis* Aublet.



**Figura 3.5:** Detalhe de uma valva do fruto de *Carapa guianensis* Aublet.



**Figura 3.6:** Detalhe das sementes de *Carapa guianensis* Aublet.



O método artesanal para extração do óleo de andiroba é utilizado por muitos produtores ribeirinhos que geralmente não dispõem de uma produção sistematizada desta oleaginosa, tampouco contam com recursos tecnológicos que facilitem o processo extrativo.

A prensagem mecânica sob alta pressão reduz o conteúdo de óleo na torta até 5%, o que dispensa a extração por solvente. O material acondicionado entra na prensa ou “expeller”, por meio de um eixo alimentador. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangular distanciadas, por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente. No centro do cesto gira uma rosca que movimenta o material para frente, comprimindo-a ao

mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone de saída e alcança uma ordem de grandeza de  $10^2 \text{ atm/cm}^2$  (MORETTO; FETT, 1998).

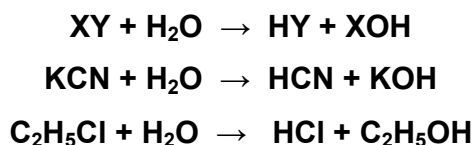
### 3.4 HIDRÓLISE

Sob condições favoráveis, os triacilgliceróis componentes das gorduras sofrem hidrólise, com formação de glicerol e ácidos graxos. A reação é reversível; na prática, a hidrólise é favorecida por uso excessivo de água, altas temperaturas, pressão e ação de enzimas lipolíticas ou catalisadores. (GUNSTONE & NORRIS, 1983; SWERN, 1964).

Durante o processo de hidrólise ocorre quebra dos triacilgliceróis e aumento dos ácidos graxos livres. Esse tipo de deterioração é característico de grãos oleaginosos, quando seu teor de água é mais alto que a umidade recomendada, e quando o período de armazenagem é muito longo.

A hidrólise do óleo ou da gordura pode ser particularmente observada após seu uso repetido em frituras. Nesse caso, o catalisador é o calor e os ácidos graxos livres se acumulam com o aumento do tempo de operação. A hidrólise é facilitada pela combinação de vapor de água, proveniente do alimento e da alta temperatura. A determinação do índice de acidez pode servir para acompanhar o grau de deterioração do óleo ou da gordura (PENFIELD e CAMPBELL, 1990).

A hidrólise é um termo aplicado as reações orgânicas e inorgânicas em que a água efetua uma dupla troca com outro composto



Na química orgânica, hidrólise inclui, entre outras reações, saponificação de ácidos graxos e outros ésteres, inversão de açúcares, quebra de proteínas (hidrólise enzimática). Por conveniência, tem sido considerada como hidrólise a reação onde um álcali é utilizado no lugar da água, obtendo um sal alcalino de um ácido no final.

Também são consideradas reações de hidrólise aquelas onde são colocados ácidos minerais em água, em pequena ou grande quantidade. Esta

adição, semelhante ao álcali, invariavelmente ajuda a iniciar ou acelerar o processo de hidrólise.

Outros agentes que aceleram a hidrólise, além de ácidos e álcalis, são utilizados, mas, à exceção de enzimas, não são importantes.

#### **3.4.1 Hidrólise de ésteres**

Os ésteres podem ser hidrolisados por catálise ácida. Neste caso, o mecanismo é exatamente o oposto da esterificação. A reação é por isso reversível. Quando se pretende sintetizar o éster, remove-se a água da mistura reacional a fim de deslocar o equilíbrio no sentido da formação do éster. Pelo contrário, quando se pretende hidrolisar o éster, realiza-se a reação na presença de um grande excesso de água.

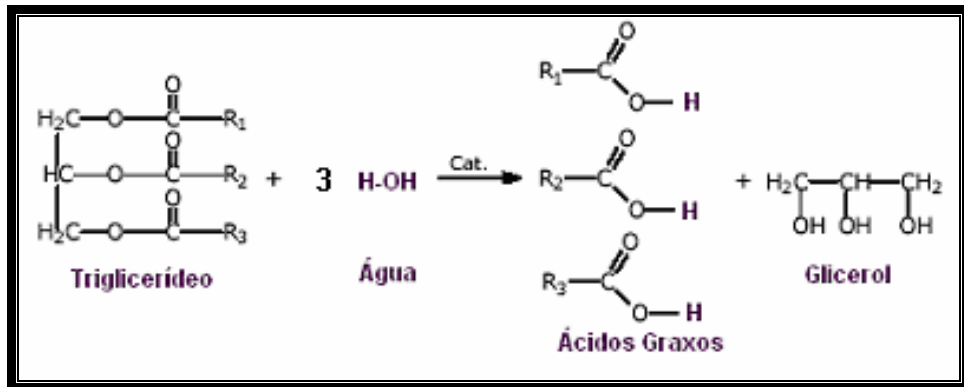
#### **3.4.2 Hidrólise ácida**

Os processos de hidrólise usados industrialmente são físico-químicos, sob condições como 700 psi de pressão, temperatura de 100 a 280°C, por 2 a 48h. Normalmente o rendimento da hidrólise é acima de 97% e a mistura final deve ser destilada para remover os subprodutos formados durante a reação.

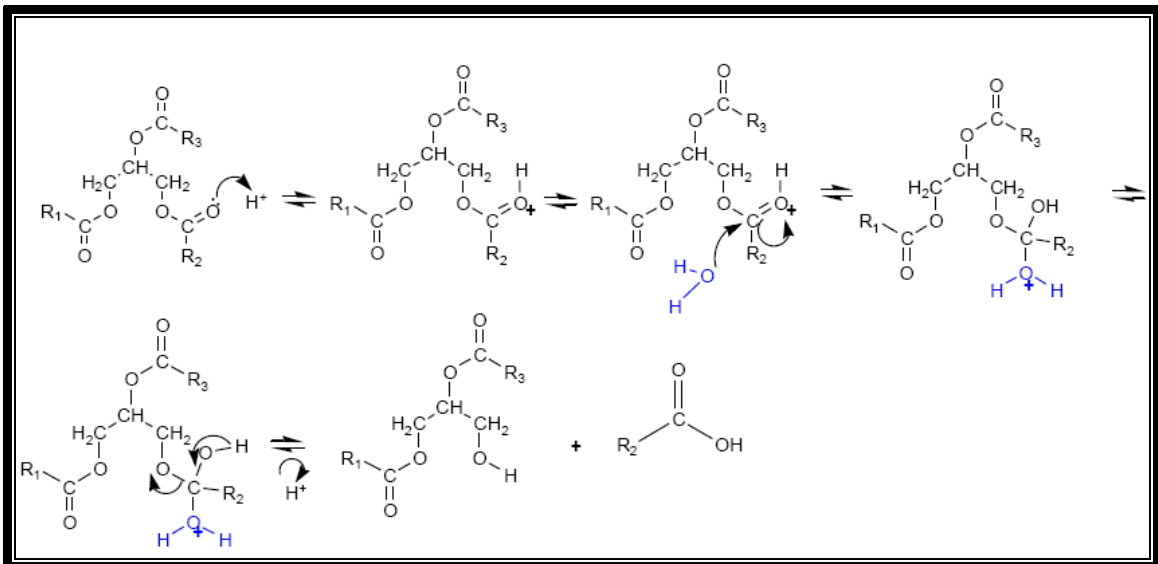
Além dessa possibilidade da completa transformação dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres, podem ser usados materiais de qualquer teor de ácidos graxos e umidade, como óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras, entre outros.

Nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 são mostrados os mecanismos da hidrólise de triacilgliceróis.

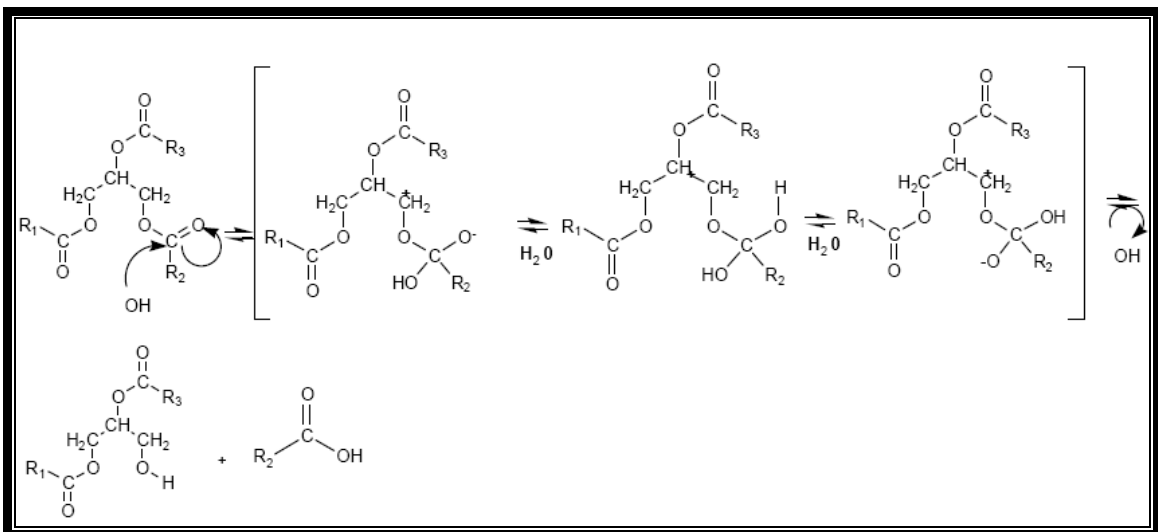
**Figura 3.7: Mecanismo geral da hidrólise**



**Figura 3.8: Mecanismo detalhado da hidrólise ácida**



**Figura 3.9: Mecanismo detalhado da hidrólise básica**





## 3.5 TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

### 3.5.1 Microemulsão

As microemulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfactantes, misturados ou não com o diesel fóssil. A mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel. Entretanto sua utilização em escala é limitada por inconvenientes, tais como, incompleta combustão da mistura, formação de depósitos de coque e aumento da viscosidade do óleo lubrificante após sua utilização continuada (GOERING, 1984 *apud* PINTO, 2005).

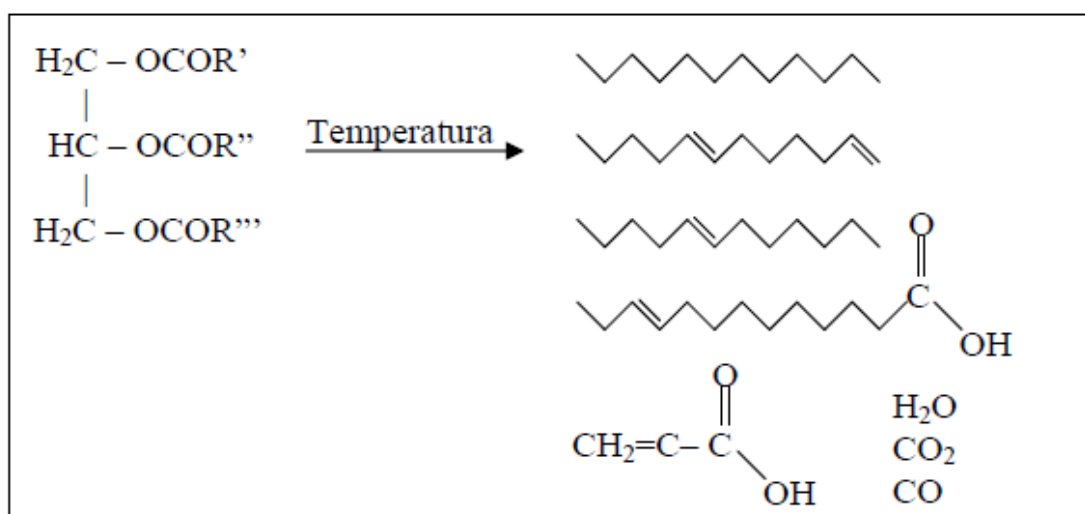
### 3.5.2 Craqueamento térmico

Segundo Suarez (2006), o craqueamento térmico é um processo que provoca a quebra de moléculas de óleos vegetais por aquecimento a altas temperaturas (temperaturas superiores a 350°C), formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, podendo este processo ocorrer na presença ou não de catalisadores.

A Figura 3.10 mostra que além das cadeias longas de carbono, as quais apresentam características semelhantes as do diesel, são formados também: o ácido propiônico (ou propanóico), monóxido de carbono, dióxido de carbono e água.

Em algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores (WEISZ *et al.*, 1979 *apud* MA & HANNA, 1999). Diferentemente de mistura direta, gorduras podem ser objetos de pirólise para a produção de compostos de menores cadeias.

**Figura 3.10:** Craqueamento de um triglicerídeo - adaptado de Suarez (2006)



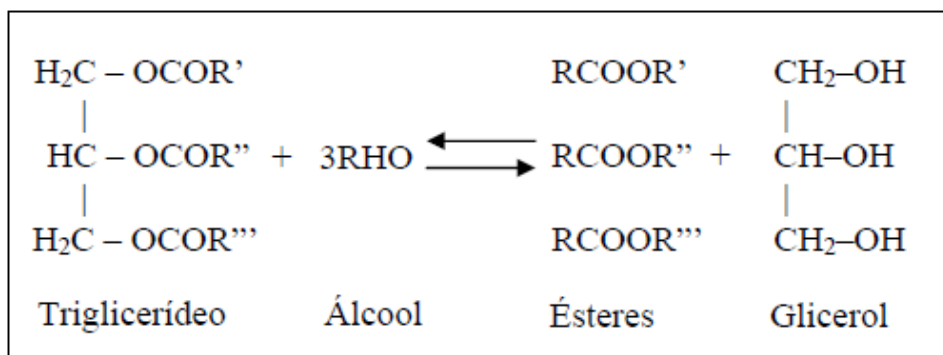
A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. O esquema de pirólise de triacilglicerídeos proposto por Shwab *et al.* (1988), gera como produtos diferentes tipos de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcadienos e aromáticos) e ácidos carboxílicos.

Uma vantagem do óleo pirolisado é que ele apresenta níveis aceitáveis de enxofre, água e material particulado, porém também possui níveis inaceitáveis de cinzas, depósitos de carbono e alto ponto de névoa. O equipamento para pirólise ou craqueamento térmico é caro. A remoção do oxigênio do processo reduz os benefícios de ser um combustível oxigenado, diminuindo seus benefícios ambientais e produzindo um combustível mais próximo ao da gasolina que do diesel (PINTO *et al.*, 2005).

### 3.5.3 Transesterificação

Segundo Demirbas (2006), a transesterificação, representada pela Figura 3.11, é uma reação de um triglicerídeo com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, podendo ou não ocorrer na presença de um catalisador. Para cada mol de triglicerídeo são formados três mols de ésteres e um de glicerol. Isto reduz significativamente a viscosidade elevada dos triglicerídeos.

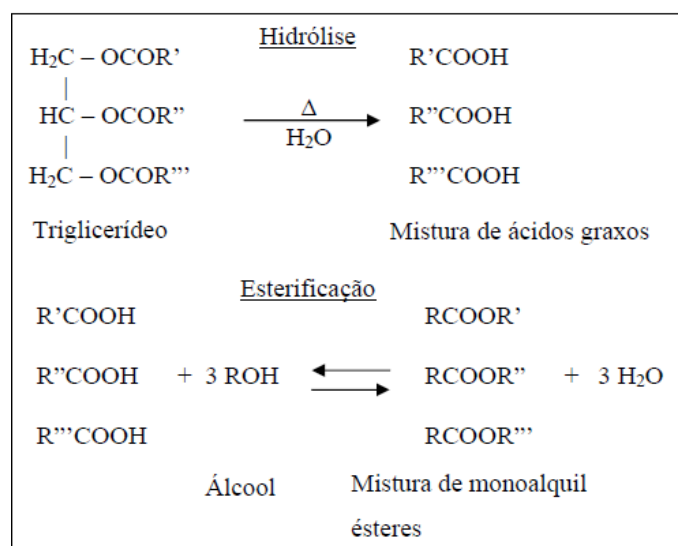
**Figura 3.11:** Mecanismo global da reação de transesterificação (PARENTE *et al.*, 2003)



### 3.5.4 Esterificação

Conforme mostra a Figura 3.12, 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 alcoxila (-OR) do álcool, havendo eliminação de água.

**Figura 3.12:** Reações de hidrólise de triacilgliceróis e de esterificação de ácidos graxos – Adaptado de FERRARI *et al.* (2004)



A Figura 3.12 também mostra que a esterificação pode ser precedida da hidrólise de uma molécula de triacilglicerol, produzindo-se uma mistura de ácidos graxos, que são então esterificados. Pode-se observar que, enquanto na transesterificação utiliza-se 3 moléculas de álcool para cada molécula de

triacilglicerol, a esterificação obedece uma estequiometria de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo. Outro aspecto a ser observado é que o subproduto da reação de esterificação é a água, o que representa uma vantagem ambiental quando comparado com a reação de transesterificação, que gera glicerol.

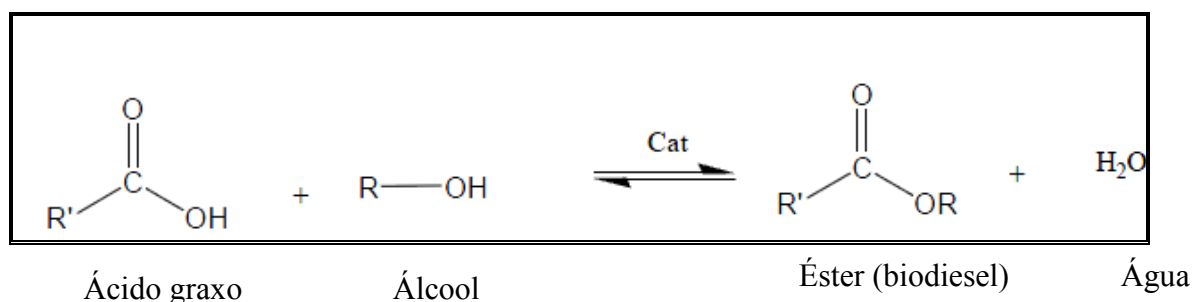
A reação de esterificação de ácidos graxos via catálise ácida foi utilizada nesta dissertação para produção de biodiesel. Além disso, as reações foram precedidas da hidrólise da matéria-prima o que consiste no processo de hidroesterificação, uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel. Dessa forma esses tópicos terão uma melhor abordagem em tópicos posteriores.

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com aquecimento e/ou catalisador (exemplo, o ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ ).

Conforme esquema global da reação (Figura 3.13), em um dado tempo, os produtos e reagentes entram em equilíbrio químico e, nesse momento, as velocidades das reações de formação dos produtos e de formação dos reagentes se mantêm constantes. O emprego de um catalisador e/ou o aumento da temperatura se tornam úteis para que o equilíbrio seja estabelecido mais rapidamente.

No entanto, o éster obtido pode reagir com a água (reação de hidrólise) conforme já foi citado anteriormente, gerando novamente ácido carboxílico e álcool; porém, a reação inversa é mais lenta.

**Figura 3.13:** Reação global de esterificação - R → cadeia de carbonos

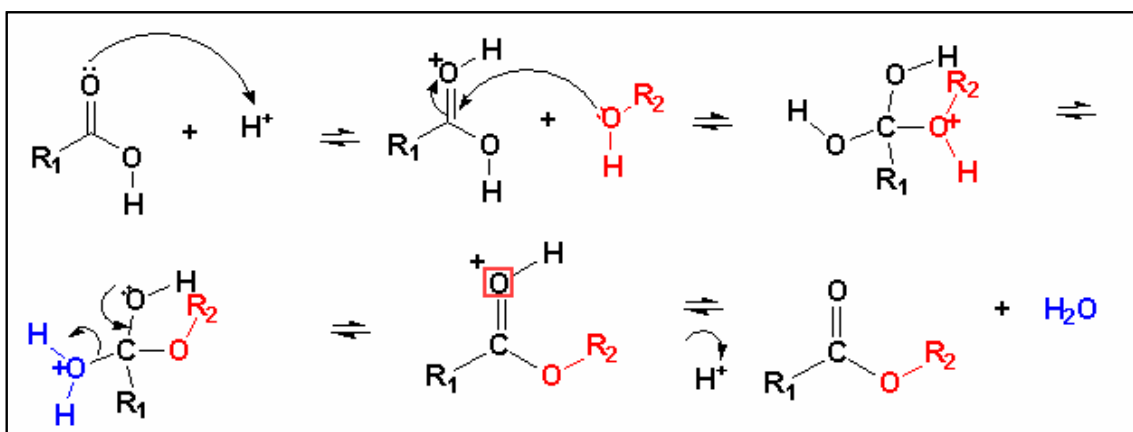


A atenção dada aos ésteres orgânicos decorre de estas substâncias despertarem grande interesse por causa de sua importância industrial, especialmente nas atividades que envolvem emprego de solventes, vernizes, resinas, plastificantes, polímeros, intermediários para a indústria farmacêutica, fragrâncias e essências sintéticas.

O mecanismo detalhado da esterificação ácida mostrado na Figura 3.14 inicia-se com a protonação do grupo carbonilo do ácido carboxílico que provoca um aumento da eletroafinidade deste mesmo grupo. Na seqüência, o metanol ataca o grupo carbonilo protonado para formar um composto intermediário tetraédrico, que rapidamente, por intermédio de um processo de intercâmbio protônico, forma um novo intermediário tetraédrico que exibe um grupo água. A regeneração do grupo carbonilo provoca a expulsão da água e a formação do éster protonado. Finalmente, o intercâmbio protônico com uma molécula de água regenera o catalisador ácido.

Se o mecanismo seguir de forma direta, tem-se o mecanismo para a reação de esterificação catalisada pelo ácido. Se o mecanismo for observado de forma inversa, tem-se o mecanismo da reação de hidrólise dos ésteres catalisada pelo ácido.

**Figura 3.14:** Mecanismo detalhado da esterificação ácida



### 3.6 VARIÁVEIS DO PROCESSO

Nas reações de esterificação, as principais variáveis do processo são razão molar entre álcool/ácido graxo, o tipo de álcool, o catalisador, a

temperatura, a taxa de conversão do processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação) e a agitação a ser utilizada.

Com a finalidade de garantir a formação dos produtos, um excesso de álcool deve ser adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação dos ésteres, portanto, a razão molar álcool/ácido graxo deve ser maior quando se considera a razão estequiométrica de 1:1. A razão molar está associada com o tipo de catalisador usado. (MA & HANNA, 1999)

De uma forma geral, a reatividade dos alcoóis varia segundo o tipo de álcool em função do processo de desidratação. Sendo maior nos alcoóis primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Outros problemas encontrados com alcoóis estão relacionados com impedimento estéreo e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada for a cadeia carbônica e mais próximo estiverem às hidroxilas no álcool, o processo será mais lento e com menor limite de esterificação (baixa conversão) (LIMA, 2007).

O tipo e quantidade de catalisador influenciam na reação pelo fato do catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, saindo do processo inalterado. Um catalisador muda apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação inversa (LIMA, 2007).

Experimentos realizados por Peng et. al (2008), mostraram que a quantidade de catalisador aumenta a velocidade de reação até um determinado limite, onde um acréscimo de catalisador não causa influência. O mesmo pode ser observado no aumento da temperatura reacional.

O aumento na temperatura acarretará um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando assim, a probabilidade de colisões das moléculas. Com este aumento de colisões um maior número de moléculas irá se chocar e com isto aumentar a probabilidade destas moléculas atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo uma maior quantidade de produto em um menor tempo (CARDOSO, 2008).

### 3.7 HIDROESTERIFICAÇÃO

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) é uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel, pois requer o uso de matérias-primas de qualquer teor de ácidos graxos e umidade,

tais como: óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais e óleos provenientes de processos de frituras.

A partir desse processo todos os triacilgliceróis são convertidos em ácidos graxos sobre a ação da água na presença de um catalisador ácido e o glicerol é removido ao final do processo.

Após a reação de hidrólise é feita a reação de esterificação com os ácidos graxos formados. Em relação ao glicerol não há problemas, pois o mesmo não sofre algum tipo de alteração devido sua interação com o metanol ou com o biodiesel, sendo retirado ao final do processo. Da esterificação resulta o biodiesel e água que pode ser reutilizada no processo de hidrólise, em caso de sistema contínuo.

### 3.8 CONFRONTO HIDROESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

A hidroesterificação apresenta vantagens consideráveis ao processo químico quando comparada com a transesterificação. Tal vantagem assegura um processo químico menos dispendioso e com eliminação de alguns processos de purificação. No quadro 3.1 podem-se ver as vantagens do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel.

**Quadro 3.1:** Comparação Hidroesterificação x Transesterificação

<b>HIDROESTERIFICAÇÃO</b>	<b>TRANSESTERIFICAÇÃO</b>
Utiliza qualquer matéria-prima graxa, com qualquer acidez e umidade (custo mais baixo).	Utiliza matéria-prima somente refinada, com acidez máx. 0,1% e umidade Max. 0,1% (custo mais alto)
Permite transformar borra de neutralização em matéria-prima (proveniente de outros processos)	Transforma borra de neutralização em matéria-prima.
Utiliza catalisador heterogêneo (o catalisador é totalmente recuperado)	Utiliza catalisador homogêneo (o catalisador não é recuperado)
Maior velocidade para completar a reação, capacidade produtiva maior	Menor velocidade para completar a reação.
Utiliza baixo excesso de reagente (álcool)	Utiliza grandes excessos de reagente (álcool)

Na esterificação apenas água é gerada como subproduto, sendo ainda totalmente reaproveitada.	Gera sabões, o que afeta o rendimento da produção e dificulta a separação do Biodiesel/Glicerina.
Maior pureza do biodiesel obtido, sem a necessidade de lavagem, requerendo apenas secagem.	O Biodiesel contém contaminantes (sabões) e requer a sua purificação (etapa de lavagem com centrífuga)
Alta pureza da glicerina obtida, com baixo custo de purificação. Matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício.	Glicerina contém contaminantes (sabões, sal, álcool, resíduos graxos) difíceis de separar, com alto custo de processo (não pode ser considerada grau alimentício).
A glicerina obtida pode ser adicionada in natura em farelos ou rações.	A glicerina obtida no processo não pode ser adicionada em farelo ou rações (contaminação com metanol).
Custo operacional por TM 50% menor. Isto quer dizer, permite retorno do capital em tempo menor, e justifica o investimento inicial maior.	Alto custo de produção
Não requer tratamento de efluentes. Não têm resíduos líquidos e sólidos.	Requer tratamento de efluentes.
Poucos equipamentos (baixo índice de manutenção)	Muitos equipamentos (requer manutenção especializada).
Grande simplicidade de operação (poucos operadores)	Requer maior número de operadores.
Facilidade para ampliação da capacidade da planta	Pouca disponibilidade para ampliação da capacidade



### 3.9 CATÁLISE

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue freqüentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

#### 3.9.1 Catálise homogênea

A catálise homogênea diz respeito a processos nos quais um catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes.

A transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos de baixo custo é uma reação relativamente simples, que ocorre à pressão atmosférica, com temperatura branda e, com menor razão molar álcool/óleo. Neste tipo de catálise, o hidróxido de sódio e o de potássio são os catalisadores mais utilizados para produzir o biodiesel (MA e HANNA, 1999). O metilato e etilato de sódio ou potássio também podem ser utilizados, mas seu custo é superior ao dos catalisadores supracitados. Normalmente a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, estando a mesma correlacionada com o tempo de reação.

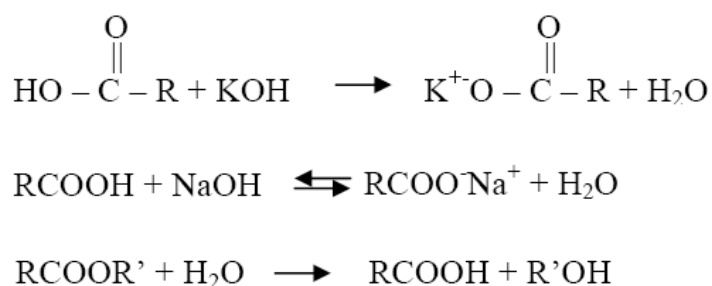
Ferrari *et al.* (2004) obteve ésteres etílicos através da transesterificação do óleo de soja com etanol anidro na presença de catalisador alcalino (NaOH) com a proporção de 100:50:0,5 (óleo de soja:etanol:NaOH) por 5 minutos a 45°C atingindo conversões em torno de 100%.

O tempo reacional da reação de transesterificação é bastante curto. Por exemplo, Scabio *et al.* (2005) indicam que na transesterificação de óleo neutro de soja a 50°C e catalisada por hidróxido de sódio, a conversão em ésteres etílicos é próxima do valor máximo com apenas 5-10 min. de reação, estabilizando neste valor após 20-30 min. Sugerem ainda que no equilíbrio existem diglicerídeos e monoglicerídeos com concentração de 2 e 4 %, respectivamente. Os autores estabeleceram que para um sistema contendo 3

litros de óleo e 1,5 L de etanol anidro e 15 g de NaOH, tempos de 5 minutos foram suficientes para a ocorrência da conversão completa do óleo neutro e seco de soja em ésteres. Os autores chegaram a esta conclusão após o acompanhamento cromatográfico dos produtos formados em distintos tempos de reação. O fato do óleo não apresentar ácidos graxos livres e ser isento de umidade favoreceu a formação rápida dos ésteres etílicos.

A presença de água e ácido graxo em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a saponificação e a hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a temperaturas altas. A Figura 3.15 mostra duas reações de saponificação que ocorrem com a presença de ácido graxo livre e catalisador homogêneo básico (a primeira com hidróxido de potássio e a segunda com hidróxido de sódio). A terceira representa a hidrólise do éster em presença de água, reação inversa à de esterificação. Nota-se que as reações de saponificação e esterificação geram água, deslocando o equilíbrio para a formação do reagente (ácido carboxílico), observado na terceira reação.

**Figura 3.15:** Reações de saponificação com hidróxido de potássio e de sódio e a reação inversa a de esterificação devido ao excesso de água (VAN GERPEN, 2005)



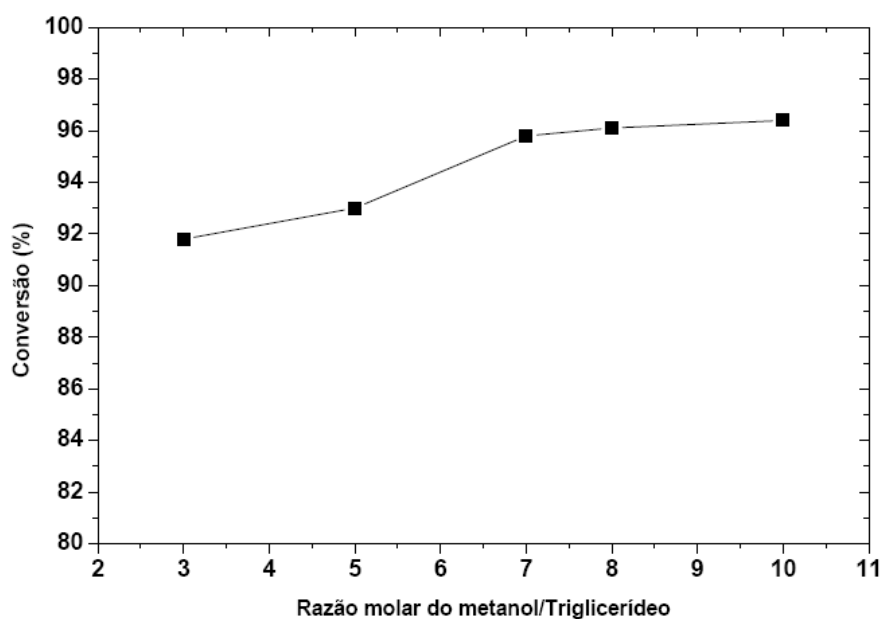
A catálise homogênea ácida é uma alternativa para a reação visto que, a transesterificação catalisada por bases é afetada pela concentração de ácidos graxos livres, promovendo a indesejada reação de saponificação. O ácido sulfúrico é o catalisador homogêneo ácido mais utilizado para a produção de biodiesel.

Reações de esterificação são também utilizadas na produção de biodiesel a partir de resíduos com altos teores de ácidos graxos livres. Estes resíduos, quando empregados no processo de transesterificação via catálise

homogênea básica, são geralmente purificados através da remoção por vaporização da água e da neutralização dos ácidos graxos livres, visto que podem causar uma diminuição na produção de ésteres de alquila devido à formação de sabões. Esta etapa de purificação aumenta de forma significativa os custos de produção, incrementando também o tempo total do processo.

Wang *et al.* (2007) avaliaram o uso de duas etapas para produção de biodiesel, sendo a primeira a esterificação de ácidos graxos livres catalisada por sulfato férrico e a segunda a transesterificação de triglicerídeos catalisada por KOH, utilizando óleo de fritura como matéria-prima, ambas pela rota metílica. Em relação à esterificação, a Figura 3.16 mostra que a conversão dos ácidos graxos livres sofre um ligeiro aumento com a razão molar metanol/óleo de fritura, até uma razão 7:1. A partir daí, observa-se que o excesso de álcool não é mais tão relevante e a conversão começa a estabilizar. ROCHA *et al.* (2007) observaram que ao aumentar a razão molar de 1,2 para 3, na esterificação ácido graxos de soja e de mamona, a 150°C e 200°C o aumento da razão molar apresentou um acréscimo insignificante na conversão da reação.

**Figura 3.16:** Conversão dos ácidos graxos livres em função da razão molar  
T=950C, t= 3h (WANG *et al.*, 2007)



A conjugação da esterificação com a transesterificação também pode ser encontrada na literatura de patentes, aplicada em resíduos com alto teor em ácidos graxos livres e com a vantagem de eliminar a etapa de purificação. Neste sentido, Koncar *et al.* (2003), Luxem *et al.* (2004) e Aiken (2007), submetem resíduos contendo triglicerídeos e altos teores de ácidos graxos livres (até 70%) a uma etapa de esterificação na qual os ácidos graxos livres eram transformados em ésteres seguido de uma etapa de transesterificação, onde o biodiesel era produzido a partir dos ésteres formados na esterificação e dos triglicerídeos presentes no resíduo. Nas três patentes empregou-se um catalisador homogêneo básico e metanol na etapa de transesterificação.

Quanto à esterificação, os autores apresentaram diferenças no que diz respeito à rota de síntese (catalítica ou não catalítica) e ao álcool empregado. Koncar *et al.* (2003) utilizaram metanol e catalisador homogêneo ácido (ácido sulfúrico) nesta etapa. Aiken (2007) propôs a utilização de alcoóis de baixa solubilidade em água (ex. hexanol, heptanol, isononanol) e catalisador ácido. O emprego destes alcoóis facilita a separação das fases água e álcool, este último sendo recirculado ao reator de esterificação, garantindo-se o excesso de álcool no sistema reacional. Por outro lado, a esterificação com alcoóis de cadeia mais longa que a do metanol e do etanol resulta em cinéticas mais lentas sendo necessário o aumento da temperatura reacional. Os testes apresentados pelos autores foram conduzidos a 180°C.

Aranda *et al.* (2008) estudaram a esterificação de resíduos ácidos oriundos do processamento de óleo de palma de forma não catalítica e utilizando catalisadores homogêneos (ácido metasulfônico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido tri-cloroacético), com concentração variando de 0,01 a 0,1% p/p, na presença de metanol ou etanol, na razão molar de 3:1 (álcool:ácidos graxo de óleo de palma) a uma temperatura de 130°C. As maiores conversões foram obtidas para os ácidos sulfúrico e metanosulfônico, tanto para a reação com etanol quanto com metanol. Segundo os autores, o maior rendimento observado para estes dois catalisadores pode ser explicado por sua maior força ácida quando comparado com os demais.

Os autores avaliaram também o efeito do teor de água, na reação catalisada por ácido metasulfônico. Observou-se um efeito negativo da água no rendimento da reação de esterificação. Salienta-se que a reação com etanol

sofre mais marcadamente este efeito, enquanto que com o metanol ocorreu apenas um pequeno decréscimo na conversão da reação.

### 3.9.2 Catálise Heterogênea

Catálise heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH; NOTHEISZ, 1999).

Para promover uma determinada reação química com catalisador, a condição desejada é que a etapa controladora seja a cinética química. Mas durante a reação ocorrem diversos outros fenômenos físicos, químicos e físico-químicos, além de fenômenos de transferência de massa e de difusão intra e/ou extapartícula. Para uma molécula reagente alcançar o sítio ativo onde a reação de fato ocorre, há várias etapas:

- I- Difusão da molécula reagente do seio do fluido para a superfície da partícula;
- II- Difusão da molécula reagente da superfície da partícula pelo interior do poro;
- III- Reação química no sítio ativo;
- IV- Difusão da molécula do produto formado do interior do poro para a superfície da partícula;
- V- Difusão da molécula do produto da superfície da partícula para o seio do fluido.

Sabendo que uma reação catalítica ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área interfacial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa.

Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa; o sólido contém muitos poros de diâmetro pequeno e a superfície

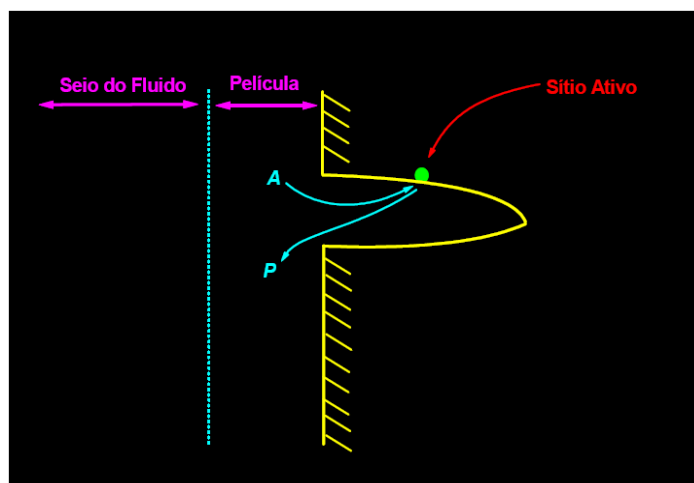
desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é surpreendentemente grande. Um catalisador de craqueamento típico de sílica - alumina possui um volume de poros de 0,6 cm<sup>3</sup>/g e um raio médio de poro de 4 nm. A área superficial correspondente é de 300 m<sup>2</sup>/g. Um catalisador que tem uma grande área resultante de poros é chamado de catalisador poroso (FOGLER, 2002).

Nem todos os catalisadores precisam da grande superfície fornecida por uma estrutura porosa. Alguns são suficientemente ativos de forma que o esforço requerido para criar um catalisador poroso seria um desperdício. Para tais situações, um tipo de catalisador a ser considerado é o catalisador monolítico, que é encontrado normalmente em processos onde a perda e remoção de calor são de grande importância (FOGLER, 2002).

A maioria dos catalisadores não mantém sua atividade nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos à desativação, ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador. Este último processo poderá ser ou envenenamento, ou entupimento do catalisador (REGALBUTO, 2007).

Nos catalisadores porosos, que contêm sítios ativos no interior dos poros, as moléculas reagentes devem difundir por estes, conforme mostra a Figura 3.17 O reagente A difunde pelo poro até atingir o sítio ativo, onde ocorrerá a reação química.

**Figura 3.17:** Difusão de uma molécula de A no interior de um poro



A difusão interna da molécula reagente no poro pode ser limitante e, portanto, é uma etapa indesejada.

Uma reação química catalisada envolve fenômenos físico-químicos de adsorção e dessorção, além da reação química. Conforme a Figura 3.18, a energia de barreira, ou energia de ativação de uma reação catalisada é inferior a energia de ativação de uma reação não catalisada, provocadas pela adsorção e dessorção. Portanto, numa reação química catalisada, a adsorção é exotérmica e permite que as moléculas em fase gasosa estejam adsorvidas sobre a superfície com uma determinada força, tanto de adsorção como de dessorção, diminuindo o seu grau de liberdade e facilitando a reação química catalisada. A energia de ativação catalisada mostra, portanto que a energia de barreira é menor. Torna-se fundamental determinar as taxas da adsorção e dessorção num processo catalisado.

**Figura 3.18:** Comparação da reação catalisada com a não catalisada - variação da energia potencial com o decorrer da reação



O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos em reações de produção de biodiesel traz uma série de vantagens ao processo, como maior facilidade na separação dos produtos no final da reação, possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores e de condução da reação em regime contínuo (DI SERIO *et al.*, 2008). A maior facilidade de separação dos produtos no final da reação leva a uma redução significativa no volume de efluentes líquidos gerados, principalmente com a minimização do uso de água,

que é empregada em grandes quantidades nos processos com catálise homogênea para eliminação de produtos de reações paralelas e do catalisador. Outra vantagem é que estes catalisadores não favorecem nem a saponificação e nem a corrosão. Contudo, em geral, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para alcoóis de cadeias longas.

Vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o uso de zeólitas, trocadas ou não, óxidos de magnésio e de nióbio (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006), alumina com metais alcalinos (XIE *et al.*, 2006; EBIURA *et al.*, 2005) e zircônia (JITPUTTI *et al.*, 2006). Dentre tais catalisadores, as hidrotalcitas (argilas aniônicas com estrutura lamelar formada por hidróxidos de magnésio e alumínio) apresentam-se atraentes para utilização como catalisadores heterogêneos, pois possuem alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis, além da estabilidade térmica. O desenvolvimento de catalisadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita permite aumentar a atividade e o tempo de vida útil do catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa (XIE *et al.*, 2005; DI SERIO *et al.*, 2006; DI SERIO *et al.*, 2007).

Carvalho *et al.* (2005b) realizaram reações de transesterificação de óleo de soja catalisada por óxido de nióbio calcinado a 300 °C e 500 °C, sendo que ambas amostras foram impregnadas com sódio. A reação ocorreu por 2 horas a 120 °C com razão molar de 30:1 (álcool:óleo), obtendo-se uma conversão de 25 % para a reação catalisada com nióbio calcinado a 500°C e de 17% para a outra, indicando que a calcinação a 500°C confere maiores alterações estruturais ao nióbio, tendo sido possível gerar uma maior basicidade superficial no material, traduzindo-se em melhores resultados de conversão a biodiesel. Nota-se que o resultado obtido está bem aquém das conversões obtidas com o uso de catalisadores básicos homogêneos.

O óxido de nióbio possui uma acidez que o habilita, como catalisador ou suporte, para reações de esterificação (TANABE e OKASAKI, 1995; RODRIGUES *et al.*, 2005) e para outras reações que necessitem de sítios ácidos, tais como as de hidrocessamento (WEISSMAN, 1996). BRAGA *et al.* (2006) utilizaram pentóxido de nióbio suportado em casca de arroz para esterificação do ácido oléico. BARBOSA *et al.* (2006) utilizaram pentacloreto de



nióbio na síntese de ésteres aromáticos. Já Carmo Jr. *et al.* (2007) utilizaram o sistema Al-MCM-41 para esterificação do ácido palmítico. No Brasil, já foi implantada uma planta de produção de biodiesel via esterificação heterogênea pela empresa Agropalma (Belém-PA) utilizando pentóxido de nióbio via rota ácida (ARANDA e ANTUNES, 2004). ROCHA *et al.* (2007) investigaram a esterificação de ácidos graxos de mamona (87 %) e de soja (92 %) em ésteres metílicos empregando o óxido de nióbio.

Rodrigues *et al.* (2005) estudaram a esterificação de um rejeito da produção do óleo de palma rico em ácido graxo pela rota metílica utilizando duas zeólitas Beta comerciais (Zeolyst) com relação sílica/alumina (SAR) de 40 (A) e de 150 (B), dois óxidos de nióbio nos formatos de lentilha e pastilha e ácido polinaftaleno sulfônico. Os autores observaram que o catalisador heterogêneo que levou a maior conversão foi o óxido de nióbio, apresentando conversões maiores do que 70 % em apenas 15 minutos, utilizando a rota metílica a uma temperatura de 130 °C.

Quando se estuda um catalisador heterogêneo, é importante investigar a granulometria deste, conforme fizeram Rodrigues *et al.* (2005) e Carvalho *et al.* (2005a). Estes autores evidenciaram que o óxido de nióbio em pó (diâmetro médio de 2,94 µm), para 1h de reação a 130 °C converteu cerca de 60 % dos ácidos graxos, enquanto que o emprego do catalisador no formato de pellet pequeno (lascas finas de 1x0,8 mm) levou a conversões da ordem de 83 %.

Gonçalves *et al.* (2007) esterificou individualmente os principais ácidos graxos encontrados nas oleaginosas (linoléico, oléico, láurico, palmítico e esteárico) obtendo conversões entre 85 % e 92 % para uma reação catalisada por óxido de nióbio. A partir destes resultados os autores sugerem que o aumento de reatividade da esterificação metílica sobre o ácido nióbico está diretamente relacionado com o aumento do grau de insaturação e diminuição do tamanho da cadeia carbônica.

Braga *et al.* (2006 e 2007) realizaram reações de esterificação de ácido oléico com etanol em reações de 24h a 185 °C, com razão molar de 6:1 (álcool:ácido) para um sistema catalisado por apenas óxido nióbio, outro com 0,5 g de óxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz e o último com 0,5 g de cinza de casca de arroz. Foi constatado que tanto a reação com apenas o óxido de nióbio quanto para aquela contendo apenas casca de arroz

resultaram em conversões da ordem de 92 %, enquanto que para o sistema com o óxido de nióbio suportado nas cinzas da casca de arroz obteve-se conversão de 100%, evidenciando a boa atividade dos catalisadores.

Existe uma categoria de catalisadores que possui uma razoável quantidade de sítios ativos com força ácida considerável. Quando a acidez destes é mais forte que a do ácido sulfúrico 100 %, eles são chamados de superácidos. A adição de alguns oxo - ânions, tais como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$ , a alguns óxidos pode produzir superácidos (MARTINS e SCHMAL, 2006). É o caso da titânia, cujo sistema  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4$  foi reportado como ativo para transesterificação metílica de óleo de soja (ALMEIDA *et al.*, 2007). Outros sistemas de interesse são aqueles a base de zircônia, dos quais se destaca a zircônia sulfatada, utilizada na literatura para outras reações que necessitam de sítios ácidos, tais como a ativação do metano (MARTINS e SCHMAL, 2006), isomerização do butano (STICHERT *et al.*, 2001) e até mesmo transesterificação (FURUTA *et al.*, 2004; FURUTA *et al.*, 2006; JITPUTTI *et al.*, 2006; LÓPEZ *et al.*, 2005), mas ainda não reportada para esterificação de ácidos graxos de cadeia longa.

### 3.9.3 Catalisador de Nióbio

O nióbio é um metal de número atômico 41, massa atômica relativa 92,906 pertencendo ao mesmo grupo, na tabela periódica, do tântalo e do vanádio

Ele é um elemento que pode acomodar facilmente um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação. Por esta razão sua química de organometálicos é muito rica e um grande número de novos complexos de nióbio tem sido relatado em várias publicações. O nióbio apresenta diferentes números de oxidação que variam de + 5 até - 3, sendo que sua química é dominada pelos estados de oxidação maiores, especialmente + 5.

O nióbio nunca ocorre na natureza na sua forma livre de metal, e sim como uma mistura de óxidos metálicos como as columbitas  $(\text{Fe}/\text{Mn})(\text{Nb}/\text{Ta})_2\text{O}_6$  e o pirocloro  $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ .

O pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) é um sólido amarelo que se hidrolisa rapidamente transformando-se em  $\text{HCl}$  e  $\text{NbOCl}_3$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ácido nióbico). Ele se dissolve em solventes não aquosos como alcoóis e acetonitrila

e forma complexos estáveis, na proporção 1:1, com uma variedade de ligantes doadores, incluindo éteres, tioéteres, aminas terciárias e nitrilas (FILHO, 2006).

Mais de 90 % do minério de nióbio do mundo está no Brasil, com minas em Minas Gerais (Araxá) e Goiás (Catalão). O nióbio apresenta significativa importância para a balança comercial brasileira, representando 43 % do faturamento externo da indústria nacional de ferroligas. Do consumo total de nióbio explorado, 10 % são utilizados na produção de óxido de nióbio. A maior parte da produção de óxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) é destinada à indústria de superligas, para fabricação de turbinas pelas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais. (FOGGIATO e LIMA, 2003)

O óxido de nióbio  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é considerado um sólido ácido forte, exibindo alta atividade catalítica e seletividade para algumas reações como esterificação e condensação (TITHER, 2001). A área superficial para o ácido nióbico em pó é aproximadamente  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  (Portal CBMM, 2007).

Nos últimos anos a tendência é a substituição de catalisadores homogêneos tradicionais por sólidos ácidos, pois eles reduzem os gastos do processo devido à possibilidade de regeneração, reduzindo os problemas de corrosão e formação de sal, minimizando a produção de efluentes com a remoção apenas física do processo (DE LA CRUZ, 2004). No entanto, para serem viáveis, esses catalisadores devem exibir atividades e seletividades comparáveis as da catálise homogênea (WILSON e CLARK, 2000).

Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição de poros destes catalisadores são importantes na interpretação da atividade catalítica. A liberação das águas intercamadas por tratamento térmico pode causar queda na cristalinidade do ácido nióbico, ocasionando um ligeiro aumento da área específica, aumentando a atividade catalítica, o que justifica a utilização de pré-tratamento por calcinação (DE LA CRUZ, 2004).

Nos últimos anos (TANABE, 1987; 1990, 2003; NOWAK & ZIOLEK, 1999) listaram várias aplicações de interesse industrial, nos quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Nesse contexto, o nióbio apresenta-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional. Por conseguinte, a aplicação

do ácido nióbbico é de grande importância econômica e estratégica para o Brasil. No caso de estudos com o sistema Na/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (catalisador com caráter básico), utilizado na catálise de transesterificação de óleo de soja refinado com etanol em reator PARR, a conversão mais alta resultou em 30 %. O ácido nióbbico (HY-340) recebeu tratamento térmico com secagem a 120 °C/2h. Duas temperaturas de calcinação foram adotadas, 300 °C e 500 °C, em mufla por 10h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min antes da impregnação com NaOH. As concentrações de catalisador adotadas foram de 3 % e 10 % em relação à massa de óleo e foram realizados testes em branco. A razão molar etanol/óleo foi de 30:1. É interessante observar o fato de condições mais severas no reator PARR, resultarem em conversões ainda menores (17 %) (CARVALHO *et al*, 2005). Este resultado aponta um interesse maior nas reações cujo ácido nióbbico apresenta caráter ácido, e não básico como o relatado, possibilitando conversões maiores.

#### **3.9.4 Planejamento de Experimentos**

Numa pesquisa científica o procedimento usual é formular hipóteses e verificá-las diretamente ou por suas conseqüências. Para isto é preciso um conjunto de observações e o planejamento de experimentos é então essencial para indicar o esquema sob o qual as hipóteses de interesse podem ser verificadas. As hipóteses são verificadas com a utilização de métodos de análise estatística que dependem da maneira sob a qual as observações foram obtidas. Portanto, o planejamento de experimentos e a análise dos resultados estão intimamente ligados e devem ser utilizados em uma seqüência nas pesquisas científicas das diferentes áreas do conhecimento.

O planejamento de experimentos é uma técnica estatística muito utilizada para determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, resultando em melhorias para o mesmo, tais como: aumento de rendimento, reduções de tempo que possibilita redução do custo operacional, redução da variação do processo, e melhor concordância entre valores obtidos experimentalmente e os previstos. É usado para obter um modelo matemático apropriado que descreva certo fenômeno utilizando o mínimo de experimentos, os quais são selecionados de forma a representar o fenômeno, permitindo eficiência e economia no processo

experimental com a seleção do modelo plausível e estimação eficiente dos parâmetros do modelo selecionado (Calado & Montgomery, 2003). Além disso, o planejamento fatorial completo é indicado para quando há poucas variáveis no processo, o que implica menor quantidade de experimentos, e é altamente eficiente para obter informações sobre todos os fatores investigados (BAYNE e RUBIN, 1986).

Uma pesquisa científica estatisticamente planejada consiste nas seguintes etapas que dependem de um perfeito entendimento entre o pesquisador e o estatístico:

- I. Enunciado do problema com formulação de hipóteses.
- II. Escolha dos fatores (variáveis independentes) que devem ser incluídas no estudo.
- III. Escolha da unidade experimental e da unidade de observação.
- IV. Escolha das variáveis que serão medidas na unidade de observação.
- V. Determinação das regras e procedimentos pelos quais os diferentes tratamentos (combinação de níveis de fatores) são atribuídos às unidades experimentais (ou vice-versa).
- VI. Análise estatística dos resultados.

O tipo mais comum de planejamento fatorial é aquele que tem todos os fatores em dois níveis (níveis superior e inferior, cujos códigos representativos são +1 e -1, respectivamente), no qual o número possível de combinações diferentes é  $2^k$ , sendo  $k$  a quantidade de regressores selecionados para o planejamento (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Algumas características são consideradas para verificação da adequabilidade do modelo calculado, como baixo desvio padrão ( $\sigma$ ) tanto dos parâmetros quanto do modelo, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximo à unidade, análise dos resíduos através dos gráficos de valores previstos versus observados ou probabilidade normal de resíduos, por exemplo, onde ambos devem apresentar valores próximos à linha da normalidade, significância dos parâmetros e suas interações. Modelos lineares têm sido apresentados para representação de esterificação para catálise heterogênea com ótima adequação (acima de 95 % de ajuste dos dados), quando borra de palma é utilizada com metanol sobre ácido nióbbico

pellet, levando-se em conta a razão molar entre o metanol e o ácido graxo, concentração de catalisador e a temperatura (JOÃO *et al*, 2006).

A replicação, como a adição de pontos centrais no planejamento fatorial, é um dos princípios mais importantes de um planejamento, pois permite a obtenção do erro experimental e a obtenção de uma estimativa mais precisa de todos os parâmetros desse modelo sem afetar as estimativas usuais dos efeitos. Além disso, permite a verificação das características de adequabilidade do modelo, podendo implicar em outros modelos, sendo necessária a utilização de, por exemplo, um planejamento composto central para determinação do modelo de segunda ordem (ou quadrático) dos fatores, que adequem os dados mais significativamente que o modelo linear (CALADO; MONTGOMERY, 2003). No entanto, modelos lineares são usualmente utilizados (JOÃO *et al*, 2006).

De maneira geral, a análise dos resultados obtidos através da execução dos experimentos planejados pode ser feita de maneira simples e linear para os casos de esterificação, como relatado, de modo a avaliar o quanto a variável de resposta é influenciada pelos regressores determinados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIA – PRIMA

O óleo de Andiroba adquirido em uma empresa localizada na cidade de Ananindeua, região metropolitana de Belém/PA foi mantido estocado em embalagem plástica por um período de 06 meses e em temperatura de 27°C até o início dos experimentos. O óleo foi obtido a partir da prensagem mecânica da amêndoa juntamente com a casca.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima, óleo de andiroba, foi caracterizada através de análises físicas e físico-químicas de acordo com metodologias oficiais.

*Ácidos Graxos Livres (AGL):* Foi feita de acordo com o Método AOCS Ca 5a-40 que expressa o resultado em %AGL.

*Índice de Saponificação:* Foi determinado de acordo com o Método AOCS Cd 3d-25. O resultado obtido é expresso em mg KOH/g de amostra.

*Índice de Iodo:* Foi determinado de acordo com o Método EN ISO 14111.

*Viscosidade Cinemática:* No ensaio para determinação da viscosidade cinemática foi utilizado o Viscosímetro Cannon-Fenske Routine que corresponde às técnicas de medição recomendadas nos Métodos ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515.

*Massa específica:* A massa específica foi determinada com o uso de um picnômetro, cujo volume foi corrigido pela Eq. 01

$$V_c = 25[1 + \gamma(t_2 - t_1)] \quad (01)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  são, respectivamente, as temperaturas da padronização e da medida, e  $\gamma = 0.156 \times 10^{-4}$  é o coeficiente de dilatação volumétrica.

*Teor de água:* Para determinar o teor de água nas amostras foi utilizado o método de titulação Karl Fischer. Este método é aplicável à concentração de água acima de 2 mg/kg, em líquidos que tenham viscosidade inferior a 100 mm<sup>2</sup>/s a 40°C. Esta análise foi determinada segundo o método oficial AOCS Ca 2e-84 (AOCS, 2001).

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS

A esterificação dos ácidos graxos foi feita tomando como base o procedimento de análise da *Commissions des Communautés Européennes* (1997).

Pesou-se em torno de 0,5 g da amostra em um tubo de ensaio com tampa, adicionou-se 10 mL reagente de saponificação (solução de KOH/metanol 50%), agitou-se vigorosamente e aqueceu-se em água a 70°C, durante 1 h, esfriou-se e adicionou-se 4 mL do reagente de esterificação (solução de HCl/metanol 0,1M), agitou-se vigorosamente e aqueceu-se novamente em água a 70°C durante 50 min, esfriou-se novamente e adicionou-se 10 mL de H<sub>2</sub>O e 10 mL de hexano e agitou-se vigorosamente, deixou-se em repouso durante 24 h até separação completa das fases. A fase superior foi retirada e concentrada por evaporação, e uma alíquota desta foi diluída em iso-octano e injetada no cromatógrafo.

Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos o cromatógrafo a gás VARIAN, Mod. CP-3380, equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar de sílica fundida DB-SIL 88 (VARIAN EUA), com 60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno. As condições foram: injeção Split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 175°C por 25 minutos, programada até 205°C com gradiente de 3°C por minuto e isoterma de 20 minutos; gás de arraste: hélio, com vazão de 1 mL por minuto; temperatura do injetor 245°C; temperatura do detector 280°C. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi 1 µL. A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com os dos respectivos padrões (NV-CHECK.USA) de ésteres metílicos de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres metílicos foi realizada através de Software Star W.S 6.0 (VARIAN EUA).



O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a Eq. 02.

$$X = \frac{\text{Área.do.pico}_{\text{substância}}}{\text{Área.total}} \times 100 \quad (02)$$

#### 4.4 CÁLCULO DA MASSA MOLAR MÉDIA DOS ÁCIDOS GRAXOS

Para quantificação dos reagentes usados na reação de esterificação foi calculada a massa molar média dos ácidos graxos, de acordo com a Eq.3.

$$\frac{1}{M_{FA}} = \sum \frac{w_i}{M_{FA}} \quad (03)$$

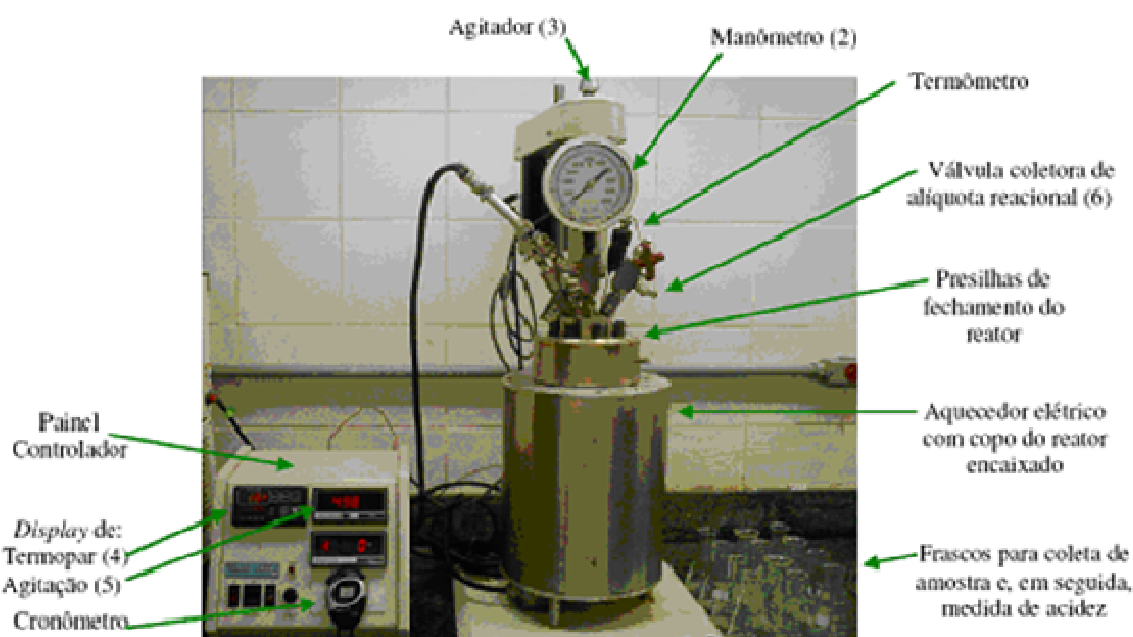
Onde:  $M_{FA}$  é a massa molar dos ácidos graxos correspondentes

$w_i$  é a fração mássica de cada ácido graxo na matéria-prima

#### 4.5 HIDRÓLISE QUÍMICA

A hidrólise química foi realizada em um reator batelada (*Parr Instruments Inc. Modelo 4842*) do tipo autoclave, feito em aço inoxidável, com volume útil de 600 mL, 10.000 psi de pressão máxima de trabalho, agitador (mantido a 500 rpm), termopar com painel indicador de temperatura e rotação e válvula coletora de alíquota do meio reacional acoplados, conforme mostrado na Figura 4.1. Todos os experimentos foram feitos no laboratório GREENTECH da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Figura 4.1:** Reator (*Parr Instruments*) – GREENTECH/UFRJ



Em virtude da capacidade do reator a hidrólise química foi feita em sistema de bateladas. Cada batelada era feita com 100 g de óleo de andiroba, 130,57 g de água destilada e 20 g de catalisador sem prévia calcinação.

As condições operacionais utilizadas da razão molar água/óleo (20), temperatura (300°C) e concentração de catalisador (20%) foram consideradas com base nos experimentos realizados por Layla, 2007.

O catalisador óxido de nióbio em pellet (NB-340) usado nesses experimentos foi adquirido na Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) e é apresentado na Figura 4.2.

A estabilização da temperatura reacional durava em média 3,5 h e somente após esse tempo era contabilizado o tempo da reação que foi de 60 min.. Ao término da reação, o produto era deixado em repouso para a completa separação entre as fases orgânica (óleo rico em ácidos graxos) e aquosa (rica em glicerol).

A fase orgânica era submetida à evaporação em chapa aquecida com temperatura aproximada de 70 °C para a retirada de água, possivelmente não reagida no processo.

O óleo de andiroba hidrolisado (rico em ácidos graxos livres) foi analisado de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.

**Figura 4.2:** Catalisador óxido de nióbio em pellet (NB – 340)



#### 4.6 EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO

Os experimentos de esterificação foram realizados no laboratório GREENTECH. Na produção de biodiesel foi utilizado o sistema de reação apresentado no item 4.5, utilizando o óleo resultante do processo de hidrólise.

As condições operacionais usadas seguiram um planejamento experimental randomizado com 2 níveis para as variáveis temperatura (TE), razão molar metanol/óleo de andiroba hidrolisado (RM) e quantidade de catalisador (CA) e, adição de 3 pontos centrais totalizando 11 experimentos, tendo a conversão em ésteres metílicos como variável resposta. A Tabela 4.1 mostra a matriz de planejamento fatorial utilizada.

A seleção das condições (1,2 e 3,0) para RM foi feita com o objetivo de se ter um valor próximo ao da estequiometria da reação e o outro que garantisse um excesso de metanol.

**Tabela 4.1:** Matriz de planejamento fatorial  $2^3$

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
TE (°C)	150	175	200
CA (% m/m)	0	10	20
RM (mol/mol)	1,2	2,1	3,0

Quanto à temperatura, a escolha dos valores se deu pelo fato de que o processo de esterificação ácida requer elevadas temperaturas de acordo com Lima (2007).

Foi utilizado como catalisador o óxido de nióbio em pó (HY – 340), o qual apresenta entre 90m<sup>2</sup>/g de área superficial, cedido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). O limite inferior de concentração de CA, utilizado foi zero, com o intuito de analisar o desempenho da reação na ausência do mesmo.

Os experimentos iniciavam com a mistura do óleo hidrolisado e o metanol (99,9% de pureza), cujas massas estavam de acordo com o cálculo estequiométrico da reação de esterificação. A mistura era agitada manualmente até que estivesse homogeneizada e, após, era retirada uma alíquota para determinação do “branco” a ser utilizado no cálculo da conversão em ésteres metílicos. Em seguida, a massa de catalisador, previamente calcinada a 105°C durante 2 horas, era adicionada e o reator fechado e acoplado ao sistema reacional.

Além da avaliação dos efeitos das variáveis consideradas no planejamento experimental, os experimentos foram conduzidos também com o objetivo de se coletar informações para um estudo da cinética da reação.

#### 4.6.1 Cálculo da conversão em ésteres metílicos

Nos experimentos de esterificação, logo após a estabilização da temperatura (cerca de 30 min), iniciava-se a contagem do tempo de reação. Em seguida, alíquotas eram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min de reação para a determinação da conversão em ésteres metílicos.

Cada alíquota foi analisada quanto ao Índice de Acidez (de acordo com o item 4.8.7) e a conversão ( $X_A$ ) foi calculada através da Eq. 04.

$$X_A = \left[ \left( \frac{I_{bco} - I_{alq}}{I_{bco}} \right) \right] \cdot 100 \quad (04)$$

Onde,  $I_{bco}$  é a acidez do branco da amostra (óleo hidrolisado),

$I_{alq}$  é a acidez da alíquota coletada a cada tempo de reação.

Ao término das reações, todo o produto restante era separado do catalisador, através de filtração, e reservado para posterior análise.

Os resultados foram analisados através do programa Statistica 7.0 (Statsoft, USA).

#### **4.7 ANÁLISE DO BIODIESEL**

Os produtos resultantes das reações de esterificação de maior conversão foram analisados quanto a sua qualidade através de alguns dos parâmetros especificados na Resolução ANP N°7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008.

As análises foram feitas no Laboratório de Tecnologias Verdes – GREENTECH, da Escola de Química da UFRJ, com exceção da viscosidade cinemática que foi medida no LAOS/UFLA.

##### **4.7.1 Massa específica**

A massa específica foi medida usando-se um densímetro digital.

##### **4.7.2 Viscosidade Cinemática**

A determinação da viscosidade foi feita utilizando um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 513 10), com tubo capilar nº100 ( $\varnothing = 0,63\text{mm}$ ).

##### **4.7.3 Estabilidade à oxidação**

Para determinar a estabilidade à oxidação foi usado o método EN 14112, utilizando o equipamento Rancimat (Marca Metrohm-Modelo 743, com capacidade para oito tubos analíticos).

##### **4.7.4 Teor de água**

O procedimento utilizado para determinação do teor de água no produto foi o mesmo utilizado na análise da matéria-prima, ou seja, foi determinado pelo método ASTM D6304 usando um aparelho Karl Fischer.

##### **4.7.5 Resíduo de carbono**

Para a determinação do resíduo de carbono foi utilizada a metodologia oficial ASTM 4530.

#### 4.7.6 Ponto de entupimento de filtro a frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio foi feita de acordo com a metodologia oficial ASTM 6371.

#### 4.7.7 Ácidos Graxos Livres

A análise da quantidade de ácidos graxos livres foi feita de acordo com a metodologia AOCS Ca 5a-40. O valor foi calculado em relação à massa do ácido oléico, pela Eq. 05.

$$\% \text{ ácidos graxos livres (oleico)} = \frac{V \times 7,05}{m} \quad (05)$$

Onde V é o volume (mL) gasto na titulação, “7,05” é uma constante (g/mL) obtida pela multiplicação entre a concentração do álcali (0,00025mol/mL), a massa de ácido oléico (282 g/mol) e o valor 100 (para obter o resultado já em porcentagem), e m é a massa da amostra (g).

#### 4.7.8 Determinação da Glicerina Livre e Total

A determinação da glicerina livre e total no biodiesel metílico foi realizada de acordo com a norma ASTM D6584. Para isto, usou-se um cromatógrafo a gás modelo GC 2010 (Shimadzu), equipado com um detector de ionização de chama (FID), um injetor Split e uma coluna capilar (CARBOWAX) com 15 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno. As condições operacionais foram: injeção Split, razão 50:1; temperatura da coluna, 50 °C por 1 min., indo para 180 °C com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min. e finalmente indo até 370 °C com uma taxa de 30 °C/min., mantendo esta temperatura por 5 min; hélio como gás de arraste, com vazão de 5 mL/min; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 380 °C.

#### 4.7.9 Determinação de mono, di e tri

A Norma para a determinação de glicerol total e livre e de mono, di e triglicerídeos utilizada é a “EN 14105” de agosto de 2001. Nessa metodologia aplica-se o seguinte procedimento: Pesa-se 50 mg da amostra, e acrescenta-se na mesma uma solução com os padrões internos (butanotriol e tricaprina) e

em seguida é realizada uma derivatização com MSTFA (15 min). Acrescenta-se heptano e a amostra é eluída. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 2 µL. A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com a dos respectivos. A quantificação da glicerina livre e total foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

#### **4.7.10 Determinação do Teor de Éster**

A determinação do teor de éster foi feita de acordo com a Norma EN 14103 utilizando-se um cromatógrafo a gás modelo GC 2014 (Shimadzu), equipado com detector de ionização de chama (FID), injetor Split e coluna capilar (CARBOWAX) com 30 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno, espessura do filme 0,25 m. As condições foram: injeção Split, razão de 20:1; temperatura da coluna constante: 200 °C; tempo de operação: 50 min.; gás de arraste: hidrogênio, com vazão de 2 mL/min.; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 250 °C.

A amostra injetada foi preparada previamente da seguinte forma: Pesou-se 50 mg da amostra, e acrescentou-se na mesma 1 mL de solução com o padrão interno MHDEC (metil heptadecanoato). Logo em seguida a amostra foi eluída. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 2 µL.

A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com a dos respectivos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres metílicos foi realizada através do software Data Stations v.2.3.

#### **4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS**

Para a avaliação do efeito das variáveis RM, TE e CA sobre a esterificação foi considerada a conversão, calculada como descrita no item 4.7, durante o tempo de 60 min.

A avaliação estatística dos efeitos principais e de interação, bem como a adequação das respostas obtidas dos planejamentos fatoriais e modelos matemáticos, foi realizada com o auxílio do programa STATISTICA, versão 6.0.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA

Os resultados das análises realizadas no óleo de andiroba usado nos experimentos de esterificação são mostrados na Tabela 5.1. Foi feita uma hidrólise como pré-tratamento da matéria prima, usando-se uma razão molar água/óleo igual a 20, concentração de catalisador 20 % e temperatura de 300 °C, como descrito no item 4.5.

**Tabela 5.1:** Características físico-químicas da matéria prima

Análises	Resultados
Ácidos Graxos Livres	
antes da hidrólise	54,0 %
após a hidrólise	97,1 %
Índice de Saponificação	200 mgKOH/g
Índice de Iodo	69,3 mgKOH/g
Massa específica	0,90 g/ mL
Viscosidade Cinemática a 40°C	42 cSt
Teor de água	172 ppm

Pode-se observar que a acidez do óleo já era alta mesmo antes da hidrólise, o que justifica o processo de esterificação. O Índice de Iodo e o Índice de Saponificação são característicos do óleo de andiroba, muito insaturado e com cadeias carbônicas prevalecendo o C18.

### 5.2 PERFIL CROMATOGRÁFICO DO ÓLEO DE ANDIROBA

Confirmando os resultados dos índices de Saponificação e de Iodo, a Tabela 5.2 mostra a composição obtida por cromatografia, onde se observa o alto teor de ácido oléico, complementado pelo ácido linoléico, confirmando dados da literatura.



**Tabela 5.2:** Perfil cromatográfico do óleo de andiroba usado

Ácido Graxo	%	SILVA (2005)
C14:0 Mirístico	0,08	-
C16:0 Palmítico	28,81	25,76
C16:1 Palmitoléico	1,01	0,81
C18:0 Esteárico	8,93	9,08
C18:1 Oléico	48,19	51,81
C18:2 Linoleico	10,59	8,30
C18:3 Linolênico	0,26	0,24
C20:0 Araquídico	1,38	1,61
C20:1 Gadoléico	0,11	0,15
C20:3 Eicosatetraenóico	0,37	-
C24:0 Lignocérico	0,22	-

### 5.3 RESULTADOS DA ESTERIFICAÇÃO

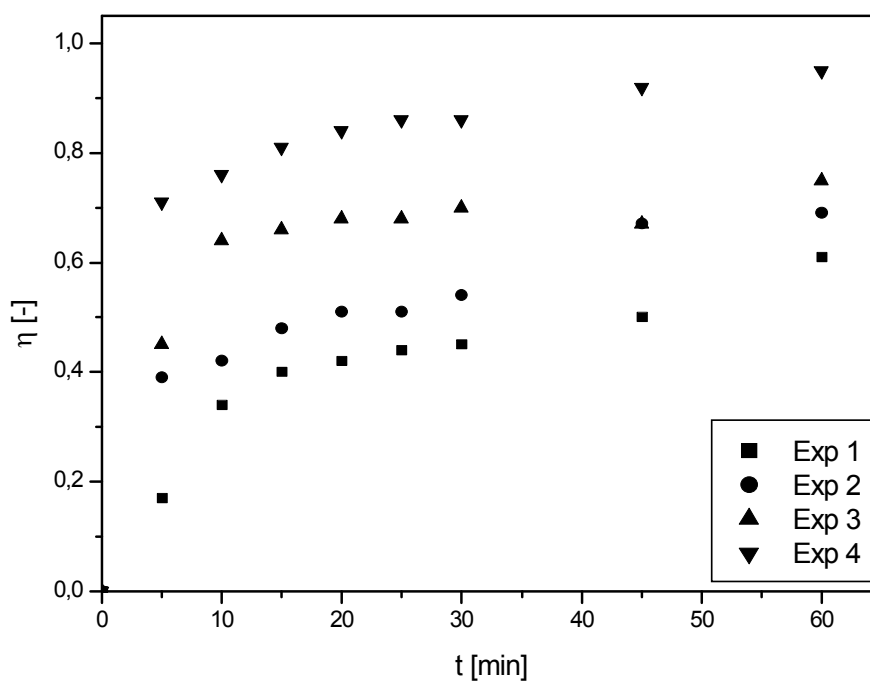
Os experimentos de esterificação seguiram um planejamento fatorial  $2^3$ , tendo-se como variáveis a relação molar álcool/óleo (RM), temperatura (TE) e percentagem de catalisador (CA), em dois níveis com ponto central. Os resultados obtidos para a conversão com o tempo ( $\eta_t$ ) são mostrados na Tabela 5.3, onde se observa uma forte influência da temperatura e da relação molar.

**Tabela 5.3:** Resultados dos experimentos de esterificação

Exp	RM	TE	CA	H <sub>5</sub>	$\eta_{10}$	$\eta_{15}$	$\eta_{20}$	$\eta_{25}$	$\eta_{30}$	$\eta_{45}$	$\eta_{60}$
1	1,2	150	0	17,1	33,4	40,2	41,9	44,2	44,7	48,5	61,1
2	3,0	150	0	38,9	42,1	48,3	50,7	51,1	54,3	67,0	69,3
3	1,2	200	0	45,4	64,4	65,8	67,5	67,8	70,1	67,0	74,6
4	3,0	200	0	71,6	76,2	80,8	83,8	85,5	85,8	92,4	95,3
5	1,2	150	20	34,6	36,2	38,6	45,0	51,4	56,3	56,4	62,9
6	3,0	150	20	47,2	53,2	55,5	54,7	55,3	57,0	75,9	82,4
7	1,2	200	20	62,0	70,4	72,1	72,8	74,0	75,6	80,6	84,3
8	3,0	200	20	82,0	90,6	92,2	94,0	95,4	93,9	96,1	96,1
9											
(C)	2,1	175	10	67,7	79,1	82,7	83,4	85,2	85,4	87,4	88,4
10											
(C)	2,1	175	10	72,7	75,3	81,5	82,1	82,5	84,4	85,3	88,5
11											
(C)	2,1	175	10	72,7	75,3	80,5	82,1	82,5	84,4	85,3	88,5

Para uma melhor observação visual, os dados obtidos nas reações de esterificação do óleo de andiroba hidrolisado foram também plotados nos gráficos 5.1, 5.2 e 5.3 relacionando a conversão com o tempo de reação.

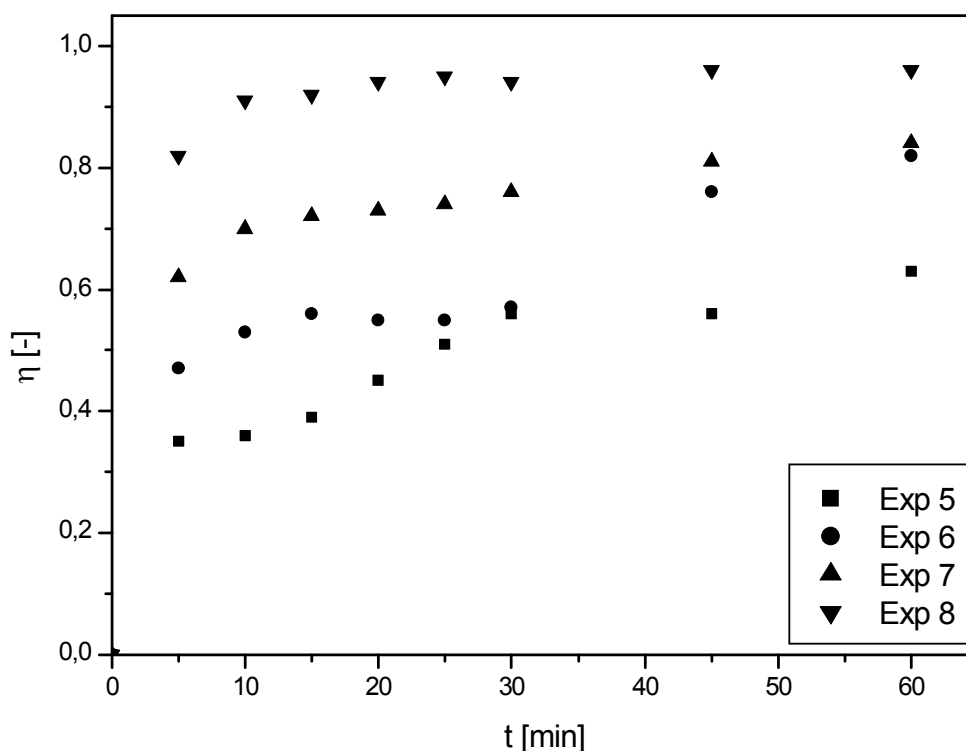
**Gráfico 5.1:** Conversão x tempo de reação sem catalisador



Observa-se mais nitidamente a forte influência da temperatura, onde o nível superior (Exp. 3 e 4) tem uma configuração onde a conversão é sempre superior ao nível inferior (Exp. 1 e 2), mesmo sem a utilização de catalisador, mostrado no Gráfico 5.1. Observa-se também que no mesmo nível de temperatura há um aumento da conversão com o aumento da relação molar.

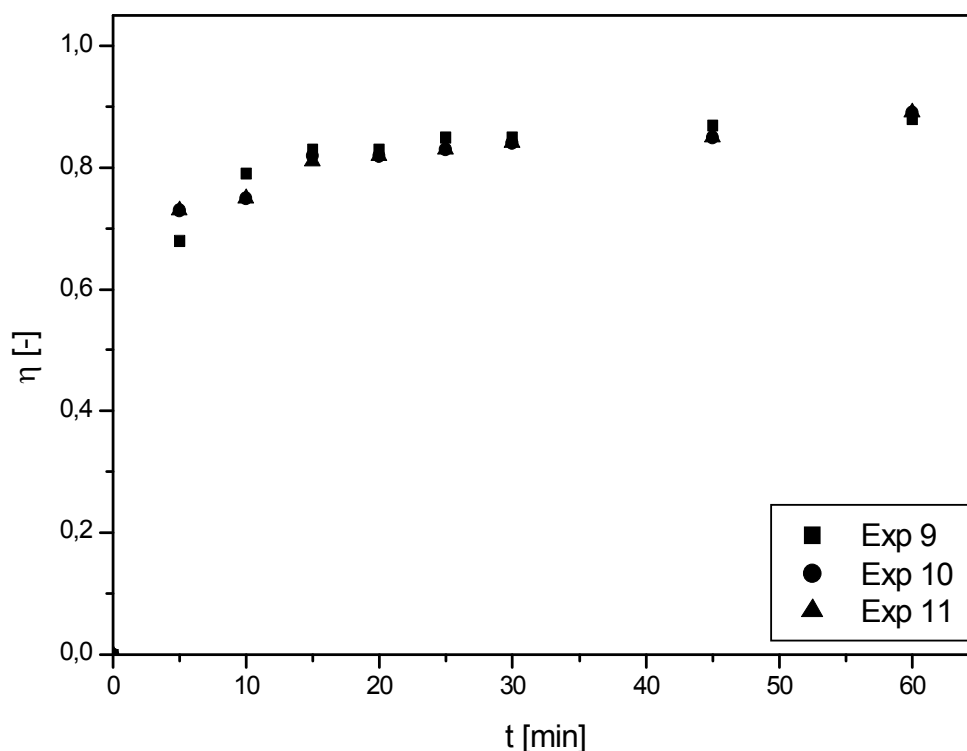
O mesmo comportamento pode ser observado visualmente, nos experimentos usando-se catalisador, mostrado no Gráfico 5.2. As conversões são levemente superiores aos observados nos experimentos feitos sem catalisador, demonstrando que a presença de catalisador nestes níveis influenciam menos que a temperatura (TE) e a relação molar (RM).

**Gráfico 5.2:** Conversão x tempo de reação com 20 % de catalisador



No Gráfico 5.3 são representados os valores de conversão para o ponto central. Pode-se ver que em aproximadamente 30 minutos a reação é completa não havendo variação significativa após esse período.

**Gráfico 5.3:** Conversão x tempo de reação com 10 % de catalisador



#### 5.4 ANÁLISE DOS FATORES

Pela observação do comportamento dos dados obtidos nos experimentos de esterificação, percebe-se que o aumento da conversão após 60 min é quase nulo, e por isto, foi considerada a conversão neste tempo para análise estatística da influência dos fatores RM (X1), TE (X2) e CA (X3). O tratamento dos dados no software Statistica mostrou melhor ajuste em termos quadráticos no modelo matemático em função do resultado significativo para a análise de curvatura. Nesse caso, seria necessária a adição de pontos axiais ou, em outra situação, a redefinição dos intervalos das variáveis estudadas e execução dos experimentos considerando um planejamento composto central.

Durante o momento de execução dos experimentos não houve possibilidade de repetição dos mesmos. Em virtude disso, não são apresentados os resultados com análise de curvatura onde o  $R^2$  fica próximo da unidade (0,999), mas somente os resultados considerando apenas o possível comportamento linear, mesmo com um coeficiente de correlação bem baixo, em torno de 0,8.

O modelo de regressão proposto é da forma da Equação 6. Essa regressão é um modelo de regressão linear probabilístico no qual a partir dos dados experimentais cria-se uma equação da conversão em função das variáveis estudadas.

$$\eta = a + bX_1 + cX_2 + dX_3 + eX_1X_2 + fX_1X_3 + gX_2X_3 + hX_1X_2X_3 \quad (6)$$

#### 5.4.1 Efeitos estimados

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados obtidos da regressão linear dos dados experimentais de conversão em 60 minutos (coeficientes e intervalo de confiança) e do coeficiente de correlação  $R^2$ .

**Tabela 5.4:** Coeficientes estimados pelo modelo de regressão linear

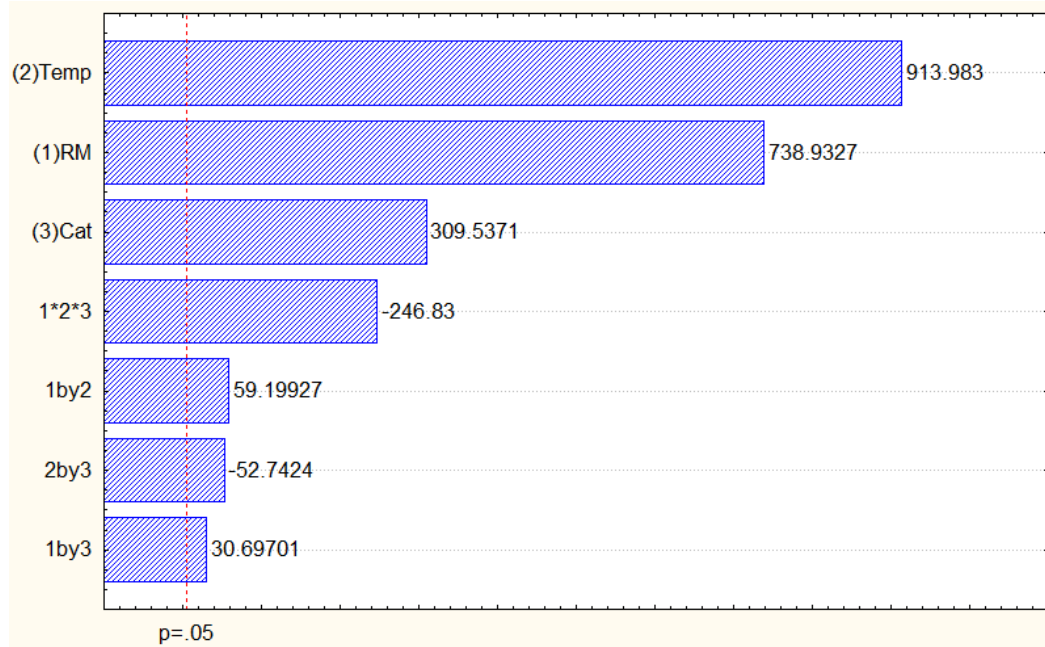
<b>Coeficientes</b>	<b>Efeitos estimados</b>	<b>Erro Padrão</b>
<b>Média</b>	81,03818	0,008704
RM( $X_1$ )	15,08500	0,020412
TE ( $X_2$ )	18,65500	0,020412
CA ( $X_3$ )	6,32000	0,020412
$X_1 X_2$	1,21000	0,020412
$X_1 X_3$	0,62500	0,020412
$X_2 X_3$	-1,07500	0,020412
$X_1 X_2 X_3$	-5,04000	0,020412

Os coeficientes estimados das variáveis isoladas e de suas combinações binárias e ternárias mostradas na Tabela 5.4 indicam efeitos significativos para a resposta  $\eta_{60}$  devido os mesmos apresentarem uma ordem de grandeza superior ao erro. Observa-se também que o aumento dos níveis inferior para o superior das variáveis  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  propiciam um acréscimo na variável resposta, sendo mais evidenciado na variável  $X_2$ , pois esta apresenta um efeito de 18,65 na variável resposta.

Essas observações também podem ser confirmadas por uma análise gráfica. O gráfico de Pareto (Gráfico 5.4) mostra a maior influência dos efeitos principais destacando-se a temperatura, representada pela variável  $X_2$ , enquanto que as interações binárias não são significativas, podendo ser

considerada apenas a interação das três variáveis, a um nível de significância de 5 %.

**Gráfico 5.4:** Efeitos de interação linear para conversão em 60 min



Assim, o modelo probabilístico da influência dos fatores pode ser considerado como representado pela Equação 7:

$$\eta = 81,038 + 15,085X_1 + 18,655X_2 + 6,32X_3 + 1,21X_1X_2 + 0,625X_1X_3 - 1,075X_2X_3 - 5,04X_1X_2X_3 \quad (7)$$

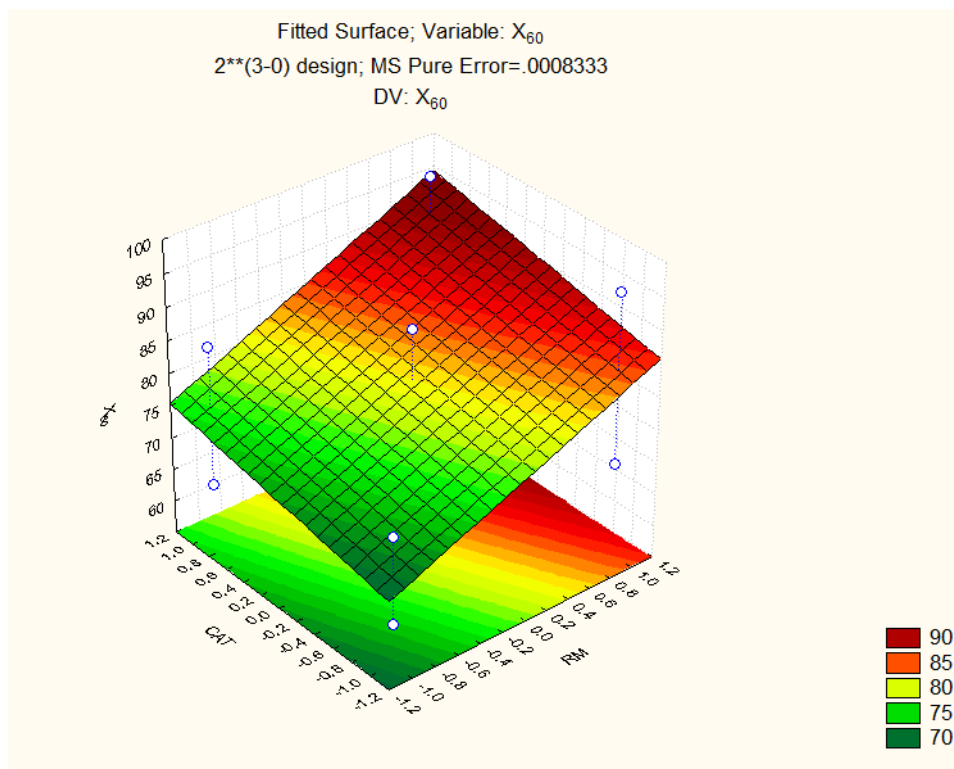
O termo independente (81,038) representa a media global das 11 conversões obtidas nos experimentos e o valor do coeficiente de cada variável investigada é igual ao valor do efeito dividido pelo número de níveis (2, neste caso). Os erros dos coeficientes foram calculados baseados nos resultados obtidos nos experimentos realizados no ponto central e foram considerados constantes.

O valor de  $R^2$  é definido como a quantidade de variabilidade nos dados, explicada ou considerada pelo modelo de regressão.

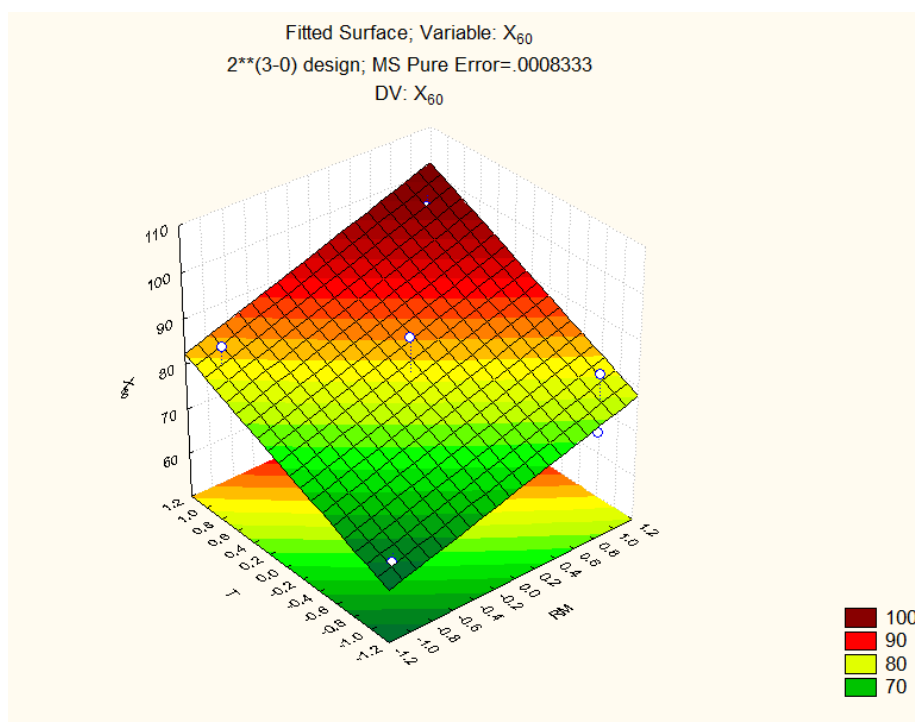
### 5.4.2 Superfícies de resposta

Os gráficos 5.5, 5.6 e 5.7 representam as superfícies de resposta para a variável conversão em função das variáveis operacionais de entrada. Observa-se que as variáveis TE e RM são as mais significativas para a resposta em virtude de sua maior inclinação nos planos representativos das superfícies de resposta nas quais figuram. Analisando as superfícies e respectivos contornos em conjunto, conclui-se que a melhor condição operacional, ou seja, aquela que propicia a maior conversão está no nível superior (+1) para todas as variáveis, ou seja, TE = 200 °C, RM = 3,0 e CA = 20 %.

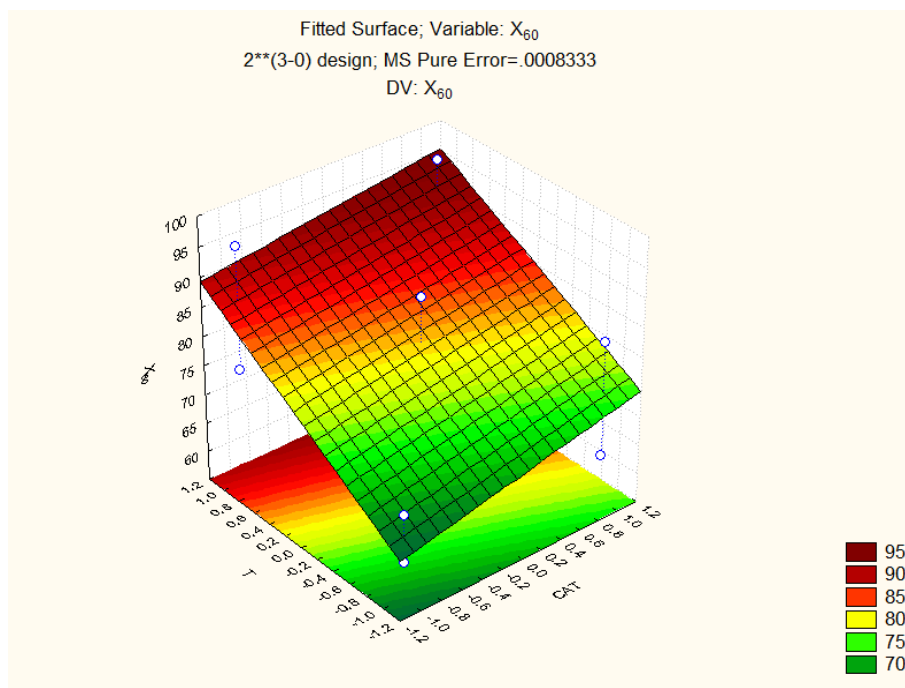
**Gráfico 5.5:** Superfície de resposta para a conversão em função de CA e RM, mantendo-se TE no ponto central



**Gráfico 5.6:** Superfície de resposta para a conversão em função de TE e RM, mantendo-se CA no ponto central



**Gráfico 5.7:** Superfície de resposta para a conversão em função de TE e CA, mantendo-se RM no ponto central



## 5.5 MODELAGEM CINÉTICA

Os resultados experimentais mostram que houve reação de esterificação sem a presença de catalisador, observando-se uma forte influência da



temperatura nos níveis estudados. Isto já foi comprovado por outros autores nesta faixa de temperatura, comprovando a ativação da reação nas proximidades do ponto crítico. Pinnarat e Savage (2010) fazendo a esterificação de ácido oléico com etanol que tem temperatura crítica semelhante ao metanol, em torno de 240°C, obtiveram conversões em torno de 50% a 150°C e de 90% a 200°C, num tempo de 4 horas de reação. Estudando a reversibilidade da reação, através de experimentos de hidrólise do oleato de etila e esterificação do ácido oléico com etanol sem utilização de catalisador, Changi, Pinnarat e Savage (2011) obtiveram conversões de até 98%. No entanto, o tempo de reação é muito longo, o que pode ser reduzido pela aceleração da reação com o uso de catalisador.

Modelos completos para avaliação da cinética de processos com reação heterogênea devem levar em consideração a migração dos reagentes para os sítios ativos do catalisador, a velocidade da reação e a difusão dos produtos de volta para o meio fluido, envolvendo assim parâmetros de transferência de massa e da reação química.

Neste trabalho, devido o indicativo de que o catalisador auxilia o processo apenas no sentido de aumentar a velocidade da reação, esta foi tomada como etapa controlante do processo.

Assim, se fez um ajuste dos dados experimentais obtidos neste trabalho com o modelo apresentado por Song et al. (2010) para esterificação do ácido oléico com metanol usando catálise homogênea com acetato de zinco. O modelo considera o consumo de ácido oléico (A) por uma reação de ordem n, num reator em batelada com volume constante, ou seja

$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A^n \quad (8)$$

Considerando a conversão,  $\eta$ , a equação diferencial representativa é

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{K}{C_{A0}} [C_{A0}(1-\eta)]^n \quad (9)$$

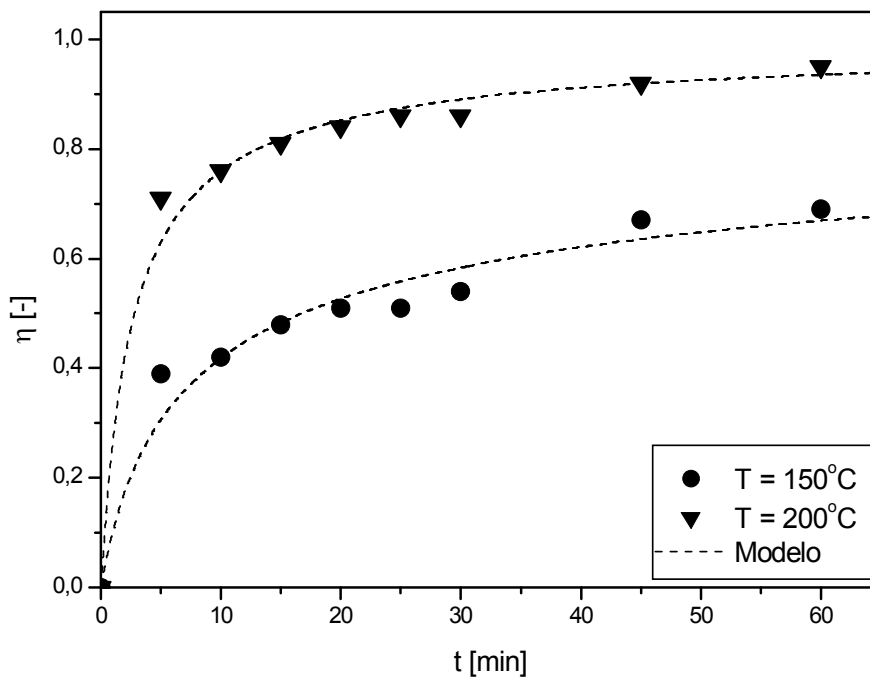
Onde  $C_{A0}$  é a concentração inicial do ácido oléico, tomado como 2,3123 mol/L para  $RM = 3$  e  $K$  é a constante da velocidade de reação, em  $(\text{mol/L})^{(1-n)}/\text{min}$ .

Integrando a Equação 9 para  $n \neq 1$ , resulta a Equação 10, usada no ajuste dos dados experimentais.

$$(1-\eta)^{(1-n)} = 1 + (n-1)KC_{A0}^{(n-1)}t \quad (10)$$

O Gráfico 5.8 mostra a representação do modelo junto com os dados obtidos nos experimentos 2 e 4, com  $RM = 3,0$  e temperaturas de 150 e 200 °C, respectivamente. Os valores de  $K$  foram, respectivamente, 0,0125  $(\text{L/mol})^{2,8}/\text{min}$  e 0,129  $(\text{L/mol})^{1,3}/\text{min}$ , enquanto os valores de  $n$  foram 3,8 e 2,3.

**Gráfico 5.8:** Ajuste do modelo cinético



## 5.6 QUALIDADE DO BIODIESEL PRODUZIDO

Na Tabela 5.5 são mostrados alguns parâmetros de qualidade dos biodieseis produzidos, para comparação com as especificações definidas pela ANP.

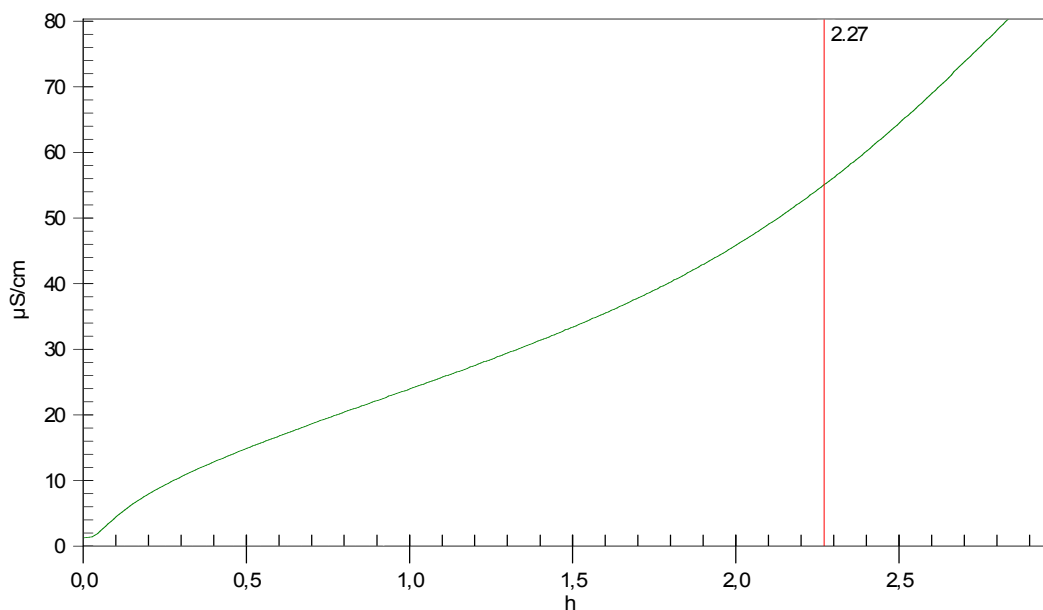
**Tabela 5.5:** Características dos biodieseis produzidos

<b>Análise</b>	<b>Com catalisador</b>	<b>Sem catalisador</b>	<b>ANP LIMITE</b>
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,8845	0,8859	0,850-0,90
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5,50	5,75	3,0 – 6,0
Teor de água (%)	0,001	0,003	0,05%
Resíduo de carbono (%)	0,0077	0,0050	0,050
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	8	11	19

### 5.6.1 Estabilidade à Oxidação

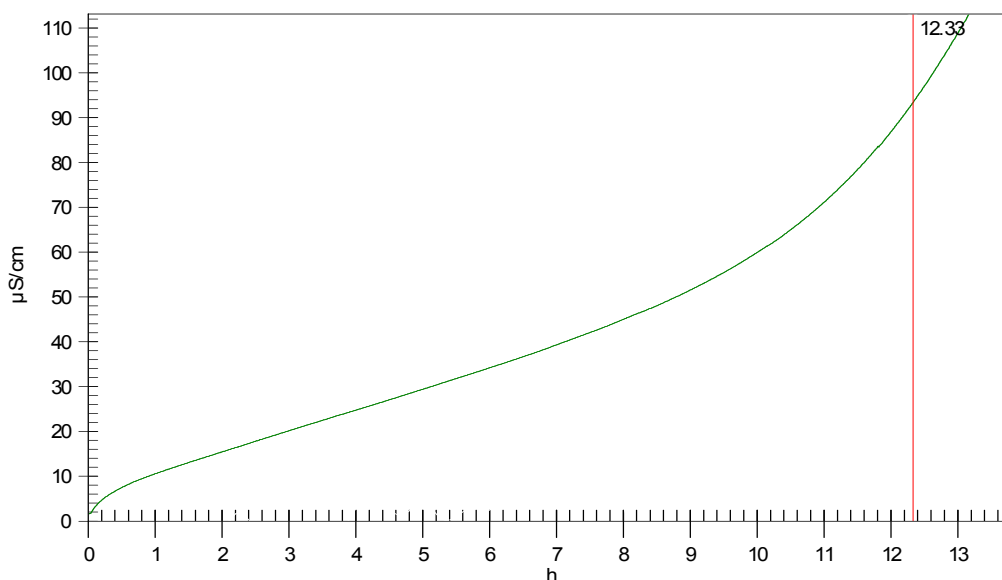
Nos Gráficos 5.9 e 5.10 estão representados os resultados das análises de estabilidade oxidativa nos biodieseis com e sem catalisador, respectivamente.

**Gráfico 5.9:** Oxidação da amostra com catalisador



Como pode ser observado no Gráfico 5.9, o resultado da estabilidade à oxidação da amostra com catalisador não ficou dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução nº 07 da ANP que exige um tempo mínimo de 6h a 110°C, já a amostra sem catalisador encontra-se dentro deste limite.

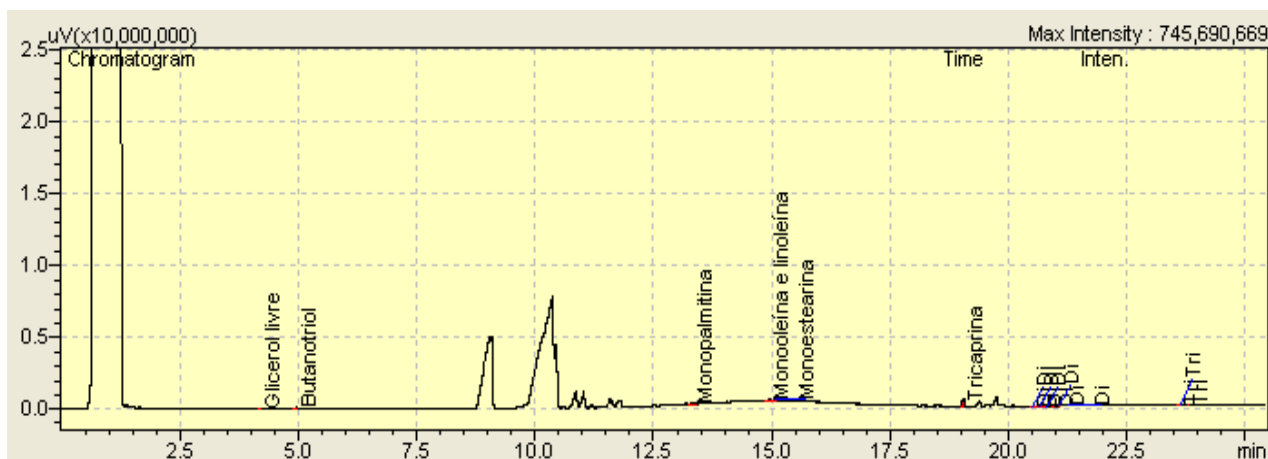
**Gráfico 5.10: Oxidação da amostra sem catalisador**



### 5.6.2 Contaminantes glicéricos

Os resultados das análises cromatográficas para Glicerol Livre, Total, Mono, Di e Triglicerídeos são mostrados nos cromatogramas das Figuras 5.1 e 5.2 e Tabela 5.6 e 5.7 para os biodieseis produzidos com e sem catalisador, respectivamente.

**Figura 5.1: Cromatograma do teor de Mono, Di e Triglicerídeos na reação catalisada**



**Tabela 5.6:** Resultados das análises cromatográficas da amostra com catalisador

<b>Característica</b>	<b>%</b>	<b>ANP</b>
Glicerol Livre	0,00222	0,02%
Monoglicerídeo	0,2534	Anotar
Diglicerídeos	0,0045	Anotar
Triglicerídeo	0,0096	Anotar
Glicerina Total	0,0695	0,25%

Como podem ser observados na Tabela 5.6 todos os resultados obtidos estão dentro dos limites máximos estabelecidos pela Resolução ANP N°7

**Figura 5.2:** Cromatograma do teor de Mono, Di e Triglicerídeos da reação não catalisada

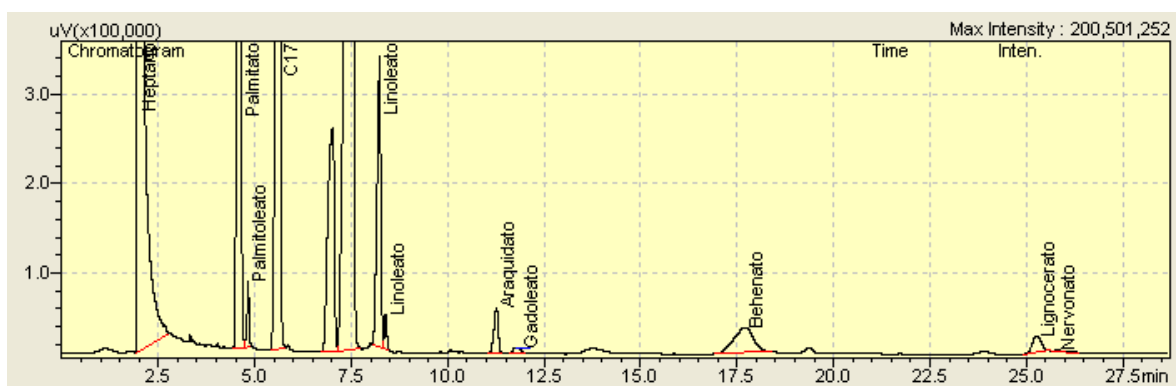
**Tabela 5.7:** Resultados das análises cromatográficas ésteres sem catalisador

<b>Característica</b>	<b>%</b>	<b>ANP</b>
Glicerol Livre	0,00874	0,02
Monoglicerídeo	0,0175	Anotar
Diglicerídeos	0,0416	Anotar
Triglicerídeo	0,0161	Anotar
Glicerina Total	0,0212	0,25

### **5.6.3 Teor de ésteres**

O cromatograma representativo do teor de ésteres metílicos no produto purificado bem como sua composição é mostrado na Figura 5.3 e na Tabela 5.8, respectivamente.

**Figura 5.3:** Cromatograma dos ésteres metílicos com catalisador

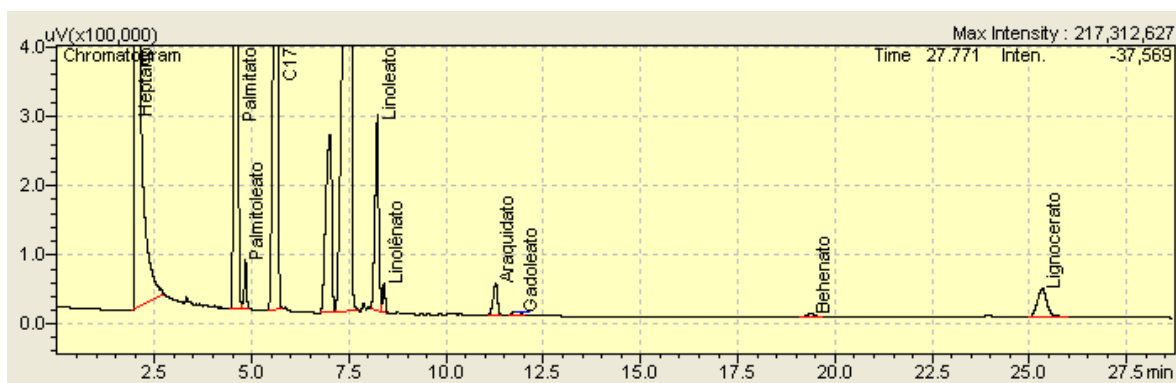


**Tabela 5.8:** Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos

Éster metílico	%
Miristato	0,0486
Palmitato	28,5879
Palmitoleato	0,8664
Estearato	9,1073
Oleato	48,3034
Linoleato	6,8297
Linolenato	0,5233
Araquidato	1,2379
Gadoleato	0,2815
Behenato	3,2022
Lignocerato	0,9551
Nervonato	0,0568

Da mesma forma na Figura 5.4 e na Tabela 5.9 pode-se observar o cromatograma referente aos picos dos ésteres metílicos no produto final (purificado) e o perfil cromatográfico dos mesmos.

**Figura 5.4:** Cromatograma dos ésteres metílicos sem catalisador



**Tabela 5.9:** Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos

Éster metílico	%
Miristato	0,0555
Palmitato	29,8951
Palmitoleato	1,0113
Estearato	9,4663
Oleato	48,2104
Linoleato	6,4205
Linolenato	0,6228
Araquidato	1,2345
Gadoleato	0,2915
Behenato	0,2530
Lignocerato	2,5393

## **6 CONCLUSÕES**

O tratamento estatístico dos dados experimentais da esterificação do óleo de andiroba hidrolisado mostrou uma forte influência da temperatura nos níveis usados de 150 a 200°C, sendo também influenciado em menor grau pela relação molar dos reagentes. A presença do catalisador aumentou a velocidade da reação e o rendimento global no tempo de reação considerado de 60 minutos, mostrando sua importância no processo.

A qualidade do biodiesel produzido esteve dentro das especificações da ANP apesar do teor de monoglicérido elevado em relação aos demais resíduos glicéricos, nos experimentos com catalisador.

O modelo matemático de dois parâmetros, constante da velocidade de reação e ordem da reação, ajustou bem os resultados experimentais, demonstrando que pode ser utilizado numa simulação deste processo de produção de biodiesel por hidroesterificação.



## BIBLIOGRAFIA

AIKEN, J. E. Process for production of biodiesel from high acid feed. US 20070261294. 10 maio 2006, 15 nov. 2007.

ALMEIDA, C. M. **Biocombustível**: uma análise econômica para a região metropolitana de Salvador. (Monografia de bacharelado). Universidade Estadual de Santa Cruz, Ciências Econômicas, Ilheus, 2002

ALMEIDA, R.M.; NODA, L.K.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol Utilizando Catalisador Superácido -  $TiO_2/SO_4$ . CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE14º, Porto de Galinhas, set. 2007. **Anais**, Porto de Galinhas

ANP. Superintendência de Estudos Estratégicos. Importações e exportações: metros cúbicos. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/doc/dados\\_estatisticos/Importacoes\\_e\\_Exportacoes\\_m3.xls](http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Importacoes_e_Exportacoes_m3.xls). Acesso em 13/09/2010.

[ 2]ANUÁRIO ESTATÍSTICO. Rio de Janeiro: ANP, 2003.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C. Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts. WO 096962 A1, 2004.

BAYNE, K. C.; RUBIN, I. B. Practical experimental designs and optimization methods for chemists. VCH Publisher. 1986.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 363-378, 2005.

BENEDETTI, O.; PADULA, A. D.; PLÁ, J. A.; RATHMANN, R. **Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira** 2005. Disponível em:

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOBUFRGS>. Acesso em: 16 de agosto de 2010.

BRAGA, V.S.; MACEDO, J.L.; GARCIA, F.A.; CARVALHO, I.B.L., RESCK, I.S.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Esterificação de ácido oléico utilizando catalisadores contendo pentóxido de nióbio suportado em cinza de casca de arroz. In: *Encontro de Catálise*, Aracaju-SE, 2006.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003

CARMO JR., A.; DINIZ, C.T.; COSTA, C.E.F.; ZAMIAN, J.R.; ROCHA FILHO, G.N. Obtenção de biodiesel a partir da esterificação do ácido palmítico utilizando Al-MCM-41 como catalisador. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, 14 Porto de Galinhas-PE, set. 2007.

CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; MANTOVANELLI, R. O.; ANTUNES, A. C.; ARANDA, D. A. G. Esterificação de Ácidos Graxos de Palma via Catálise Heterogênea. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE 13* Foz do Iguaçu, set. 2005.

CARVALHO, C. E. G. DE; FARIAS, A. M. D. DE; PASTURA, N. M. R.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. DE A. Avaliação do sistema Na/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13*, Foz do Iguaçu, set. 2005.

CHANGI, Shujauddin; PINARRAT, Tanawan; SAVAGE, Philip E. Modeling Hydrolysis and Esterification Kinetics for Biofuel Process. **I e EC Research**

DABDOUB, M.; Energia limpa para o Brasil. Porta Única – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.portalunica.com.br/referencia/entrevista.jps?pkEntrevista=6>. Acesso em: 14/07/2010

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, v.47 , n.15-16, p.2271-2282, 2006

DI SERIO, M; TESSER, R; PENGMEI, L; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, *Energy and Fuels*, v.22, n.1, p 207-217.

DOMINGOS, A. K. Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação. *Dissertação (Mestrado Química Orgânica)* - Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, 2005.

DOSSIN, T.F.; REYNIERS, M.F.; MARIN, G.B. Kinetics of heterogeneously MgO catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B-Environmental*, v.61, n.1-2 , p35-45

GONÇALVES, J. DE A.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; JORDÃO, R.G.; ABREU, F.R.; ARANDA, D. A. G. Análise de Reatividade e Modelagem Empírica da esterificação de compostos Modelos sobre Ácido Nióbico para a Produção de Biodiesel. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14º* Porto de Galinhas, set. 2007.

EBIURA, T.; ECHIZEN, T.; ISHIKAWA, A.; MURAI, K.; BABA, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v.283, n.1-2, p. 111-116, 2005

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass & Bioenergy* v.30, n-10, p.870-873, Oct. 2006

FURUTA, S.; Matsubishi, H.; Arata, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*. V.5, n.12, p.712-723, Dec.2004

JOÃO, R. R.; SANTOS, R. T. P.; NELE, M.; ARANDA, D. A. G. **Modelagem Empírica da conversão de ácidos graxos de palma a biodiesel**. In: 20º Simpósio Ibero- Americano de Catálise, 2006.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.116, n.1, p.61-66, feb. 2006

HUBBERT, M.K; *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*. Shell Development Company 95, p. 20-25, 1956.

KONCAR, M.; MITTELBACH, M.; GOSSLER, H.; HAMMER, W. **Method for preparing fatty acid alkyl esters**. US 20030004363, 4 junho 2002, 2 jan. 2003.

LIMA, L. L. **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação do Óleo de Mamona e Soja**. Tese de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, p. 5353-5363, 2005.

LUCENA, T. K. **O biodiesel na matriz energética brasileira**. Monografia (Bacharelado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio Janeiro, Instituto de Economia, 2004.

LUXEM, F. J.; GALANTE, J. H.; TROY, W. M.; BERNHARDT, R. R. **Method of making alkyl esters using glycerin**. *United States Patent 7087771*, 12 agosto 2003, 23 nov. 2004.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, n.1, p.1-15, Oct.1999

MARTINS, R.L.; SCHMAL, M. Methane Activation on Superacidic Catalysts Based on Oxoanion Modified Zirconium Oxide, **Applied Catalysis** v.308, p. 143-152, 2006.

MARKLEY, K. S. **Fatty Acids**. New York: Interscience Publishers, 1960. Parte 1 e 2

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V., S.-Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonic acid functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of Catalysis**. V.212, n.2, p.329-36

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, n-3, p.248-268, June

MORETTO, E.; ALVES, R. F. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. Florianópolis: UFSC, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

PACHECO, F.; **Biodiesel: será o combustível do futuro?** Bahia: Conjuntura e Planejamento, SEI, n ° 122, 2003. 26-31 p. Disponível em: [http://www.sei.bagov.br/publicacoes/bahia\\_analise/conj\\_planejamento/pdf/c&p122/artigo%202.pdf](http://www.sei.bagov.br/publicacoes/bahia_analise/conj_planejamento/pdf/c&p122/artigo%202.pdf) Acesso em: 14/04/2010

PINARRAT, Tanawan; SAVAGE, Philip E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol, **The Journal of Supercritical Fluids** p.53-59, 2010

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel:

na overview. **Journal Brazilian Chemical Society**. v.16, n.6 p. 1313-1330. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 2005.

PINTO, G.P. Contribuição ao estudo químico do óleo de andiroba. Belém, IAN, 1956. (IAN. Boletim Técnico, 31)

REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation: Science and Engineering**. New York: CRC Press, 2007.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. DE A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K.; ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*ricinus communis L.*) e soja (*glycine max*). In: **Congresso Brasileiro de Catálise, 14** Porto de Galinhas-PE, Set. 2007.

RODRIGUES, B. W.; CONSTANTINO, A. M.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; ZOTIN, F. M. Z.; ARANDA, D. G. Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneos. In: **Congresso Brasileiro de Catálise**, 13 Foz do Iguaçu-PR, 2005.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E. SORENSON, S.C.; PRYDE, E.H. Diesel fuel form thermal decomposition of Soybean. **Journal American Oil Chemical Society**, v.65, n.11, p.1781-86, 1998

SILVA, C.L.M. da. Obtenção de ésteres Etilícos a partir da Transesterificação do óleo de Andiroba com Etanol. Dissertação (Mestrado em Química) UNICAMP, Campinas SP

SMITH, G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. New York: Academic Press, 1999.

SONG, Chengcai; Qi, Yongqin. Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol. **Renewable Energy** p. 625-628, 2010

STICHERT, W.; SCHUTH, F.; KUBA, S.; KNOZINGER, H. Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results, ***Journal of Catalysis***, 198 (2), p. 277-285, 2001.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Alcoólise de Óleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos. In: *I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL*, Brasília, DF. 2006.

SCABIO, A., FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S. 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

SRIVASTAVA, A., PRASSAD, R. Triglycerides-based diesel fuel. ***Renewable & Sustainable Energy Reviews***, v.4, n.2, p.111-133, June, 2000

SUAREZ, P. A. Z. Produção de Biodiesel na Fazenda. Viçosa, MG. CPT 220p, 2006.220p

TANABE, K.; OKASAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. ***Applied Catalysis A: General***, v.133, n. 2, p. 191-218, 1995.

TANABE K. Application of niobic oxides as catalysts. ***Catalysis Today***, v.8, n.1, p.1-11

TANABE K. Catalytic application of niobium compounds. ***Catalysis Today***, v.78, n.1-4, p.65-77. Feb 2003

TANABE K. Niobic Acid as an unusual acidic solid material. ***Mat. Chem. Phys.***; v.17, n. 1-2 p.217-225, 1997

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, n.10, p.1097-1107, june 2005

VIEIRA, A. P. **Síntese de ésteres monoalquílicos de ácido palmítico utilizando zeólitas e lipase imobilizada**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2005

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management*, v.48 n.1, p. 184-188, 2007.

WEISSMAN, J.G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity, *Catalysis Today*, v.28 n.1-2, p. 159-166, 1996.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v.300, n.1, p.67-74, jan.2006