

NICOLE MARQUES HOFF LIS

**LEVANTAMENTO DE DADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA PARA PROJETO DE UMA
UNIDADE PILOTO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processos Químicos, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Moacir Kaminski.

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

NICOLE MARQUES HOFF LIS

LEVANTAMENTO DE DADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA PARA PROJETO DE UMA
UNIDADE PILOTO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processos Químicos, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Moacir Kaminski
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Prof. Dr. Nei Hansen de Almeida
Departamento de Engenharia Química, PUC-PR

Prof^a. Dr^a. Regina Weinschutz
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Prof. Dr. Emerson Martim
Departamento de Engenharia Química, PUC-PR

Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Curitiba, 15 de dezembro de 2004.

Dedico este trabalho ao amor...

Ao amor divino Daquele que me guia...

Ao amor carinhoso das pessoas que me cercam...

Ao amor acolhedor dos familiares que me norteiam...

Ao amor apaixonado daquele que me acompanha...

Ao amor incondicional de ser mãe...

Ao amor desafiador pela busca do conhecimento.

“Todos os que lutam, reconhecem que os sonhos têm força propulsora. Por isso é importante restaurar os sonhos que se frustraram, realizar os que ainda não foram realizados e reformular os sonhos com defeito”.

Bob Richards

PUBLICAÇÕES

ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA DE PETRÓLEO E DERIVADOS (12 : 2003 : Maranhão). Cinética da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja Degomado: Biodiesel. Maranhão: Outubro de 2003.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (15 : 2004 : Curitiba). Esterificação e Transesterificação Etílica do Óleo de Soja Degomado: Biodiesel. Curitiba – Paraná: 26 a 29 de Setembro de 2004.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE GRÁFICOS.....	xi
LISTA DE QUADROS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SIGLAS.....	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xviii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. MOTOR À DIESEL.....	3
2.2. ÓLEO DIESEL.....	5
2.2.1 Conceito e especificações brasileiras.....	5
2.2.2 Visão econômica – dados estatísticos.....	6
2.3. ÓLEO VEGETAL.....	8
2.3.1. Conceito e especificações.....	8
2.3.2. Visão econômica – dados estatísticos.....	10
2.3.3. Utilização de óleos vegetais em motores à diesel.....	12
2.3.3.1. <i>In natura</i>	13
2.3.3.2. Microemulsões.....	14
2.3.3.3. Pirólise e craqueamento catalítico.....	14
2.3.3.4. Transesterificação.....	15
2.4. BIODIESEL.....	16
2.4.1. Histórico.....	16
2.4.1.1. Demais países do Mundo.....	19
2.4.2. Viabilidade de produção no Brasil.....	22
2.4.3. Tecnologia da produção de biodiesel.....	24
2.4.3.1. Reações envolvidas na fabricação do biodiesel.....	24
2.4.3.2. Reagente óleo vegetal.....	26
2.4.3.3. Reagente álcool.....	27
2.4.3.4. Catalisador.....	32
2.4.3.5. Reações paralelas.....	35
2.4.3.6. Cinética da alcoólise.....	40
2.4.3.7. Análises dos ésteres de ácidos graxos.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1. MATÉRIA-PRIMA.....	50
3.2. MATERIAIS.....	50
3.3. MÉTODOS.....	51
3.3.1. Caracterização do óleo de soja degomado.....	51
3.3.1.1. Índice de acidez.....	51
3.3.1.2. Índice de saponificação.....	52
3.3.1.3. Índice de iodo.....	52
3.3.2. Propriedades físico-químicas do óleo de soja degomado.....	52
3.3.3. Propriedades do álcool etílico hidratado combustível.....	54
3.3.4. Preparo do catalisador.....	54
3.3.5. Etanolise do óleo de soja.....	55

3.3.5.1.	Otimização da concentração do catalisador.....	55
3.3.5.2.	Concentrações de álcool etílico e metodologia de ensaio.....	56
3.3.5.3.	Variação da temperatura de reação.....	57
3.3.5.4.	Transesterificações com separação intermediária de glicerina.....	57
3.3.5.5.	Reações em escala semi-piloto.....	58
3.3.6.	Análise Cromatográfica.....	59
3.3.7.	Análise por espectrofotômetro de ultravioleta.....	61
3.3.8.	Algumas propriedades termodinâmicas da reação.....	62
3.3.9.	Testes de repetitividade e reprodutividade.....	63
3.3.10.	Estudo do processo de fabricação do biodiesel.....	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	66
4.2.	PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	67
4.3.	PROPRIEDADES DO ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL.....	69
4.4.	ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.....	70
4.4.1.	Influência da concentração de catalisador.....	70
4.4.2.	Variação da concentração de álcool etílico.....	73
4.4.3.	Variação da temperatura de reação.....	76
4.4.4.	Transesterificações com separação intermediária de glicerina.....	79
4.4.5.	Reações em escala semi-piloto.....	82
4.4.6.	Análise Cromatográfica.....	82
4.4.7.	Análise por espectrofotômetro de ultravioleta.....	85
4.4.8.	Algumas propriedades termodinâmicas da reação.....	88
4.4.9.	Testes de repetitividade e reprodutividade.....	90
4.4.10.	Estudo e descrição do processo de fabricação do biodiesel.....	94
4.4.10.1.	Carga do reator.....	96
4.4.10.2.	Agitação do reator.....	96
4.4.10.3.	Reação de tranesterificação e processo de lavagem dos ésteres etílicos.....	98
4.4.10.4.	Recuperação do álcool etílico em excesso.....	99
5.	CONCLUSÃO	101
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	APÊNDICE 1	113
	APÊNDICE 2	114
	APÊNDICE 3	116
	APÊNDICE 4	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 –	MODELO DO MOTOR DE RUDOLF DIESEL.....	4
FIGURA 2.2 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MOTOR À DIESEL.....	4
FIGURA 2.3 –	FORMAS DE USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ENERGÉTICA.....	12
FIGURA 2.4 –	REAÇÃO DE ETANÓLISE DO TRIGLICERÍDEO.....	25
FIGURA 2.5 –	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS EM VÁRIAS RAZÕES MOLARES DE ÓLEO E ÁLCOOL.....	30
FIGURA 2.6 –	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DO ÓLEO DE GIRASSOL A PARTIR DE ALGUNS ÁLCOOIS E CATALISADOR 0,5% ALCÓXIDO METÁLICO.....	30
FIGURA 2.7 –	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DO ÓLEO DE SOJA A PARTIR DE ALGUNS ÁLCOOIS E CATALISADOR 1% ÁCIDO SULFÚRICO.....	31
FIGURA 2.8 –	EFEITO DA RAZÃO MOLAR METANOL:ÓLEO DE CANOLA NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS, TRATADOS À 350°C.....	31
FIGURA 2.9 –	EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DOS ÉSTERES BUTÍLICOS, NA RAZÃO MOLAR 1:30 ÓLEO DE SOJA: BUTANOL, COM 1% H ₂ SO ₄	33
FIGURA 2.10 –	EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO SEBO, A PARTIR DE CATÁLISE ÁCIDA E ALCALINA.....	34
FIGURA 2.11 –	CURVA DE ARRHENIUS PARA A BUTANÓLISE DO TRIGLICERÍDEO EM DIGLICERÍDEO COM 1% DE H ₂ SO ₄ À 77-117°C, RAZÃO MOLAR 1:30 DE ÓLEO:ÁLCOOL.....	41
FIGURA 2.12 –	EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS COM INTENSIDADE DE MISTURA N _{Re} = 6200.....	43
FIGURA 2.13 –	EFEITO DA INTENSIDADE DE MISTURA E TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS À 50°C.....	44
FIGURA 2.14 –	CURVA DE ARRHENIUS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM INTENSIDADE DE MISTURA N _{Re} = 6200.....	45
FIGURA 2.15 –	CURVA DE ARRHENIUS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE CANOLA, UTILIZANDO METANOL SUPERCRÍTICO.....	46
FIGURA 3.1 –	DENSÍMETRO AUTOMÁTICO, DMA 4500.....	53
FIGURA 3.2 –	REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR ALCÓXIDO METÁLICO.....	54
FIGURA 3.3 –	CROMATÓGRAFO CG-FID.....	60
FIGURA 3.4 –	ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis Cary 50.....	62

FIGURA 4.1 – CROMATOGRAMA DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	68
FIGURA 4.2 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO.....	71
FIGURA 4.3 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS NO REATOR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO.....	72
FIGURA 4.4 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO, VARIANDO COM A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO.....	74
FIGURA 4.5 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL.....	75
FIGURA 4.6 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	77
FIGURA 4.7 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	78
FIGURA 4.8 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO PARA TRANSESTERIFICAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA.....	80
FIGURA 4.9 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS PARA AS DUAS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA.....	81
FIGURA 4.10 – CURVA PADRÃO DO PALMITATO DE ISOPROPILA EM ÉTER DE PETRÓLEO: ÁREA NORMALIZADA DO PADRÃO EM FUNÇÃO DA SUA CONCENTRAÇÃO MOLAR.....	83
FIGURA 4.11 – EXEMPLO DE UM CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS JUNTAMENTE COM O PADRÃO INTERNO PALMITATO DE ISOPROPILA.....	84
FIGURA 4.12 – ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA AS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE ÓLEO DE SOJA PROGRAMADAS.....	86
FIGURA 4.13 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 422 nm.....	86
FIGURA 4.14 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 446 nm.....	87
FIGURA 4.15 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 475 nm.....	87
FIGURA 4.16 – CONSTANTE DE EQUILÍBRIO CALCULADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ESTIPULADA.....	89
FIGURA 4.17 – CURVA DE ARRHENIUS: LOGARITMO DA	

	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO CALCULADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ESTIPULADA.....	90
FIGURA 4.18 –	FLUXOGRAMA DE PROCESSO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	95
FIGURA 4.19 –	DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	97
FIGURA 4.20 –	VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	98

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 2.1 –	PRODUÇÃO NACIONAL DE DERIVADOS – 2002.....	7
GRÁFICO 2.2 –	IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DE ÓLEO DIESEL NO BRASIL – 2003.....	7
GRÁFICO 2.3 –	DISPÊNDIO MENSAL COM IMPORTAÇÃO DE ÓLEO DIESEL NO BRASIL – 2003.....	8
GRÁFICO 2.4 –	OFERTA E DEMANDA DO ÓLEO DE SOJA NO BRASIL, 2000/2001.....	12

LISTA DE QUADROS

QUADRO 2.1 – VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL NO MOTOR À DIESEL.....	13
QUADRO 2.2 – ESTUDOS REALIZADOS COM MICROEMULSÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E SOLVENTES.....	14
QUADRO 2.3 – MOTIVAÇÕES PARA VIABILIZAR A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL.....	23
QUADRO 2.4 – VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE METANOL OU ETANOL NA ALCOÓLISE.....	29

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 –	ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL.....	6
TABELA 2.2 –	CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS OLEAGINOSAS DE POTENCIAL USO ENERGÉTICO.....	9
TABELA 2.3 –	CARACTERÍSTICAS DE IDENTIDADE DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS.....	10
TABELA 2.4 –	COMPOSIÇÃO DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS EM ÁCIDOS GRAXOS.....	10
TABELA 2.5 –	OLEAGINOSAS E CAPACIDADE INSTALADA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS NO BRASIL, POR REGIÃO – 2002.....	11
TABELA 2.6 –	COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL NO MUNDO.....	24
TABELA 2.7 –	CONVERSÃO DE ÉSTERES METÍLICOS (% EM MASSA) NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS CRÚ E REFINADO.....	27
TABELA 2.8 –	RENDIMENTO DE ÉSTERES RELACIONADOS COM O TIPO DE ÁLCOOL.....	28
TABELA 2.9 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS COMUNS E DO METANOL SUPERCRÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	32
TABELA 2.10 –	COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES (% EM MASSA) PARA TRANSESTERIFICAÇÕES EM MEIO ALCALINO.....	36
TABELA 2.11 –	COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES (% EM MASSA) PARA TRANSESTERIFICAÇÕES CATALISADAS POR LIPASES.....	38
TABELA 2.12 –	COMPARAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE BUTANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.....	42
TABELA 2.13 –	ENERGIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS PARA AS REAÇÕES DE BUTANÓLISE E METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.....	43
TABELA 2.14 –	CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA À 50°C E INTENSIDADE DE MISTURA $N_{Re} = 6200$	44
TABELA 2.15 –	ENERGIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA PARA DIFERENTES INTENSIDADES DE MISTURA.....	45
TABELA 2.16 –	CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE CANOLA, PARA VÁRIAS TEMPERATURAS E PRESSÕES DE REAÇÃO, UTILIZANDO CINÉTICA DE 1ª ORDEM.....	46
TABELA 2.17 –	CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA, PARA AS TEMPERATURAS DE 220°C E 235°C, UTILIZANDO AS	

	TRÊS ETAPAS DE REAÇÃO IRREVERSÍVEIS.....	47
TABELA 3.1 –	RESUMO DAS CONDIÇÕES REALIZADAS NAS ETANÓLISES DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	54
TABELA 4.1 –	ÍNDICES DOS ÓLEOS DE SOJA DEGOMADO.....	66
TABELA 4.2 –	DENSIDADES DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	67
TABELA 4.3 –	COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.....	69
TABELA 4.4 –	DENSIDADES DO ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL À 20°C.....	69
TABELA 4.5 –	VALORES DA PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO.....	70
TABELA 4.6 –	CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS NO REATOR, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO, PARA 30 MINUTOS DE REAÇÃO COM EXCESSO DE 179% EM ÁLCOOL.....	71
TABELA 4.7 –	PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO.....	74
TABELA 4.8 –	VALORES DA CONCENTRAÇÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO.....	75
TABELA 4.9 –	PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	76
TABELA 4.10 –	VALORES DA CONCENTRAÇÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	77
TABELA 4.11 –	PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO PARA AS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA.....	79
TABELA 4.12 –	CONCENTRAÇÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS PARA AS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA.....	80
TABELA 4.13 –	ÁREAS CROMATOGRÁFICAS ENCONTRADAS PARA AS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DO PADRÃO PALMITATO DE ISOPROPILA EM ÉTER DE PETRÓLEO E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES MOLARES.	83
TABELA 4.14 –	ABSORBÂNCIAS E CONCENTRAÇÕES MOLARES DO TRIGLICERÍDEO PARA OS COMPRIMENTOS DE ONDA: 422 nm, 446 nm E 475nm.....	85
TABELA 4.15 –	ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E DE REAÇÃO À 25°C E CONSTANTES DO CALOR ESPECÍFICO PARA OS COMPONENTES E A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	88
TABELA 4.16 –	CONSTANTES DE EQUILÍBRIO CALCULADAS PARA TEMPERATURAS DE REAÇÃO ALEATÓRIAS.....	89

TABELA 4.17 –	LOGARITMO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ALEATÓRIAS.....	90
TABELA 4.18 –	ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL E DOS COMPRIMENTOS DE ONDA 422 nm, 446 nm E 475 nm PARA AS ETANÓLISES DOS TESTES DE REPRODUTIVIDADE.....	91
TABELA 4.19 –	SOMATÓRIA DAS ÁREAS CROMATOGRÁFICAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL PARA AS ETANÓLISES DOS TESTES DE REPRODUTIVIDADE.....	91
TABELA 4.20 –	TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO DAS ETANÓLISES, EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL E DOS COMPRIMENTOS DE ONDA 422 nm, 446 nm E 475 nm.....	92
TABELA 4.21 –	TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA A SOMATÓRIA DAS ÁREAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS DAS ETANÓLISES, EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL.....	92
TABELA 4.22 –	TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA A ÁREA DO PADRÃO INTERNO PALMITATO DE ISOPROPILA ACRESCENTADO ÀS AMOSTRAS DAS ETANÓLISES....	93
TABELA 4.23 –	TESTE DE REPETITIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM UMA MESMA AMOSTRA DE BIODIESEL.....	93
TABELA 4.24 –	TESTE DE REPETITIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ÁREAS DO PADRÃO PALMITATO DE ISOPROPILA E DOS ÉSTERES ETÍLICOS EM UMA MESMA AMOSTRA DE BIODIESEL.....	93
TABELA 4.25 –	DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	97
TABELA 4.26 –	VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	98

LISTA DE SIGLAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais.
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP – Agência Nacional do Petróleo.
AOAC – Official Methods of Analysis: oils and fats.
ASTM – American Society for Testing and Materials.
BOMEM – Equipamento de infravermelho.
CAT-RN-LEC – Capacitação e Assistência Técnica à Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da Qualidade de Combustíveis.
CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa.
CG – Cromatografia à gás.
CIDE – Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico.
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
COELCE – Companhia de Eletricidade do Ceará.
COFINS – Contribuição para a Seguridade Social.
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento.
CPG – Cromatografia de Permeação em Gel.
CTA – Centro Técnico Aeroespacial do Ministério da Aeronáutica.
DIN – Deutsches Institut für Normung.
DMA – Densímetro Automático.
EN – Norma européia.
FAME – Fat Acids Methyl Ester.
FID – Flame Ionization Detector.
FOB – Free on board.
GC – Gas Chromatography.
HPLC – High Pressure Liquid Chromatography.
ICMS – Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços.
IMCOPA – Importação, Exportação e Indústria de Óleos Ltda.
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
IVTF – Infravermelho.
LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos.
MAN – Grupo de empresas de Munique, Alemanha.
MCT – Ministério de Ciência e Tecnologia.
MERCK – Indústria química e farmacêutica da Alemanha.
MMA – Ministério do Meio Ambiente.
MS – Mass Spectrophotometer.
NASA – National Aeronautics and Space Administration.
NBB – National Biodiesel Board.
NBR – Norma Brasileira.
NR – Norma Regulamentada.
NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial.
OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo.
P.A. – Para Análise.
PASEP – Patrimônio do Servidor Público.
PIE – Ponto Inicial de Ebulição.
PIS – Programas de Integração Social.
PFE – Ponto Final de Ebulição.

PUC-PR – Pontifícia Universidade Católica do Paraná.
R – Coeficiente de correlação.
RID – Detector de Índice de Refração.
RMN – Ressonância Magnética Nuclear.
SECEX – Secretaria de Comércio Exterior.
TCL – Thin Layer Chromatography Analyser.
TECBIO – Tecnologia em Biodiesel.
UFPR – Universidade Federal do Paraná.
URBS – Empresa de Urbanização de Curitiba.
UV-vis – Ultravioleta Visível.

LISTA DE SÍMBOLOS

K – Constante de equilíbrio.
TG – Triglicerídeo.
DG – Diglicerídeo.
MG – Monoglicerídeo.
GL – Glicerina.
EE – Éster Etílico.
AG – Ácidos graxos.
Ea – Energia de ativação.
N_{Re} – Número de Reynolds.
rpm – rotações por minuto.
rps – rotações por segundo.
m/m – concentração mássica.
v/v – concentração volumétrica.
MLAB – Programa Computacional MatLab.
R – Constante ideal dos gases.
T – Temperatura.
T₀ – Temperatura inicial.
T₁ – Temperatura de referência.
T₂ – Temperatura em que a reação se processa.
A – Constante de Arrhenius.
cp – Calor específico.
cp_r – Calor específico médio.
Δa, Δb, Δc, Δd – constantes do calor específico.
Δa_r, Δb_r, Δc_r, Δd_r – constantes do calor específico médio.
ΔH_f^o - Entalpia de formação à 25°C.
ΔH_r - Entalpia de reação à 25°C.
logK – Logaritmo para a constante de equilíbrio.
MM – Massa molecular.
CM – Concentração molar.
%M – Porcentagem molar.
TQ – Tanque.
TC – Trocador de calor.
B – Bomba.
L – Diâmetro do agitador.
N – Velocidade de rotação.
ρ – Massa específica.
μ – Viscosidade.
V – Vaso de processo.
PM – Peso molecular.
M – Massa.
A – Área cromatográfica.
EtOH – álcool etílico.
n – número de medições.
s – Desvio padrão.
x_i – resultado da medição de ordem i = 1, 2, 3,...,n.
x̄ – Média aritmética.

s_m – desvio experimental da média.

i – intervalo de confiança.

$t_{\alpha/2}$ – parâmetro estatístico calculado segundo a Distribuição t de Student.

$n-1$ – graus de liberdade.

$\alpha/2$ – nível de significância.

v – variação percentual em torno da média.

RESUMO

Para contribuir com o desenvolvimento dos países essencialmente agrícolas, Rudolf Diesel construiu um motor para ser alimentado por óleos vegetais. Em 1900, o motor Diesel foi testado, pela primeira vez, com petróleo, álcool e óleo de amendoim. Apesar da tentativa frustrada de utilizar óleo vegetal, tal acontecimento inspira pesquisadores de todo o mundo a produzir combustíveis a partir de óleos vegetais, como por exemplo, o biodiesel. Derivado do óleo vegetal, o biodiesel é composto de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, provindos da reação de alcoólise do triglicerídeo. Ao empregar óleo de soja degomado e álcool etílico, matérias-primas renováveis e em abundância no nosso país, procurou-se levantar parâmetros cinéticos da etanólise do óleo de soja degomado, com o intuito de otimizar a produção de biodiesel. A princípio, foram realizadas a caracterização físico-química dos reagentes (óleo de soja degomado e álcool etílico) com a finalidade de direcionar os fatores que influenciam a reação de transesterificação, os ensaios analíticos e as análises quantitativas dos produtos formados. Dentre os fatores analisados, que influenciam a reação, estão: quantidade de catalisador etóxido de sódio, excesso de álcool etílico, temperatura e tempo de reação. Um excesso de etanol (excesso de 86%) e uma concentração de catalisador de etóxido de sódio de 1,50% em massa, em temperatura ambiente, com agitação constante de 200 rpm, durante 30 minutos de reação, apresentou a melhor concentração molar de ésteres etílicos ou biodiesel: 38,33%. Constatou-se, pelo estudo termodinâmico, que a etanólise do óleo de soja degomado é exotérmica e a entalpia da reação é $-17,24$ KJ/mol. As reações de etanólise com separação intermediária da glicerina apresentaram um aumento significativo na concentração molar dos ésteres etílicos: de 38,33% para 63,19%, porém se verifica que só existe a necessidade do excesso de álcool na primeira fase da reação, onde efetivamente ocorre o deslocamento do equilíbrio da reação. Os resultados para a concentração de ésteres etílicos das escalas laboratorial e semi-piloto, utilizando a quantidade de álcool 7% abaixo do estequiométrico, foram: 53,63% e 44,35%, respectivamente. Com estes resultados, avaliou-se a perda da eficiência em biodiesel ao extrapolar para uma escala mais próxima da realidade e permitiu elaborar um processo adequado de fabricação de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, ésteres etílicos, transesterificação, processo de fabricação.

ABSTRACT

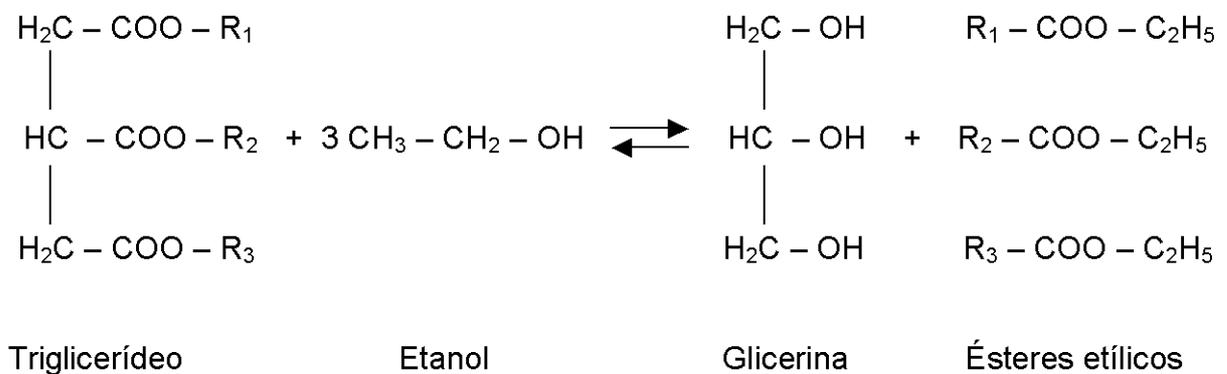
To contribute with the development of the countries essentially agriculturists, Rudolf Diesel constructed an engine to be fed by vegetal oils. In 1900, the Diesel engine was tested, first time, with oil, alcohol and peanut oil. Despite the frustrate attempt using vegetal oil, such event inspires the whole world researchers to produce fuels from vegetal oils, as for example, biodiesel. Derivative from vegetable oil, biodiesel is composed of fatty acid esters of long chain, come from the alcoholysis reaction with triglyceride. Degomade soybean oil and ethanol, renewable and abundance raw materials in our country, were using to raise kinetic parameters of the soybean oil ethanolysis, with intention to optimize the production of biodiesel. At first, had been carried through the characterization physicist-chemistry of the reagents (degomade soybean oil and ethyl alcohol) with the purpose to direct the analytical factors that influence the transesterification, assays and the quantitative analyses of the formed products. Amongst the analyzed factors, that influence the reaction, they are: amount of sodium etoxide catalyser, ethyl alcohol excess, temperature and time of reaction. An excess of ethyl alcohol (86% excess) and a concentration of etoxide sodium catalyst 1,50wt%, in ambient temperature, with 200rpm constant agitation, during 30 minutes of reaction, presented the best molar ethyl ester concentration or biodiesel: 38,33%. It was evidenced, for the thermodynamic study, that etanolisys of the degomade soybean oil is exothermic and the enthalpy of the reaction is -17,24 KJ/mol. The reactions of etanolisys with intermediate separation of the glycerin had presented a significant increase in the molar concentration of ethyl esters: of 38,33% for 63,19%, however if it verifies that only the necessity of the alcohol excess exists in the first phase of the reaction, where effectively occurs the displacement of the balance of the reaction. The results for the ethyl ester concentration of the scales laboratorial and half-pilot, using the amount of alcohol 7% below of the stoichiometric one, had been: 53,63% and 44,35%, respectively. With these results, it was evaluated loss of the efficiency when surpassing for a scale next to the reality and allowed to elaborate an adequate process of manufacture of biodiesel.

Word-key: Biodiesel, ethyl esters, transesterification, process of manufacture.

1. INTRODUÇÃO

O emprego de óleos vegetais como combustível tem sido discutida como uma alternativa interessante, tanto pelo âmbito ecológico por configurar uma fonte renovável de energia, como pelo âmbito econômico por representar uma possibilidade de ganhos para regiões de baixo índice de desenvolvimento no Brasil.

Para seu emprego como combustível, é conveniente que o óleo seja transesterificado com um álcool leve, transformando a molécula de triglicerídeo em quatro moléculas: três de ésteres dos ácidos graxos componentes do triglicerídeo e uma de glicerina, conforme especifica a reação abaixo:



REAÇÃO DA ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA

Reduz-se assim a massa molecular das moléculas facilitando sua combustão completa nos motores do Ciclo Diesel.

A transesterificação dos triglicerídeos com metanol tem sido empregada já há muito tempo, para posterior destilação dos ésteres e obtenção dos ácidos graxos, empregados regularmente como intermediários na indústria química. É um processo fácil por separar naturalmente a glicerina, insolúvel na mistura óleo vegetal - ésteres formada. A glicerina decantada pode ser imediatamente separada dos demais produtos da reação, economizando operações no processamento.

Pelo âmbito ecológico, no entanto, é mais interessante o emprego do álcool etílico como agente de transesterificação, por ser no Brasil também um produto obtido a partir de culturas renováveis, em lugar do álcool metílico, regularmente obtido a partir do petróleo.

Dentre as tecnologias estudadas, escolheu-se para o presente trabalho o uso de álcool etílico hidratado, empregado como combustível de automóveis, produzido em larga escala no Brasil. Dentre os óleos vegetais, destaca-se óleo de soja não-refinado (degomado) devido à facilidade com que é encontrado no mercado e devido ao seu baixo preço. Como catalisador, optou-se pelo etóxido de sódio, por ser facilmente obtido, seja pela reação de sódio metálico diretamente com o álcool, seja pela reação de hidróxido de sódio com o álcool etílico, porém mais difícil. O processo resultante torna-se facilmente aplicável, por depender de matérias-primas e produtos disponíveis no mercado e de simples controle.

O biodiesel necessita de características técnicas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes; e deve ser de alta pureza, não contendo sequer traços de glicerina e de catalisador residual.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho corresponde ao estudo do processo de obtenção de biodiesel a partir de álcool combustível e óleo de soja degomado, empregando como catalisador etóxido de sódio.

Foram objeto de estudo: a cinética da reação e a influência das variáveis: quantidade de catalisador, razão molar de óleo de soja para álcool etílico combustível, temperatura e tempo de reação; seguidos de variáveis de processo, como agitação do reator e separação dos produtos de reação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. MOTOR À DIESEL

A história do motor a óleo diesel, que impulsiona máquinas de todos os tipos: locomotivas, navios, caminhões e carros, começou no século XIX. Seu inventor foi o alemão Rudolf Diesel (Paris, 1858 – 1913). Das suas pesquisas sobre motores de combustão interna, em 1893, surgiu o livro "Teoria e construção de um motor térmico racional". Sua idéia era comprimir rapidamente o ar no motor e injetar combustível, de modo a provocar uma auto-ignição (HANK, 2001).

Diesel tinha a teoria, mas lhe faltava um motor para testar seus experimentos. Na busca por um "patrocinador", a chance lhe foi dada na empresa MAN, de Augsburg, no sul da Alemanha. No começo de 1897, foi construído o primeiro motor Diesel do mundo (Figura 2.1), apresentando alto grau de rendimento, em que se aproveitava um quarto do combustível para colocar o motor em movimento (NOUREDDINI et al., 1996). E em 1900, citado por OLIVEIRA (2000, cap. 3), Rudolf Diesel utilizou petróleo, álcool e óleo de amendoim para testar o motor fabricado.

No ano de 1912, Rudolf Diesel pronunciou as seguintes palavras: "O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer que esse modo de emprego do motor Diesel, pode, num tempo dado, adquirir uma grande importância" (SILVA e BOLOGNINI, 2001). Tal citação inspirou e, ainda inspira, muitos pesquisadores a produzir combustíveis a partir de óleos vegetais para utilização no motor diesel.

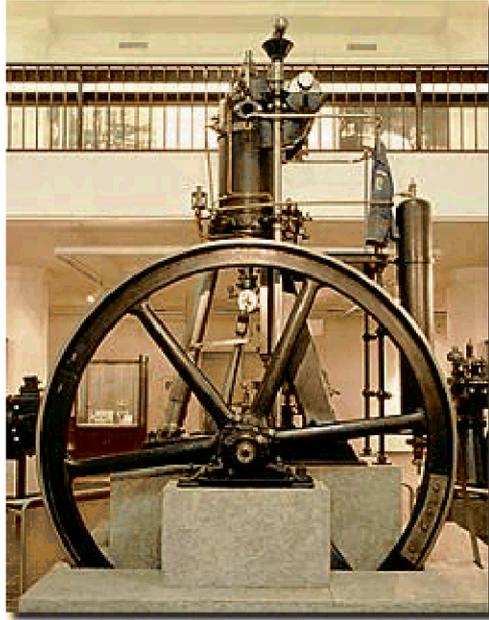


FIGURA 2.1 – MODELO DO MOTOR DE RUDOLF DIESEL

FONTES: Museu da Alemanha.

Atualmente, o motor mais comumente utilizado corresponde ao motor quatro tempos que possui quatro cilindros. Na parte superior de cada cilindro, localizam-se as válvulas de admissão de ar e descarga dos gases de combustão. A injeção do combustível ocorre em um cilindro, separado do ar, através de um sistema composto por uma bomba de alta pressão e um injetor. Os pistões apresentam-se ligados pela biela com o eixo de manivelas, o qual transforma o movimento retilíneo dos pistões em movimento circular (Figura 2.2). Nas máquinas diesel, a combustão da mistura inicia-se pela auto-ignição do combustível, não existindo nenhum sistema elétrico de ignição (PETROBRÁS, 1999).

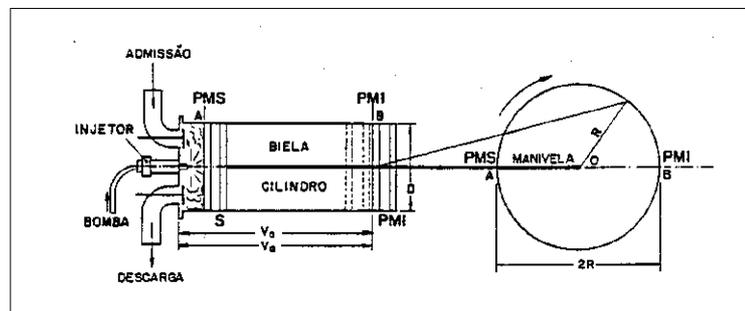


FIGURA 2.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MOTOR DIESEL.

FONTES: Petrobrás, 1999.

Para o bom desempenho das máquinas diesel, a PETROBRÁS (1999) citou algumas condições favoráveis que o combustível, a ser utilizado nesse tipo de motor, deve apresentar:

- Boa qualidade de ignição, de modo que a combustão inicie o mais rápido possível após a ignição;
- Proporcionar queima limpa e completa, produzindo o mínimo de resíduos, depósitos e cinzas;
- Não ser corrosivo e não produzir, através da combustão, gases tóxicos e nocivos;
- Ser facilmente atomizável, facilitando a mistura com o ar;
- Escoar perfeitamente em baixas temperaturas (até 0°C);
- Não conter água e sedimentos, não ocasionando a interrupção do fluxo de combustível para os cilindros; e,
- Proporcionar segurança e facilidade de manuseio e estocagem.

2.2 ÓLEO DIESEL

2.2.1 Conceito e especificações brasileiras

O óleo diesel corresponde a uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contendo compostos de caráter parafínicos, naftênicos e aromáticos, que destila na faixa de 100°C a 400°C. Suas características físico-químicas permitem que esse combustível seja utilizado em motores do ciclo diesel.

No Brasil, comercializam-se seis tipos de óleo diesel, conforme definidos nas especificações legais. Quatro deles possuem amplo uso comercial: Diesel A, Diesel B, Diesel C e Diesel D. Para consumos específicos, o Óleo Diesel Especial é utilizado na Marinha do Brasil, em fragatas, corvetas e outras embarcações, e o Diesel Padrão para Emissões e Consumo é usado em teste de homologação de motores do ciclo Diesel (CAT-RN-LEC, 2001).

Como a faixa de destilação do petróleo, para a obtenção do óleo diesel, não foi rigidamente definida nas refinarias, as especificações para o óleo diesel visam garantir um desempenho satisfatório nos motores diesel, em termos de sua adequabilidade aos vários tipos de motores e condições de operação encontrados

no mercado. Essas propriedades são controladas por testes e análises apropriadas correlacionadas com seu desempenho em campo (Tabela 2.1).

TABELA 2.1 – ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES		MÉTODOS	
		TIPOS		ABNT	ASTM
		Interior (B)	Metropolitano (D) (1)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Limpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3) (4)	3,0	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre Total, máx.	%massa	0,35	0,20	NBR14533	D 1552, D 2622, D 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0			
85% vol., recuperado, máx.		370,0	360,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	820 a 865	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, (NR)	(mm ² /s) cSt	2,5 a 5,5		NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro à Frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, min. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	%massa	0,25		NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	%massa	0,020		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	%vol.	0,05		NBR 14647	D 1796

FONTE: ANP – Agência Nacional do Petróleo (2003).

NOTAS:

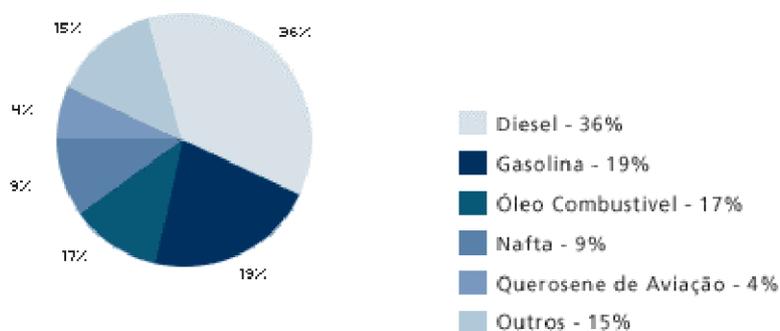
- (1) O óleo Diesel Metropolitano (d) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios determinados pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA).
- (2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, cuja especificação consta na Portaria ANP n.º 310/01, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR).
- (4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores do óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003 (NR).
- (5) Limites estabelecidos na Portaria ANP n.º 310/01, de acordo com a Unidade da Federação e os meses do ano.
- (6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo Método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

2.2.2 Visão econômica – dados estatísticos

Em 2002, o óleo diesel destacou-se como o principal derivado de petróleo para o mercado brasileiro, que consumiu mais de 40 milhões de barris para atender a frota de caminhões, ônibus, máquinas agrícolas e grande parte das locomotivas,

embarcações e geradores de energia elétrica nos sistemas isolados. Mesmo com a crescente produção nacional de petróleo, devida às limitações das refinarias e aos desequilíbrios na matriz de demanda, o Brasil importa atualmente 17% do óleo diesel que consome (gasto de mais de US\$ 1 bilhão, em 2001). Os Gráficos 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente, demonstram dados estatísticos referentes à produção de derivados de petróleo, importações e exportações de óleo diesel no Brasil, como também o dispêndio mensal nacional, em dólares, com a importação de diesel (Petrobrás, 2002 e ANP, 2003).

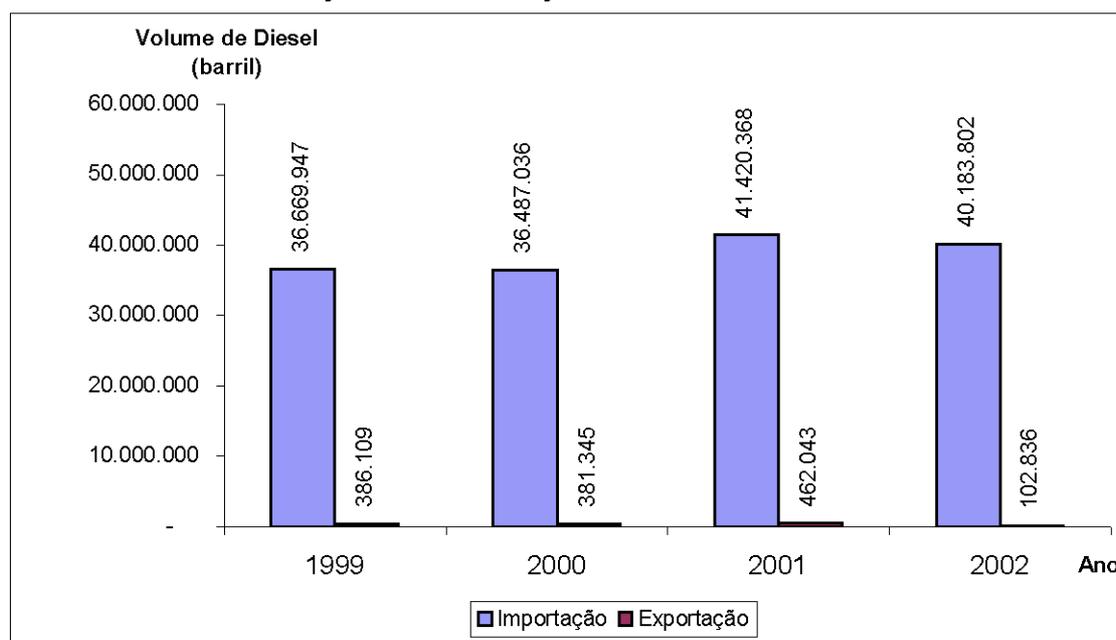
GRÁFICO 2.1 – PRODUÇÃO NACIONAL DE DERIVADOS – 2002



FONTE: Petrobrás, abril de 2002.

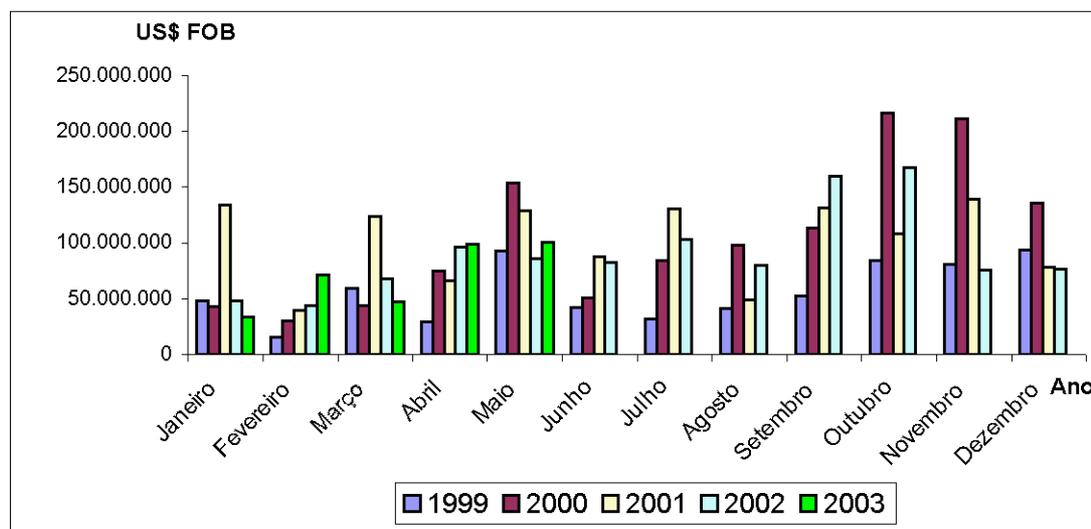
NOTA: Produção total de 1,641 milhões de barris por dia.

GRÁFICO 2.2 – IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DE ÓLEO DIESEL NO BRASIL – 2003



FONTE: Valores retirados da Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2003.

GRÁFICO 2.3 – DISPÊNDIO MENSAL COM IMPORTAÇÃO DE ÓLEO DIESEL NO BRASIL – 2003



FONTE: Secretaria de Comércio Exterior (SECEX) – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio.

NOTAS:

(1) Dólar em valor corrente.

(2) FOB: free on board.

Estudos divulgados pelo NATIONAL BIODIESEL BOARD – NBB (2002), órgão que se ocupa com a implementação do biodiesel nos Estados Unidos, afirmaram categoricamente que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de, pelo menos, 60% da demanda mundial atual de óleo diesel mineral.

2.3 ÓLEO VEGETAL

2.3.1 Conceito e especificações

Os óleos vegetais ou glicerídeos são produtos naturais, insolúveis em água (hidrofóbicos), constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol, cuja cadeia de ácidos graxos contém de 8 a 20 átomos de carbono. Tanto a composição química, quanto o grau de insaturação desses compostos variam conforme a espécie oleaginosa.

Outras substâncias se associam aos glicerídeos, mas em quantidades quase nunca superiores a 5%, incluindo-se peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, carotenóides, terpenos e tocoferóis, conforme BRASIL (1985).

Os óleos vegetais podem ser extraídos de grãos, frutos ou sementes. De acordo com o grau de elaboração, os óleos vegetais podem ser classificados da seguinte forma:

- Bruto ou Cru: óleo extraído do grão;
- Degomado ou Purificado: óleo que, após sua extração, teve extraído as gomas ou fosfolipídeos, também chamadas de lecitinas;
- Refinado: óleo que, após sua extração e degomagem, sofreu as etapas de neutralização, clarificação, desodorização e desacidificação.

Cada tipo de óleo apresenta características físico-químicas peculiares. As Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam as características de algumas oleaginosas de potencial uso energético, as características de identidade de alguns óleos vegetais e a composição de alguns óleos vegetais em ácidos graxos, respectivamente.

TABELA 2.2 – CARACTERÍSTICAS DE ALGUMAS OLEAGINOSAS DE POTENCIAL USO ENERGÉTICO

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo de Óleo (%)	Ciclo para Máxima Eficiência	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i>)	Amêndoa	20	8 anos	12	3,0-6,0
Abacate (<i>Persia americana</i>)	Fruto	7-35	7 anos	12	1,3-5,0
Coco (<i>Cocos nucifera</i>)	Fruto	55-60	7 anos	12	1,3-1,9
Babaçu (<i>Orbinya maritima</i>)	Amêndoa	66	7 anos	12	0,1-0,3
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38-48	Anual	3	0,5-1,9
Colza - Canola (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40-48	Anual	3	0,5-0,9
Ricino (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43-45	Anual	3	0,5-0,9
Amendoim (<i>Orachis hypogaeae</i>)	Grão	40-43	Anual	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	Anual	3	0,2-0,4
Algodão (<i>Gossypium hirsut</i>)	Grão	15	Anual	3	0,1-0,2

FONTE: NOGUEIRA, L. A. H. et al. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. Brasília, Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000. p.43.

TABELA 2.3 – CARACTERÍSTICAS DE IDENTIDADE DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS

Fuel ^a	Free fatty acid wt% as oleic	Peroxide number ppm O	Iodine value
C/CSO	— ^b	2.46	109.18
R/CSO	0.0192	149.0	109.00
RBD/CSO	0.0340	137.0	108.94
C/PNO	—	48.5	92.36
R/PNO	0.0730	240.0	95.09
RBD/PNO	0.0629	21.3	95.32
C/SBO	0.0810	43.2	129.57
DG/SBO	—	53.8	128.13
R/SBO	0.0220	162.0	130.81
H/SBO	0.0270	8.41	102.49
C/SNO	0.0620	262.0	131.93
R/SNO	0.1710	246.0	134.50
DW/SNO	0.0585	304.0	132.01
RBD/SNO	0.0555	72.5	132.99

FONTES: RYAN III, 1984.

NOTAS:

(a) C (Bruto); R (Refinado); H (Hidrogenado); DG (Degomado); DW (Winterizado); RBD (Refinado, Branqueado e Desodorizado); CSO (Óleo de algodão); PNO (Óleo de amendoim); SOB (Óleo de soja); SNO (Óleo de girassol).

(b) Não detectado.

TABELA 2.4 – COMPOSIÇÃO DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS EM ÁCIDOS GRAXOS

Fuel ^a	Lauric	Myristic	16:0 Palmitic	18:0 Stearic	18:1 Oleic	18:2 Linoleic	18:3 Linolenic	20:0 Arachidic	22:0 Behenic	22:1
C/CSO	—	0.8	21.8	2.6	17.7	56.2	0.2	—	0.5	—
R/CSO	—	0.8	22.0	2.6	17.7	55.8	0.2	—	0.5	—
RBD/CSO	—	0.8	21.9	2.7	18.1	55.6	0.3	—	0.3	—
C/PNO	—	0.5	10.3	2.6	45.9	33.5	0.9	—	4.0	—
R/PNO	—	0.3	10.2	2.7	46	33.5	0.9	—	4.2	—
RBD/PNO	—	0.3	10.6	2.6	46.1	32.6	0.9	—	4.1	0.6
C/SBO	—	0.2	9.7	4.6	23.6	56.7	4.2	—	0.4	0.3
DG/SBO	—	0.5	10.2	4.4	24.6	55.5	3.9	—	0.7	—
R/SBO	—	0.4	10.7	4.8	23.8	55.2	4.4	—	0.5	—
H/SBO	—	0.4	9.5	4.9	50.3	32.8	1.3	—	0.3	0.3
C/SNO	—	0.5	5.8	4.8	18.3	68.6	0.2	—	0.8	0.5
R/SNO	—	0.4	6.2	4.8	17.6	69.3	0.2	—	0.9	0.4
DW/SNO	—	0.5	6.2	4.7	19.4	67.4	0.2	—	0.8	0.4
RBD/SNO	—	0.5	6.0	4.8	18.9	67.9	0.3	—	0.9	0.5

FONTES: RYAN III, 1984 e PERRY, 1987.

NOTAS:

(a) C (Bruto); R (Refinado); H (Hidrogenado); DG (Degomado); DW (Winterizado); RBD (Refinado, Branqueado e Desodorizado); CSO (Óleo de algodão); PNO (Óleo de amendoim); SOB (Óleo de soja); SNO (Óleo de girassol).

2.3.2 Visão econômica – dados estatísticos

Em muitos pontos – predominantemente na área rural - o óleo vegetal pode ser mais barato que formas convencionais de energia. Muitos programas têm sido realizados no Mundo com a intenção de diminuir excedentes agrícolas, combater

poluição ambiental, manter a estrutura agrícola e econômica de recursos fósseis, utilizando os óleos vegetais como fonte de energia (SEIDEL, 1989).

A viabilidade em utilizar óleos vegetais como fonte de energia encontra-se mais forte nos países de clima tropical, como no Brasil, em que apresentam condições mais favoráveis quanto à diversidade de oleaginosas.

Por outro lado, as diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a produção e consumo de combustíveis da biomassa.

Pela Tabela 2.5, verifica-se as principais oleaginosas existentes no Brasil e a capacidade instalada de produção dos seus respectivos óleos.

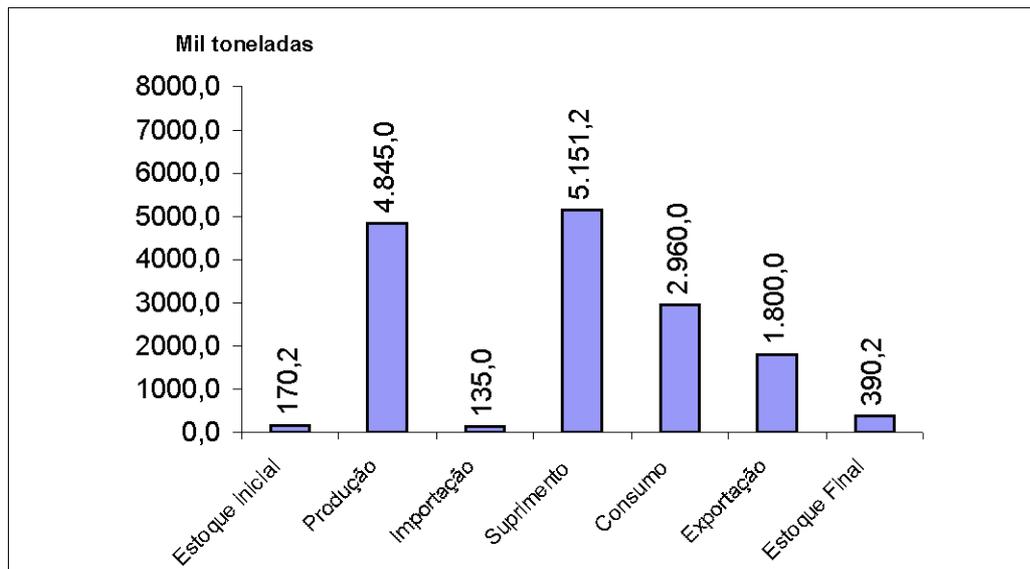
TABELA 2.5 – OLEAGINOSAS E CAPACIDADE INSTALADA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS NO BRASIL, POR REGIÃO – 2002

Região	Indústria de óleos Capacidade instalada (milhões/ton.)	Oleaginosas existentes na Região
Sul	3,4000	Soja, colza, girassol, algodão, gordura animal, óleos de peixes
Sudeste	1,3000	Soja, mamona, algodão, girassol, gordura animal, óleo de peixes
Centro-Oeste	1,7000	Soja, mamona, algodão, girassol, palma, gordura animal
Nordeste	0,4000	Babaçu, soja, mamona, palma, algodão, côco, gordura animal, óleo de peixes
Norte	0,1500	Palma, babaçu, soja, gordura animal
Total	6,9500	

FONTE: ABIOVE e ANP, 2002.

Em especial destaque, no Brasil, encontra-se o óleo de soja. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de soja e seus derivados. Os números com relação à exportação e estoque final, apresentados no Gráfico 2.4, demonstram uma visão otimista em produzir energia através desse óleo.

GRÁFICO 2.4 – OFERTA E DEMANDA DO ÓLEO DE SOJA NO BRASIL, 2000/2001



FONTE: Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, 2002.

2.3.3 Utilização de óleos vegetais em motores à diesel

Há muito tempo, os óleos vegetais têm sido fontes de pesquisas como alternativa aos combustíveis fósseis. Foram duas as formas de utilização dos óleos vegetais estudadas como alternativa de energia: uso direto ou modificados (microemulsões, pirólise e transesterificação).

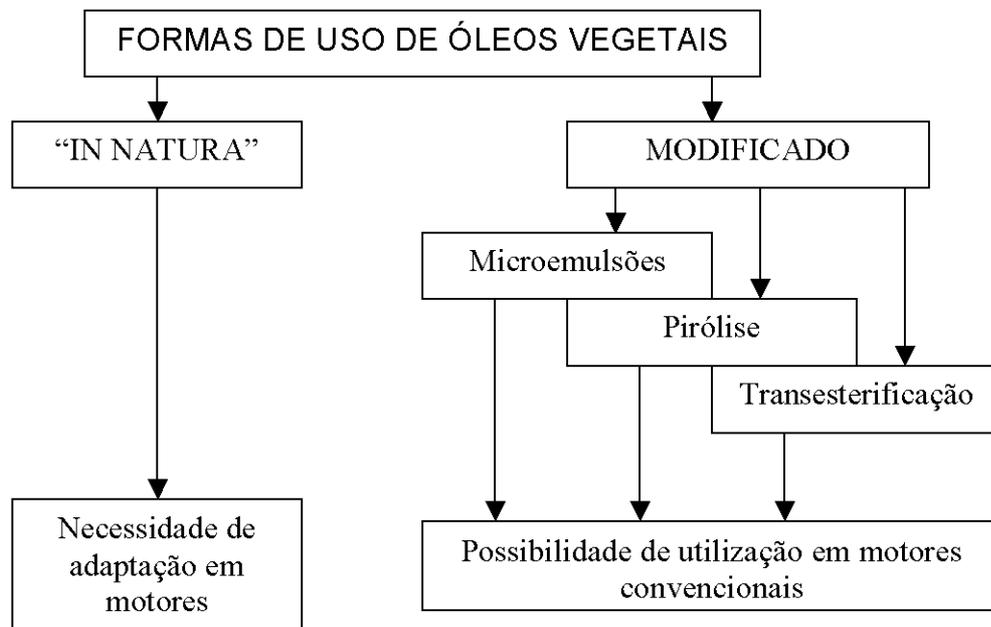


FIGURA 2.3 – FORMAS DE USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ENERGÉTICA.

FONTE: CENBIO, 2001.

2.3.3.1 *In natura*

Além de Rudolf Diesel testar óleo de amendoim no motor Diesel, muitos outros óleos vegetais não modificados quimicamente foram investigados com propósitos energéticos (DUNN et al. 1996): óleo de colza (BILLAUD et al., 1995; PETERSON et al., 1983; STRAYER et al., 1983), óleo de girassol (ZIEJEWSKI e KENON, 1984; DELMER e SCHAFFNER, 1983; ZIEJEWSKI e KAUFMAN, 1983), óleo de soja (SCHWAB et al., 1988; GOERING e FRY, 1984), óleo de palma (MASJUK et al., 1993) e óleo de canola (STRAYER et al., 1983).

No Brasil, estudos foram realizados com óleo de macaúba, pinhão-manso, indaiá, buriti, mamona, canola, palma, soja, amendoim, algodão, babaçu e pupunha (BARRETO et al. 1982; SERRUYA, 1991). Segundo a Comissão Nacional de Energia, dentre os óleos vegetais mais estudados, destaca-se o de soja, devido à facilidade com que é encontrado no mercado e devido ao seu baixo preço.

Algumas pesquisas possibilitaram o estudioso PRYDE (1983) a destacar as vantagens e desvantagens em utilizar os óleos vegetais diretamente nos motores à diesel (Quadro 2.1).

QUADRO 2.1 – VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL NO MOTOR À DIESEL

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Facilidade de transporte e manuseio; ➤ Conteúdo energético em torno de 80% do óleo diesel; ➤ Farta disponibilidade; e, ➤ Caráter renovável. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Alta viscosidade; ➤ Baixa volatilidade; ➤ Baixa reatividade das cadeias insaturadas dos hidrocarbonetos; ➤ Presença de ácidos graxos livre; e, ➤ Formação de gomas por processo de oxidação e polimerização, durante estocagem e combustão.

FONTE: PRYDE, 1983; MA e HANNA, 1999.

PRYDE (1983) também relatou as consequências aos motores com injeção direta, após operarem um longo período de tempo com óleos vegetais:

- Ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor;
- Obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;
- Diminuição da vida útil no motor; e,

- Custo operacional elevado, devido à necessidade constante de manutenção e assistência técnica.

Para utilizar óleos vegetais *in natura* ou misturados ao óleo diesel, seria necessário modificar os motores à diesel ou desenvolver motores especiais, destinados à queima desses materiais.

2.3.3.2 Microemulsões

Microemulsões são dispersões estáveis, termodinamicamente isotrópicas, de óleos, água, um surfactante e um co-surfactante (pequena molécula com pólos positivos e negativos), de acordo com SCHWAB et al. (1987).

As microemulsões foram testadas com a finalidade de diminuir a alta viscosidade dos óleos vegetais e melhorar as características de atomização pela evaporação explosiva dos constituintes de menor ponto de ebulição (SCHWAB et al., 1987 e PRYDE, 1984).

A Quadro 2.2 mostra alguns estudos realizados com microemulsões.

QUADRO 2.2 – ESTUDOS REALIZADOS COM MICROEMULSÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E SOLVENTES

AUTORES	MICROEMULSÕES	RESULTADOS	PROBLEMAS ENCONTRADOS
GOERING e FRY, 1984; ZIEJEWSKI e KENTON, 1984	Etanol e butanol em óleo de soja; Etanol aquoso em óleo de girassol	Viscosidades próximos ao diesel	➤ Número de cetano e conteúdo energético baixos; ➤ Entupimento de bicos injetores; e,
MA e HANNA, 1999	Butanol, hexanol e octanol em óleo de soja	Viscosidades próximos ao diesel	➤ Depósitos de carbono em pistões e outras partes do motor.

De acordo com ZAGONEL (2001), apesar dos bons resultados obtidos com a viscosidade, considerou que os componentes da microemulsão são imiscíveis, podendo ocorrer problemas de separação de fases, principalmente com relação à estocagem e abastecimento desse tipo de combustível.

2.3.3.3 Pirólise e craqueamento catalítico

A pirólise corresponde à conversão de uma substância em outra por meio de calor, na ausência de oxigênio, com o intuito de formar moléculas de menor massa molar (WEISZ et al., 1979, citado por MA e HANNA, 1999). Há mais de 100 anos,

estuda-se a pirólise de gorduras animais, óleos vegetais, ácidos graxos naturais e ésteres de ácidos graxos afim de obter produtos semelhantes ao petróleo.

O craqueamento catalítico corresponde à conversão de uma molécula, geralmente de alto peso molecular, em outras substâncias de cadeia carbônica menores por meio de calor, auxiliado por algum tipo de catalisador. Geralmente, sais metálicos têm sido utilizados como catalisadores no craqueamento de óleos vegetais, produzindo gases, líquidos e sólidos de baixo peso molecular. A decomposição térmica de triglicerídeos pode produzir muitas classes de compostos: alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos (SCHWAB et al., 1988). A fase orgânica condensada pode ser fracionada dando origem a biogasolina e diesel vegetal (TECBIO, 2001).

Apesar dos produtos obtidos da pirólise e do craqueamento catalítico apresentarem resultados satisfatórios em motores à diesel (MA e HANNA, 1999; BILLAUD et al., 1995; SCHWAB et al., 1988), alguns problemas tecnológicos foram detectados na execução da pirólise e do craqueamento catalítico:

- Variedade de caminhos reacionais e produtos que podem ser obtidos;
- Equipamentos caros e de baixo rendimento; e,
- A remoção do oxigênio durante o processamento térmico, descarta o benefício ambiental do uso de combustíveis oxigenados.

2.3.3.4 Transesterificação

Todos os óleos vegetais podem se transformar em mono-ésteres para fins combustíveis. Alguns, no entanto, exigem certos tratamentos químicos adicionais, como é o caso da mamona, que necessita ser desidratada, e dos óleos secativos, que precisam ser parcialmente hidrogenados.

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal (triglicerídeo), transformando-a em mono-ésteres e, por consequência, com propriedades físico-químicas similares ao do óleo diesel. Esses ésteres, utilizados como combustível, passaram a ser designados como biodiesel.

A grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (CENBIO, 1999). STOURNAS et al. (1995) afirmou que a reação de transesterificação, ou

melhor, o óleo vegetal transesterificado (de baixa massa molecular e estrutura química diferenciada) pode dirimir problemas associados à combustão, tais como:

- Baixa qualidade de ignição;
- Ponto de fluidez elevado;
- Altos índices de viscosidade e de densidade específica.

Além disso, de acordo com TECBIO (2001), os gases da combustão do biodiesel puro reduzem em 35% a quantidade de hidrocarbonetos não queimados, 55% dos sistemas particulados, de 78 a 100% dos gases do efeito estufa e 100% dos compostos sulfurados e aromáticos.

Mesmo assim, muitas questões persistem quanto à utilização de óleos vegetais esterificados como combustível alternativo, utilizando uma proporção de 20% de biodiesel e 80% de diesel convencional, segundo RAMOS (2000):

- Persistência da sua diluição parcial no lubrificante;
- Ocorrência de combustão incompleta nas cargas parciais;
- Emissão com odor desagradável; e,
- Partida à frio relativamente problemática em alguns motores.

2.4 BIODIESEL

O biodiesel é definido pela NBB - NATIONAL BIODIESEL BOARD (2000), como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel).

2.4.1 Histórico

Entre as décadas de 60 e 80, a pesquisa e a utilização de biocombustíveis provieram de crises econômicas encontradas por alguns países na busca pela auto-suficiência em energia (RABELO, 2001). A partir da década de 90, passaram a atuar também interesses econômicos, ambientais e sócio-culturais de diversos países buscando a substituição total e/ou parcial do diesel convencional do petróleo por biodiesel.

Em 1960, através do Acordo de Bagdá, foi criada a Organização dos Países Exportadores de Petróleo – OPEP – composta de países árabes do Oriente Médio, que lideravam e lideram a produção mundial de petróleo. No ano de 1973, em represália aos EUA e demais potências capitalistas, em função da crise gerada pela guerra Israel-Países Árabes, esta organização elevou inicialmente cerca de 400% o preço do barril de petróleo, gerando uma crise mundial energética. Com a elevação dos preços do petróleo, a busca por novas fontes alternativas de energia foi incentivada no mundo todo. No Brasil, como consequência do contexto internacional sobre o petróleo e com a elevada produção de açúcar no país, ocorreu o lançamento do Pró-Álcool (decreto n.º 76.593, de 14/11/1975), de acordo com JORNAL DA MÍDIA (2003). O Programa Pró-Álcool, após ter durado 15 anos, foi descartado da economia brasileira em função do surgimento do motor Ciclo Otto, utilizando-se como combustível a gasolina, reaquietando o setor de petróleo na economia nacional.

A técnica de fabricação do biodiesel surgiu, no Brasil, com a metanólise do óleo de mamona, no final da década de 70. Com isso, após exaustivos testes de aplicabilidade realizados ao longo dos anos de 1979 e 1980, ocorreu o lançamento do Pró-Diesel. Participaram dos ensaios, de forma isolada e independente, as seguintes instituições: NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial; Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará; Departamento de Transporte da COELCE – Companhia de Eletricidade do Ceará; e, CTA – Centro Técnico Aeroespacial do Ministério da Aeronáutica.

A normalização do contexto político e econômico mundial com relação ao Petróleo fizeram com que os preços dos seus produtos caíssem e as atividades de produção de óleo diesel vegetal cessassem. Sendo assim, o Programa Pró-Diesel, em Fortaleza, foi abortado no final do ano de 1983 (TECBIO, 2002).

O Pró-Dendê surgiu no estado da Bahia (decreto n.º 3.270 de 07/12/1989) com o objetivo de produzir 30.000 toneladas do óleo de dendê por ano. Visando o desenvolvimento sustentável dessa região, estimou-se que, com o excedente da produção do óleo de dendê, produzir-se-ia biodiesel (TORRES, 2000). O programa atenderia as localidades isoladas, com a geração de energia elétrica aos locais que não possuem energia pela rede convencional.

Em 1998, a intitulada Capital Ecológica do Brasil, Curitiba – Paraná, efetuou estudos sobre a eficiência do combustível biodiesel, patrocinado por uma empresa de ônibus coletivos: Nossa Senhora da Luz. Durante quatro meses, foram realizados estudos comparativos entre um conjunto de vinte ônibus rodando com a mistura B20, que corresponde a 20% de biodiesel e 80% de diesel convencional, e outros vinte ônibus rodando com o diesel convencional do petróleo. Estes ônibus rodaram mais de 100 mil quilômetros e apresentaram uma diminuição de 32% na emissão da “fumaça preta” proveniente do diesel convencional. Em detrimento, houve um aumento em 5% do consumo de combustível. Caso o biodiesel fosse produzido no Brasil, um aumento no consumo de biodiesel faria com que as tarifas de transporte diminuíssem cerca de 4,5% (AGÊNCIA DE NOTÍCIAS, 18 de novembro de 1999).

O gerente da Empresa de Urbanização de Curitiba (URBS) relatou que o “diesel aditivado” – mistura de 8% de álcool etílico anidro, 2,6% de biodiesel emulsificante no diesel convencional de petróleo – reduziu o índice de poluentes na atmosfera em, aproximadamente, 42% e contribuiu para a diminuição da importação de petróleo. A utilização do “diesel aditivado” fez com que as tarifas de transporte diminuíssem cerca de 1,7%, mesmo com um aumento de 4,7% do consumo desse combustível (LAURINDO, 1998). Atualmente, o “diesel aditivado” ainda está sendo utilizado no transporte coletivo de Curitiba.

Em 30 de outubro de 2002, pela Portaria 702 do Ministério de Ciência e Tecnologia – MCT, foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – Pró-Biodiesel, coordenado pela Secretaria de Política Tecnológica Empresarial deste Ministério. O Pró-Biodiesel visa “promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel, a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais”. Sua meta é a “viabilidade técnica, sócio-ambiental e econômica do biodiesel de éster etílico (soja e etanol) e metílico, (...) prevista para ser concluída em outubro de 2003” (TECBIO, 2002).

Atualmente, o Governo Brasileiro procura estruturar um novo programa, conhecido como Programa Combustível Verde, na tentativa de viabilizar a produção de biodiesel para o desenvolvimento sustentável. De acordo com as palavras da ministra de Minas e Energia, Dilma Rouseff, a fabricação de biodiesel no país visa a diversificação de culturas de oleaginosas, a criação de mais empregos no campo,

bem como a contribuição para fixar as populações rurais. Também visa a redução da importação de derivados de petróleo e menores riscos ambientais ao Brasil (JORNAL DA MÍDIA, 2003).

2.4.1.1 Demais países do Mundo

No início dos anos 90, dez anos após o lançamento oficial no Brasil, o processo de industrialização do Pró-Diesel foi iniciado na Europa, com um novo nome: Biodiesel. Portanto, foi na Europa que o combustível biodiesel, para motores do ciclo diesel, ganhou importância, exatamente com a mesma concepção original brasileira, em todos os seus aspectos.

Constataram-se nos países europeus que a prática da eliminação do enxofre do óleo diesel ao nível de refinarias de petróleo, diminuía a lubricidade do óleo diesel mineral. A correção passou a ser feita, adicionando-se biodiesel ao diesel mineral, já que a lubricidade do biodiesel é extraordinariamente grande (TECBIO, 2002).

Existem cerca de 20 a 30 plantas de produção de biodiesel no Mundo, localizadas, em sua maior parte, na Europa (Áustria, Bélgica, República Tcheca, França, Alemanha e Itália). E muitas outras plantas têm sido construídas, principalmente nos Estados Unidos. O governo destes países incentivou e tem incentivado a produção do biocombustível com a instituição de leis ambientais rigorosas, dando incentivos aos fazendeiros e produtores agrícolas, isentando taxas ao longo da cadeia produtiva e procurando diminuir a dependência econômica do petróleo (BOOCOOCK, 1995).

Em 1985, a primeira planta-piloto de produção de biodiesel a partir do óleo de colza foi instalado na Styria, no sul da Áustria. Outras três plantas industriais para produção de biodiesel a partir do óleo de colza foram instaladas neste país: duas produzindo 30.000 toneladas por ano de biodiesel do óleo de colza; e uma, utilizando o óleo de colza de frituras. Cada uma dessas quatro unidades possuíam diferentes escalas de produção de biodiesel, com diferentes tipos de óleo de colza, bem como as sementes da colza possuíam origem e qualidade diferenciadas. Por isso, em 1992, a Áustria foi o primeiro país do Mundo a definir e aprovar especificações ao biodiesel, na forma de ésteres metílicos do óleo de colza produzido no país (MITTELBACK, 1996).

Desde 1995, com base na colza, os alemães montaram um expressivo programa de produção de óleo diesel vegetal. A introdução do biodiesel no mercado foi realizada através de sua utilização em frotas de táxis, nas principais cidades alemãs, e com a distribuição de folhetos explicativos das características e vantagens do novo óleo combustível. Uma outra estratégia interessante foi a disponibilização de dois bicos numa mesma bomba, sendo um para o óleo diesel de petróleo, e o outro, com selo verde, para suprir a demanda do biodiesel. Grande parte dos usuários misturava, nas mais diversas proporções, o biodiesel com o diesel comum, até ganhar confiança no biodiesel, cerca de 12% mais barato, e com várias vantagens ambientais. Atualmente, são os maiores produtores e consumidores de Biodiesel no Mundo, com uma capacidade de 1 milhão de toneladas anuais. O biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação, numa rede de abastecimento de combustíveis composta de mais de 1.000 postos. E para a demanda necessária, a Alemanha necessita adquirir a produção excedente de óleo vegetal. Em Abril de 2002, o preço médio do diesel mineral foi estimado em 0,84 euros por litro, e do biodiesel, 0,73 euros por litro. A explicação para este preço deve-se à completa isenção dos tributos em toda a cadeia produtiva desse biocombustível (TECBIO, 2002 e MENCONI, 2000). Em 2002, 439 mil toneladas deste combustível, representaram 0,6% do consumo de óleo diesel convencional no país. (NOGUEIRA, 2003).

A evolução dos conceitos de um Biodiesel para uso urbano deu-se através da criação do *Partenaires Diester*, uma associação de entidades francesas, grandes produtores e consumidores do combustível, com a finalidade de disseminar e avaliar os efeitos positivos do biodiesel misturado ao diesel do petróleo, nos centros urbanos, especialmente nos transportes coletivos. Em razão das melhorias de qualidade das emissões veiculares, atualmente todos os ônibus urbanos franceses consomem Biodiesel, numa proporção de até 30% de biodiesel na mistura com o diesel mineral. As motivações e os sistemas produtivos na França são os mesmos adotados na Alemanha, porém o combustível apresenta-se misturado com o óleo diesel mineral na proporção atual de 5% para os consumidores, com tendência a fixar-se, a curto prazo, em 8%, com intuito de melhorar as emissões dos motores, através da redução do teor de mercaptanas. A cadeia produtiva do Biodiesel

também é incentivada, com relação aos impostos incidentes. A França é atualmente o segundo maior produtor mundial de biodiesel, com capacidade de produção de 460 mil toneladas anuais de biodiesel (TECBIO, 2002).

Os Estados Unidos têm demonstrado maior interesse em utilizar as misturas do biodiesel com o óleo diesel do petróleo, visando a melhoria das emissões dos motores do ciclo diesel e na qualidade do meio ambiente. Os americanos acreditam que na proporção B20 (mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral), as mercaptanas e os hidrocarbonetos cíclicos têm sido suficientemente oxidados por ocasião da combustão (TECBIO, 2002 e NATIONAL BIODIESEL BOARD – NBB).

Os padrões para o biodiesel nos EUA são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751. A política americana de produção e utilização de biodiesel emana do National Biodiesel Board – NBB, com os seguintes destaques:

- A Lei do Senado S-517, de 25/04/2002, criou o Programa de Biodiesel com a meta de produção de 5 bilhões de galões anuais (20 bilhões de litros por ano). Considerando que um litro de biodiesel equivale, em capacidade energética veicular, à 2,5 litros de álcool etílico, o programa americano de biodiesel equivale a 7 vezes o máximo atingido do programa brasileiro do álcool;
- Uma Lei Estadual de Minnesota, de 15 de março de 2002, obrigou que fosse adicionado, no mínimo, 2% de biodiesel no óleo diesel mineral;
- No intuito de dar vazão aos estoques extras de óleo de soja, vários outros Estados americanos deveriam incentivar a transformação dos excedentes em biodiesel;
- A Comissão de Segurança Ambiental recomendou a utilização de biodiesel nos ônibus de transporte escolar; e
- A NASA e as Forças Armadas Americanas consideram oficialmente o biodiesel um combustível de excelência para qualquer motor do ciclo diesel.

Vale ressaltar que todo o Programa Americano de Biodiesel foi todo baseado em pequenos produtores e consumidores. Em todo o país existem cerca de 15 empresas não-especializadas que produzem Biodiesel para uso próprio ou para a

comercialização. A capacidade estimada está entre 210 a 280 milhões de litros anuais (NATIONAL BIODIESEL BOARD – NBB, 2003).

A Malásia é o maior produtor de óleo de dendê do Mundo, com uma produção de 5.000 kg do óleo por hectares por ano. Uma usina para produzir 500.000 m³ por ano de biodiesel está sendo implantada com o intuito de iniciar o funcionamento até o final de 2003.

Em 1996, a Nicarágua começou a desenvolver pesquisas para a produção de biodiesel a partir de sementes da planta conhecida como *Jatropha* (*Jatropha curcas* L., *Euphorbiaceae*). Essa planta é bastante resistente à seca, cultivada em solos tropicais e sub-tropicais, não utilizada em propósitos nutricionais, pois contém vários compostos venenosos. Estudos comprovaram a eficiência em transesterificar o óleo dessa planta com metanol, garantindo uma qualidade ao biocombustível dentro das especificações DIN V 51606, 1994, da Alemanha (MITTELBACK et al., 1996).

Na América Latina, os argentinos já iniciaram o seu programa de biodiesel quando estabeleceram os padrões para o combustível através da Resolução 129/2001. O Decreto Governamental 1.396 de novembro de 2001, isentou os impostos, por 10 anos, para toda a cadeia produtiva do biodiesel.

Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para adquirir e/ou consumir. O Japão, por exemplo, tem demonstrado interesse em importar biodiesel. Alguns países europeus, onde se incluem os países do norte e do leste, além da Espanha e da Itália, pensam não somente em produzir como em importar biodiesel (TECBIO, 2002).

2.4.2 Viabilidade de produção no Brasil

Pesquisadores, estudiosos, autoridades governamentais e de várias empresas privadas acreditam na viabilização da produção de biodiesel no Brasil. As principais motivações, encontradas por alguns autores (FÉRRES, 2001; RAMOS, 2000; ZAGONEL, 2001; e muitos outros), foram especificadas no seguinte Quadro 2.3:

QUADRO 2.3 – MOTIVAÇÕES PARA VIABILIZAR A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL

MOTIVAÇÕES AMBIENTAIS/ECOLÓGICAS

- Clima favorável à produção de oleaginosas;
- Produção de combustível de biomassa (renovável);
- Redução da emissão de gases (CO₂);
- Redução do efeito estufa (de acordo com o Protocolo de Kioto);
- Redução das emissões de enxofre.

MOTIVAÇÕES ECONÔMICAS

- Redução da importação de óleo diesel;
- Altos índices de exportação e estoque final do óleo de soja;
- Baixo preço relativo do óleo de soja no Brasil.

MOTIVAÇÕES TECNOLÓGICAS

- Utilização de qualquer óleo vegetal (bruto, degomado, refinado ou de fritura);
- Utilização de etanol (também renovável);
- Produto praticamente livre de enxofre;
- Produto com número de cetanas de alto valor;
- Produto com teor médio de oxigênio em torno de 11%;
- Produto com maior número de cetano e ponto de fulgor, se comparado ao óleo diesel.

MOTIVAÇÕES SOCIAIS

- Desenvolvimento regional sustentado;
- Geração de emprego e renda em toda cadeia produtiva e de transformação de biodiesel.

De acordo com NOGUEIRA (2002), para desenvolver o mercado de biodiesel, estímulos devem ser oferecidos pelo governo, justificando as eventuais vantagens na geração de empregos, para o meio ambiente e para a matriz energética. Esta questão se torna essencial, visto o impacto que o uso do biodiesel poderá trazer à balança de pagamentos e à arrecadação. Nas condições atuais de mercado, para cada 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel, a cada ano o Brasil economizaria divisas da ordem de US\$ 350 milhões e a renúncia fiscal (ICMS, CIDE e PIS/COFINS) seria de R\$ 974 milhões por ano, caso o biodiesel fosse isento de tributos na cadeia produtiva.

O outro aspecto fundamental para a adequada introdução do biodiesel no mercado de combustíveis, refere-se aos consumidores, garante NOGUEIRA (2002). Este combustível necessita ser corretamente especificado, puro e em mistura com o óleo diesel comum, para poder garantir a qualidade do combustível aos consumidores finais.

A experiência em muitos países tem mostrado como este aspecto é determinante para a credibilidade do biodiesel. A Agência Nacional do Petróleo – ANP lançou, no começo do ano de 2003, uma proposta de especificação do Biodiesel 5% misturado ao óleo diesel. Tal proposta foi baseada nas normas européias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751), como mostra a Tabela 2.6.

TABELA 2.6 – COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL NO MUNDO

Propriedade	Unidade	Portaria ANP 310/01 (diesel)	Resolucion 129/01 (Argentina)	ASTMD-6751/02 (EUA)	EM 14214 2001 (Europa)	Resolução nº 42 - ANP (Brasil)
Ponto de fulgor	°C	38	100	130	101	100
Água e sedimentos	%vol.	0,050	0,050	0,050	500mg/Kg	0,050
Viscosidade a 40°C	mm ² /s (cSt)	2,5-5,5	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, max.	% massa	0,02	-	0,02	0,02	0,020
Enxofre, max.	mg/kg	0,20	10,0	500	10,0	10,0
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	-	3	1	1
Número de Cetano, min.	-	42	46	47	51	45
Resíduo de carbono, max.	% massa	0,25	-	0,05	0,30	0,10
Índice de acidez, max.	MgKOH/g	-	0,50	0,80	0,50	0,80
Glicerina livre, max.	% massa	-	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, max.	% massa	-	0,24	0,24	0,25	0,38
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	820-865	875-900 a 15°C	-	860-900 a 15°C	850-900
Fósforo, max.	% massa	-	-	0,001	0,001	0,001
Destilação (90%), max.	°C	360 (85%)	-	360	-	360
Metanol (ou Etanol, Brasil), max.	% massa	-	-	-	0,20	0,5
Na + K, max.	mg/kg	-	-	-	5,0	10,0
Ca + Mg, max.	mg/kg	-	-	-	5,0	10,0
Índice de iodo, Max.	-	-	-	-	120	Anotar
Monoglicérideo, max.	% massa	-	-	-	0,80	Anotar
Diglicérideo, max.	% massa	-	-	-	0,20	Anotar
Triglicérideo, max.	% massa	-	-	-	0,20	Anotar
Estabilidade à oxid. a 110°C, min	h	-	-	a definir	6	6

FONTE: TECBIO, 2001.

Ressalta-se que as especificações realizadas pelos outros países referem-se apenas a utilização dos seguintes reagentes: óleos de soja ou colza e metanol. A Agência Nacional de Petróleo – ANP tem o objetivo de especificar e homologar o biodiesel, levando-se em consideração os mais variados tipos de oleaginosas e álcoois encontrados no Brasil.

2.4.3 Tecnologia da produção de Biodiesel

2.4.3.1 Reações envolvidas na fabricação do biodiesel

Existem quatro possíveis reações envolvendo adição ou troca de radicais alquila no grupamento carboxila de ácidos ou ésteres, de acordo com FORMO (1954), citado por ROTEMBERG (1984):

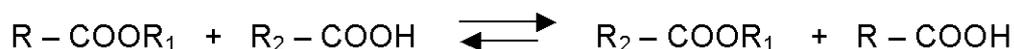
a) Esterificação: reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool, gerando éster e água.



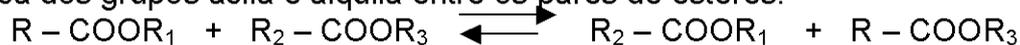
b) Alcoólise: reação que envolve a substituição do grupo alquila de um éster por outro, através da reação de um éster com um álcool.



c) Acidólise: reação entre um éster e um ácido gerando um novo éster com o grupo acila.



d) Interesterificação ou transesterificação: reação entre dois ésteres em que há troca dos grupos acila e alquila entre os pares de ésteres.



A etapa inicial na produção do biodiesel é representada pela reação de alcoólise dos triglicerídeos que compõe o óleo vegetal:

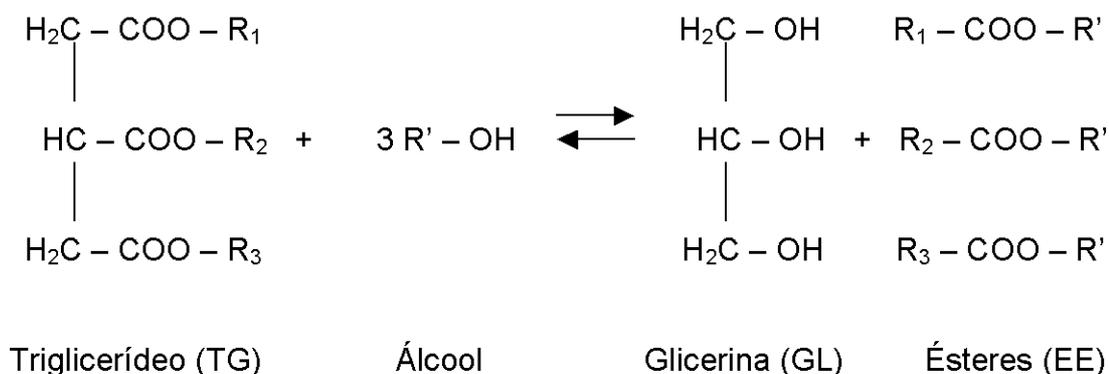


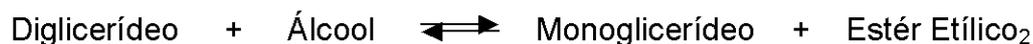
FIGURA 2.4 – REAÇÃO DE ETANÓLISE DO TRIGLICERÍDEO

A reação de alcoólise, para ser completa, apresenta-se em três etapas consecutivas (NOUREDDINI et al., 1996, 1997):

a) Primeira etapa:



b) Segunda etapa:



c) Terceira etapa:



O termo alcoólise, muito utilizado nos meios tecnológicos, trouxe outras denominações à reação de transesterificação, de acordo com o tipo de álcool a ser empregado na reação. Caso o álcool em questão se refira ao metanol, esta reação pode ser denominada de metanólise; ou de etanólise, caso o álcool seja o etanol.

O biodiesel necessita de características técnicas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes; e deve ser de alta pureza, não contendo sequer traços de glicerina e de catalisador residual para obter fins combustíveis.

2.4.3.2 Reagente óleo vegetal

A reação de transesterificação foi realizada com vários tipos de óleos vegetais: refinado, crú e de fritura; além de sebo e gorgura animal (CANOIRA et al., 2000; FREEDMAN et al., 1984; NOUREDDINI et al., 1996).

A diferença na conversão de ésteres metílicos para os óleos vegetais crú e refinado está intrínscio ao índice de acidez e à quantidade de fósforo presentes no óleo vegetal, conforme estudos de FREEDMAN et al. (1984). Já CANOIRA et al. (2000) relata a importância de um pré-tratamento do óleo vegetal utilizado em frituras para se obter um bom resultado em ésteres. A Tabela 2.7 apresenta conversões em ésteres metílicos conforme estudos desenvolvidos por esses autores.

TABELA 2.7 – CONVERSÃO DE ÉSTRES METÁLICOS (% EM MASSA) NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS CRU E REFINADO

Autor	Óleo vegetal	Tipo de óleo	Ésteres metílicos (% em massa)
FREEDMAN et al. (1984)	amendoim	crú	67
		refinado	95
	soja	crú	83
		refinado	98
	açafroa	crú	86
		refinado	-
	algodão	crú	84
		refinado	93
girassol	crú	81	
	refinado	97	
CANOIRA et al. (2000)	soja	refinado	94
		fritura	100

2.4.3.3 Reagente álcool

Entre os álcoois estudados para a produção de biodiesel, pode-se citar: metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Mas, a maior parte das pesquisas (FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1986) afirmaram que o metanol apresenta os melhores resultados em ésteres de ácidos graxos, por ter maior acidez, se comparado aos outros alcoóis; por ser mais reativo, quando em presença de catalisador; e, em função do seu preço ser inferior aos demais álcoois.

NYE et al. (1983) utilizaram óleo de fritura com seis tipos de álcoois: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-etóxi-etanol, cujos resultados de conversão de ésteres estão dispostos na Tabela 2.8.

TABELA 2.8 – RENDIMENTO DE ÉSTERES RELACIONADOS COM O TIPO DE ÁLCOOL

Álcool	% em volume	Razão molar	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Catalisador	% Éster em massa
Metanol	15,0	3,6:1	~ 65	40	0,1% H ₂ SO ₄	52,7
	15,0	3,6:1	50	24	0,4% KOH	73,8
Etanol	21,6	3,6:1	~ 73	40	0,1% H ₂ SO ₄	72,0
	21,6	3,6:1	50	24	0,4% KOH	46,1
1-Propanol	28,1	3,5:1	~ 90	40	0,1% H ₂ SO ₄	53,9
	28,1	3,5:1	50	24	0,4% KOH	31,9
2-Propanol	28,1	3,5:1	~ 80	40	0,1% H ₂ SO ₄	48,3
	28,1	3,5:1	50	24	0,4% KOH	2,2
1-Butanol	34,7	3,6:1	~ 105	40	0,1% H ₂ SO ₄	81,3
	34,7	3,6:1	50	24	0,4% KOH	47,7
2-Etóxi-etanol	42,2	4,2:1	~ 125	40	0,1% H ₂ SO ₄	47,5
	42,2	4,2:1	50	24	0,4% KOH	29,4

FONTE: Nye et al., 1983.

Nessa pesquisa, as amostras de ésteres foram analisadas por cromatografia gasosa, após permanecerem, durante 7 dias, a 5°C. Apenas a amostra de ésteres metílicos apresentou-se no estado líquido, cujo melhor rendimento foi observado na catálise alcalina. Os pesquisadores apontam como um baixo rendimento em ésteres aos demais álcoois, nos experimentos realizados com KOH, a uma quantidade de catalisador alcalino insuficiente.

Segundo OLIVEIRA (2000, cap. 3), os álcoois mais utilizados no Brasil são, principalmente, o metanol, proveniente da biomassa e do petróleo, e o etanol, proveniente da biomassa. Este autor afirma que na origem vegetal (reação com etanol), a emissão de dióxido de carbono, decorrente da combustão do biodiesel, é reabsorvida na íntegra pela fotossíntese, durante o crescimento das próximas safras das biomassas, das quais retiram-se o álcool e o óleo. Caso a origem fosse mineral (reação com metanol), apenas o percentual de dióxido de carbono produzido pela combustão do biodiesel, referente à queima do óleo vegetal, cerca de 78% é reabsorvido pela fotossíntese.

A utilização de ambos os álcoois possui vantagens e desvantagens, disponibilizados no Quadro 2.4:

QUADRO 2.4 – VANTAGENS E DESVANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE METANOL OU ETANOL NA ALCOÓLISE

USO DO METANOL	
VANTAGENS	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> ➤ O consumo de metanol na reação é, cerca de 45% menor que o de etanol anidro; ➤ É mais reativo que o etanol, por ser mais polar e apresentar um átomo de carbono na sua estrutura química; e, ➤ Para uma mesma taxa de conversão e mesmas condições operacionais, o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil; ➤ É bastante tóxico; ➤ Maior risco de incêndios, mais volátil, com chama invisível; ➤ Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas; e, ➤ Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira não garantiria um programa de âmbito nacional para a produção do biodiesel.
USO DO ETANOL	
DESVANTAGENS	VANTAGENS
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação; ➤ Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso, sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; ➤ Os equipamentos de processo da planta com rota etílica é cerca de quatro vezes o volume dos equipamentos para a rota metílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade; e, ➤ Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produção alcooleira no Brasil já consolidada; ➤ Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao Biodiesel metílico; ➤ Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável; ➤ Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural; ➤ Gera mais economia de divisas; ➤ Não é tóxico como o metanol; e, ➤ Há menor risco de incêndios.

FONTE: TECBIO, 2001.

BRASIL (1985), mencionou uma combinação entre metanol e etanol anidro, numa relação de 1:2, com boa conversão (79,97% em massa de ésteres, calculados a partir do volume formado) e fácil separação entre as fases biodiesel e glicerina.

A reação de transesterificação, de acordo com KIRK-OTHMER (1978), é reversível e para que o seu equilíbrio seja deslocado para a direita, faz-se necessário o excesso de um dos reagentes ou a retirada de um dos produtos da reação. CORMA (1995) aconselhou que a operação, tanto com um excesso de álcool ao óleo vegetal, como com a retirada de um dos produtos, possibilitaria uma posterior reutilização do álcool utilizado.

FREEDMAN et al. (1984) realizaram metanólises com os seguintes óleos vegetais: soja refinado, girassol, amendoim e algodão, utilizando diversas razões molares de óleo vegetal e metanol: desde 1:1 até 1:6, conforme Figura 2.5.

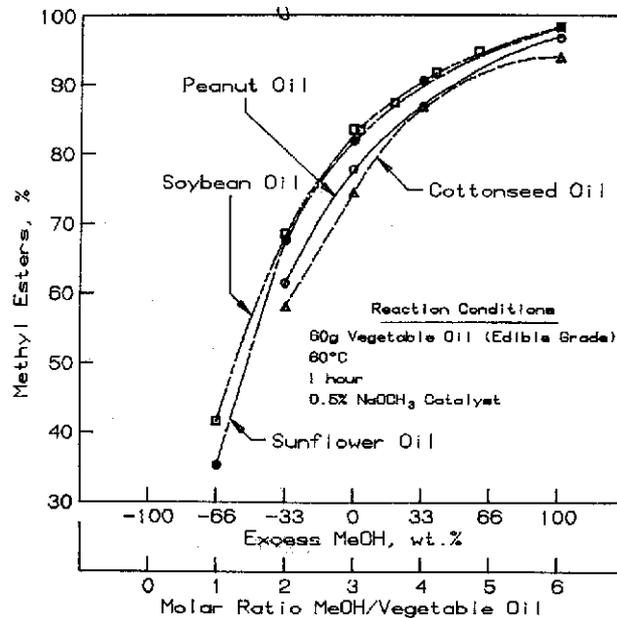


FIGURA 2.5 - COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS EM VÁRIAS RAZÕES MOLARES DE ÓLEO E ÁLCOOL

FONTE: FREEDMAN et al., 1984.

Neste mesmo estudo, os autores reforçaram que as reações catalisadas por ácidos requerem maiores excessos de álcool do que reações catalisadas por bases (Figuras 2.6 e 2.7).

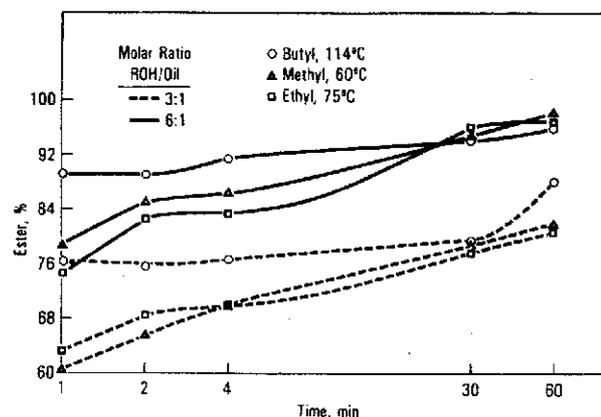


FIGURA 2.6 - COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DO ÓLEO DE GIRASSOL A PARTIR DE ALGUNS ÁLCOOIS E CATALISADOR 0,5% ALCÓXIDO METÁLICO

FONTE: FREEDMAN et al., 1984.

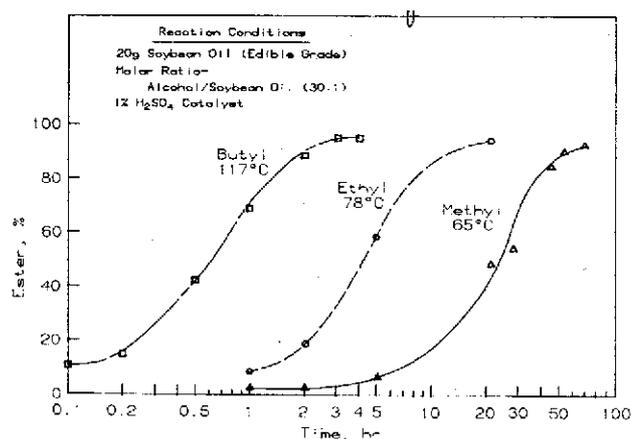


FIGURA 2.7 – COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DO ÓLEO DE SOJA A PARTIR DE ALGUNS ÁLCOOIS E CATALISADOR 1% ÁCIDO SULFÚRICO

FONTE: FREEDMAN et al., 1984.

De acordo com SAKA e KUSDIANA (2001), o excesso de álcool deve ser maior ainda, caso não se utilize catalisador na reação. Neste estudo, para suprir a falta do catalisador na reação, os autores propuseram uma metodologia em que se utiliza de álcool supercrítico, diminuindo o tempo de conversão da reação, conforme Figura 2.8. As vantagens desse método proposto está na Tabela 2.9.

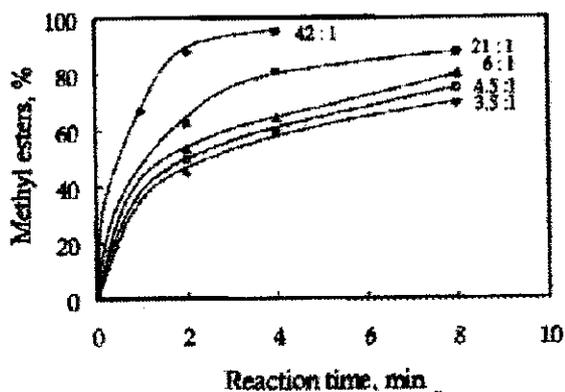


FIGURA 2.8 – EFEITO DA RAZÃO MOLAR METANOL:ÓLEO DE CANOLA NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS, TRATADOS À 350°C.

FONTE: SAKA e KUSDIANA, 2001.

TABELA 2.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS COMUNS E O DO METANOL SUPERCRÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Parâmetros	Método Comum	Método do Metanol Supercrítico
Tempo de reação	1 - 8 h	120 - 240 s
Condições da reação	0,1MPa 30 - 60 °C	> 8,09MPa > 239,4 °C
Catalisador	ácido ou alcalino	nenhum
Ácidos graxos livres	Produtos saponificados	ésteres metílicos
Rendimento	normal	alto
Remoção	metanol, catalisador e sabão	metanol
Purificação	produtos	-
Processo	complicado	simples

FONTE: SAKA e KUSDIANA, 2001.

2.4.3.4 Catalisador

É evidente que todas as reações de esterificação são passíveis de serem realizadas sem a presença de um catalisador. Ocorre que essas reações são auto-catalisadas pelo ácido orgânico presente (GROGGINS, 1947). A velocidade de reação é, neste caso, tão lenta que a inviabiliza do ponto de vista prático.

A alcoólise pode ser realizada em meio homogêneo ou heterogêneo, ácido ou alcalino, como também pode ser catalisado por enzimas (lipases) e processos que usam bases não-iônicas (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT et al., 1998, MILTTELBAACH, 1990).

Dentre os catalisadores ácidos utilizados na transesterificação, os mais estudados foram: ácido sulfúrico concentrado a 0,1-2% e ácido clorídrico anidro a 5% (m/v) em metanol absoluto, de acordo com CHRISTIE (1950) e LUDDY (1982), respectivamente, citados por ROTEMBERG et al., 1984. Estes autores também destacaram o uso do ácido p-tolueno sulfônico e o tri-cloreto de boro em metanol.

Segundo COWAN (1950), os catalisadores ácidos são bastante corrosivos e resultaram numa cinética da transesterificação bastante lenta, que requerem temperaturas de reação mais elevadas, se comparados com os catalisadores alcalinos. Este fato também foi evidenciado por FREEDMAN et al. (1986). Neste último, eles relataram que a formação dos ésteres se completa em 3 horas em uma temperatura de 117°C, comparado com 20 horas para a temperatura de 77°C, como mostra a Figura 2.9.

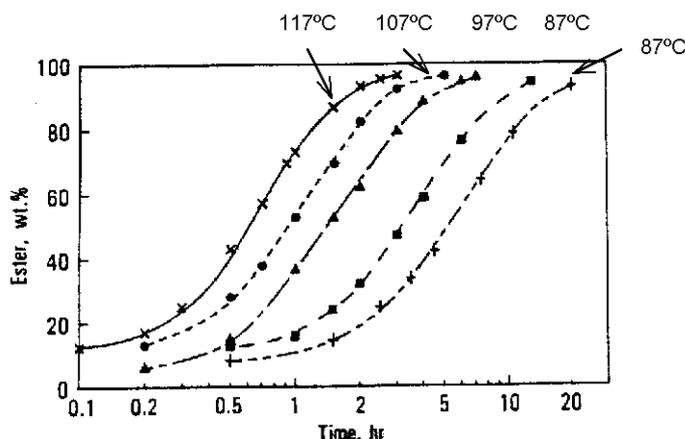


FIGURA 2.9 - EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DOS ÉSTERES BUTÍLICOS, NA RAZÃO MOLAR 1:30 ÓLEO DE SOJA: BUTANOL, COM 1% H_2SO_4 .

FONTE: FREEDMAN et al., 1986.

A maior parte dos trabalhos apontam para vantagens no processo de utilização de reagentes básicos, observando-se maior rendimento, seletividade e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (OLIVEIRA, 2000). Também esses catalisadores apresentam a vantagem de serem facilmente neutralizados com ácidos orgânicos ou minerais com a formação de um sal insolúvel.

Outro fato importante mencionado por FORMO (1974), refere-se ao menor tempo de reação: a reação alcalina apresentou-se 4.000 vezes mais rápida que a ácida, utilizando a mesma porcentagem de catalisador em relação ao óleo vegetal, como cita FUKUDA et al. (2001). Nos experimentos de CANOIRA et al. (2000) verifica-se a discrepância entre os valores de conversão para ésteres metílicos, utilizando catalisadores ácido (H_2SO_4) e alcalino (metóxido de sódio), 1% em relação ao peso da gordura animal utilizada (Tabela 2.10).

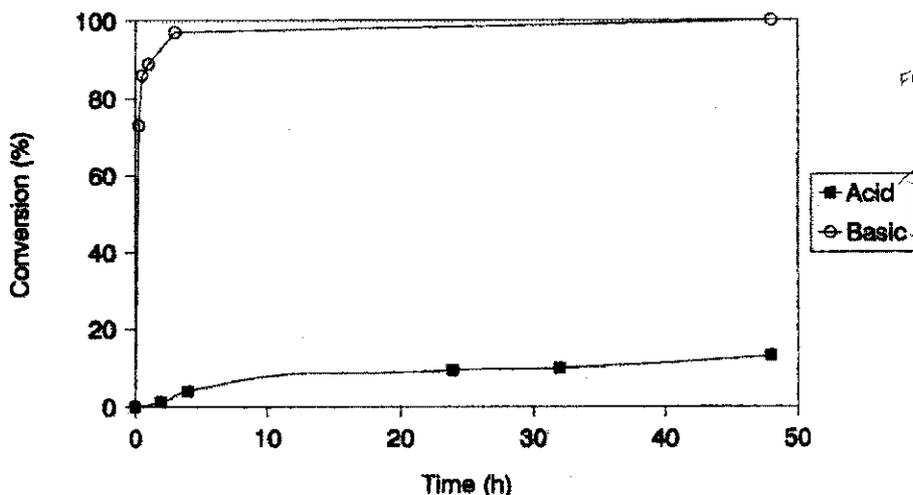
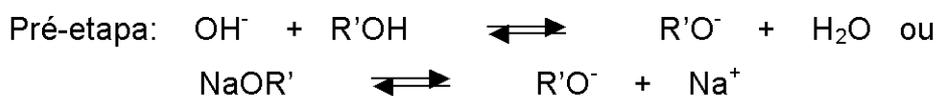


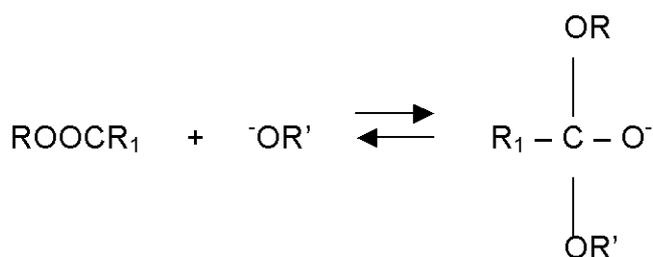
FIGURA 2.10 – EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO SEBO, A PARTIR DE CATÁLISE ÁCIDA E ALCALINA.

FONTE: CANOIRA et al., 1986.

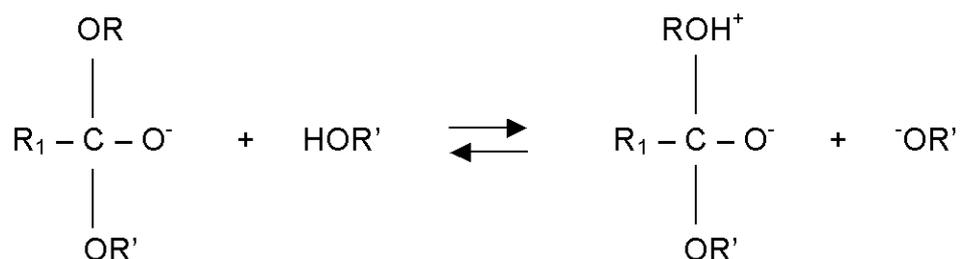
O mecanismo de reação para a transesterificação em presença de catalisador alcalino consiste de três etapas (ECKEY, 1956, citado por HANNA et al., 1999). Na primeira etapa, a carbonila da molécula do triglicerídeo recebe o ânion do álcool (ion metóxido), formando um intermediário. Este intermediário, na segunda etapa, reage com o álcool, reconstituindo, o ânion do álcool. Na última etapa, ocorre o rearranjo do intermediário, resultando na formação de ésteres de ácidos graxos e um diglicerídeo. Tais procedimentos se repetem até o triglicerídeo ser completamente transformado em ésteres. Para isso ocorrer, a reação de esterificação necessita de 3 (três) moléculas de álcool.



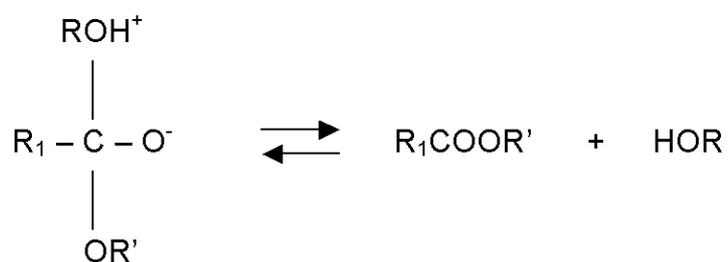
a) Primeira etapa:



b) Segunda etapa:



c) Terceira etapa:



Os catalisadores mais utilizados na alcoólise alcalina, segundo MA e HANNA (1999), são os hidróxidos, alcóxidos e, menos comumente, os carbonatos de sódio ou de potássio.

A seguir, apresenta-se um quadro demonstrativo da conversão de ésteres nos trabalhos em que se utilizam catálise alcalina, com diferentes razões molares de óleo vegetal e álcool (Tabela 2.10).

TABELA 2.10 – COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES (% EM MASSA) PARA TRANSESTERIFICAÇÕES EM MEIO ALCALINO.

Autor	Álcool Óleo vegetal	Razão molar álcool:óleo	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração Catalisador	% Éster (em massa)
ENCINAR et al., 2001	etanol óleo de Cynara cardunculus L.	9:1	75	2	0,25% NaOH	76,0
					0,50% NaOH	83,5
					0,75% NaOH	83,5
					1,00% NaOH	92,0
					1,50% NaOH	97,5
					0,25% KOH	24,0
					0,50% KOH	34,0
					0,75% KOH	74,5
					1,00% KOH	90,0
					1,50% KOH	85,0
MITTELBACH et al., 1990	metanol óleo de girassol	3,3:1	25	2	1,07% NaOH	85,0
					0,75% KOH	76,0
					1,50% KOH	92,0
					2,00% KOH	92,2
					0,50% KOH	73,0
					0,75% KOH	82,5
ROTEMBERG et al., 1984	etanol óleo de soja	3:1	25	2	1,50% KOH	87,0
					2,00% KOH	91,0
					0,4% KOH	27,5
					0,6% KOH	40,5
					0,8% KOH	47,0
					1,0% KOH	64,0
ROTEMBERG et al., 1984	etanol óleo de soja	6:1	40	2	0,4% KOH	27,5
					0,6% KOH	40,5
					0,8% KOH	47,0
					1,0% KOH	64,0
					0,4% KOH	53,5
			28	2	0,6% KOH	64,0
					0,8% KOH	66,5
					1,0% KOH	71,5
					0,4% KOH	15,0
					0,6% KOH	39,0
40	2	0,8% KOH	44,5			
		1,0% KOH	48,5			
		0,4% KOH	45,0			
		0,6% KOH	51,0			
		0,8% KOH	61,5			
					1,0% KOH	69,5

Os autores, citados na Tabela 2.10, afirmaram que excessos de catalisadores alcalinos propiciavam a formação de sabão, inviabilizando a quantificação dos produtos formados na reação de transesterificação.

De acordo com REID (1950), dentre os catalisadores alcalinos, os alcóxidos metálicos são mais efetivos e ERICKSON (1995) os descreve como catalisadores de alta atividade, baixo custo, bastante acessível e relativamente fácil de manusear, com equipamentos e proteção adequados. Porém, SCHUCHARDT et al. (1998),

destacaram a sensibilidade dos alcóxidos à presença de umidade, o que poderia tornar difícil o seu manuseio em processos industriais.

Os estudos realizados por ROTEMBERG et al. (1984), evidenciaram a vantagem de eliminar o catalisador alcalino por meio da neutralização com ácido orgânico dicarboxílico, dando origem à um sal orgânico insolúvel, que pode ser retirado do produto formado através de uma simples filtração.

Bases orgânicas, tais como: aminas (triethylamina e peridina), amidinas, guanidinas, aminoguanidinas e nitroguanidinas, têm sido estudadas como catalisadores da transesterificação, apresentando baixas conversões (no máximo, 70%) de ésteres. SCHUCHARDT et al. (1998), relataram que a base orgânica guanidina 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1% molar em metanol, apresentou, durante 1 hora de reação, a conversão de 91% em ésteres metílicos.

Catalisadores heterogêneos, ácidos ou alcalinos, não são muito empregados no processo de transesterificação, embora sejam utilizados em mais de 90% dos processos catalíticos na indústria química. De acordo com OLIVEIRA (2000, cap. 3), as principais vantagens na catálise heterogênea são:

- Menor contaminação dos produtos;
- Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- Possibilidade de reaproveitamento do catalisador; e,
- Diminuição dos problemas de corrosão.

PETERSON e SCARRAH (1984) realizaram duas metanólises utilizando catalisadores heterogêneos: uma à 200°C e 68 atm, e outra à 91°C e 9,2 atm. Na utilização dos suportes óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al₂O₃), individualmente, demonstraram a formação de sabão. Muitos foram os catalisadores testados, mas aqueles que obtiveram melhores resultados foram: óxido de cálcio (CaO) e óxido de zinco (ZnO) combinados com óxido de magnésio (MgO), deixando claro que o mecanismo da reação é bifuncional. Quando o óxido de magnésio (MgO) for impregnado no suporte alumina, decresce o número de sítios de óxido de magnésio (MgO) e pode resultar em um decréscimo da produção de sabão, sem perder a atividade catalítica para a reação. Em comparação com os catalisadores homogêneos, essas reações não apresentaram quantidades apreciáveis de ésteres metílicos.

Muitos pesquisadores estudaram condições reacionais de transesterificação para fins combustíveis, utilizando o processo enzimático, citados por FUKUDA et al. (2001). O Tabela 2.11 apresenta resultados de conversões em ésteres de vários estudos sobre reações de transesterificação catalisadas por vários tipos de lipases.

TABELA 2.11 – COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE ÉSTERES (% EM MASSA) PARA TRANSESTERIFICAÇÕES CATALISADAS POR LIPASES.

Autor	Óleo vegetal	Álcool	Lipase	Conversão de ésteres (em massa)	Utilização de Solvente
LINKO et al. (1998)	Canola	2-etil-1-hexanol	C. rugosa	97	nenhum
SELMI e THOMAS (1998)	Girassol	etanol	M. Meihei (lypозyme)	83	nenhum
BREIVIK et al. (1998)	Peixe	etanol	C. antarctica	100	nenhum
WU et al. (1999)	Fritura (restaurante)	etanol	P. cepacia (Lipase PS-30) + C. antarctica (Lipase SP435)	85,4	nenhum
NELSON et al. (1996)	Sebo	álcoois primários ^a	M. meihei (Lypozyme IM60)	94,8 - 98,5	hexano
	Soja	álcoois secundários ^b	C. antarctica (SP435)	61,2 - 83,8	hexano
	Canola	metanol	M. meihei (Lypozyme IM60)	19,4	nenhum
		etanol	M. meihei (Lypozyme IM60)	65,5	nenhum
MITTELBAACH (1990)	Girassol	metanol		3	nenhum
		metanol	P. fluorescens	79	éter de petróleo
		etanol		82	nenhum
FUKUDA et al. (2000)	Soja	metanol	C. rugosa	30,8	água
		metanol	K. oxytoca	0	água
		metanol	P. camembertii	1,6	água
		metanol	P. roqueforti	8	água
		metanol	P. cepacia	32,6	água
		metanol	P. fluorescens	29,4	água
		metanol	C. lipolyptica	8,58	água
ABIGOR et al. (2000)	Palma	metanol	P. cepacia (Lipase PS-30)	15	nenhum
		etanol		72	nenhum

^a Metanol, etanol, propanol, butanol e isobutanol.

^b Isopropanol e 2-butanol.

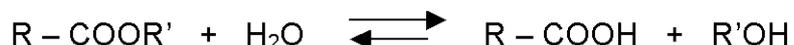
Eles evidenciaram algumas vantagens na utilização da catálise enzimática: facilidade de separação do catalisador e obtenção de produtos de maior pureza. Porém, o tempo despendido na reação e o custo elevado das enzimas

apresentaram-se como as principais desvantagens da utilização desses tipos de catalisadores.

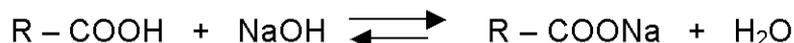
2.4.3.5 Reações paralelas

Reações paralelas à transesterificação podem ocorrer, assim como a hidrólise e/ou a saponificação do triglicerídeo:

a) Reação de hidrólise: éster, na presença de água no meio reacional, pode resultar em ácido carboxílico e álcool.



b) Reação de saponificação: ácidos graxos livres, na presença de catalisador alcalino, pode resultar em sabão e água.



Quando se trata de uma reação de éster com um ácido aquoso, o éster se hidrolisa, ocorrendo a cisão acila-oxigênio. O processo inverso corresponde à esterificação de Fisher, e o equilíbrio pode ser deslocado em qualquer um dos dois sentidos, dependendo se a água está em excesso ou se é retirada da reação. Os ésteres também podem ser hidrolisados através de uma base, ocorrendo também cisão acila-oxigênio. Este processo, a saponificação, geralmente não é reversível, visto que o ácido carboxílico forma um sal que desloca o equilíbrio (BRESLOW, 1966).

O etanol anidro (99%) faz-se necessário para a transesterificação, pois tem a finalidade de evitar uma reação paralela à etanólise: a hidrólise dos ácidos graxos presentes no óleo de soja, cuja consequência é a formação de sabões pela neutralização com o álcali. Além disso, a presença de água no meio reacional diminui a solubilidade dos triglicerídeos no álcool, facilitando a emulsão dos produtos formados (MENSIER citado por ROTEMBERG et al., 1984).

A formação de sabão consome o catalisador alcalino e reduz a eficiência catalítica, causando o aumento da viscosidade, a formação de géis e dificultando a separação da glicerina dos ésteres produzidos (WRIGHT et al., 1944, citados por FUKUDA et al., 2001).

ERICKSON (1995), que utilizou alcóxidos metálicos como catalisadores, solucionou o problema da presença de sabão, submetendo o produto reacional a várias lavagens com ácido acético (CH_3COOH), ácido clorídrico (HCl) e excesso de água com o intuito de removê-lo.

A glicerina, sub-produto economicamente atraente, deve ser separada dos ésteres resultantes da alcoólise, devido aos danos que ela pode gerar nos motores do ciclo Diesel, como, por exemplo, goma e entupimento.

Empregando-se metanol como reagente, o glicerol separa-se facilmente por ser insolúvel na mistura álcool e ésteres. Empregando-se etanol, essa operação é mais complexa em função da maior solubilidade do glicerol no meio reacional.

Estudos foram realizados, visando uma produção contínua de biodiesel, utilizando processo de centrifugação ou adicionando aditivos que promovam a aglomeração das moléculas de glicerina. Um exemplo desse aditivo foi a própria glicerina. Devido ao alto peso molecular, ela agregou-se mais facilmente as suas semelhantes e promoveu a sua decantação mais rapidamente (OLIVEIRA, 2000 e CORMA, 1995).

2.4.3.6 Cinética da alcoólise

A reação de transesterificação consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis. O deslocamento do equilíbrio da reação pode ser influenciado por uma série de aspectos que podem atuar isoladamente ou em conjunto (MA e HANNA, 1999; ACHUCHARDT et al., 1998; FREEDMAN et al., 1986):

- Pureza e concentração dos reagentes;
- Tipo de catalisador; e,
- Temperatura de reação.

CRASKE (1988), relatou a dependência da temperatura em função do óleo vegetal a ser utilizado. Em suas experiências, a reação de transesterificação utilizando metanol à temperatura de 70°C , sob refluxo, foi indicada para óleos que não apresentassem ácidos graxos de cadeia curta em sua composição (C_8), visto a possibilidade dos ésteres metálicos formados sofrerem volatilização.

No estudo realizado por ROTEMBERG et. al (1984), evidenciou-se o efeito da temperatura da etanólise para óleo de soja refinado: quanto menor fosse a temperatura de reação, maior seria o rendimento do éster etílico. Os estudos demonstraram que para 0,8% de KOH e razão molar óleo:álcool de 1:6, à 28°C, o rendimento foi de 66,91%, e à 40°C, o rendimento de ésteres etílicos foi de 47,05%.

ENCINAR et al. (2001) destacaram que para 1% de NaOH e razão molar óleo de *Cynara cardunculus* L.:etanol de 1:9, à 75°C, o rendimento de ésteres etílicos foi de 93,75%; à 50°C, o rendimento foi de 91,25%; e à 25°C, o rendimento foi de 90%. Evidenciou-se o aumento do rendimento em ésteres etílicos com o aumento da temperatura de reação.

Conforme os experimentos de FREEDMAN et al. (1986), com relação à butanólise do óleo de soja, especificado na Figura 2.8, nota-se que a conversão em ésteres metílicos diminui com o aumento da temperatura, verificando-se a endotermicidade da reação. A Figura 2.11 demonstra a curva de Arrhenius para a butanólise do óleo de soja em diglicerídeo:

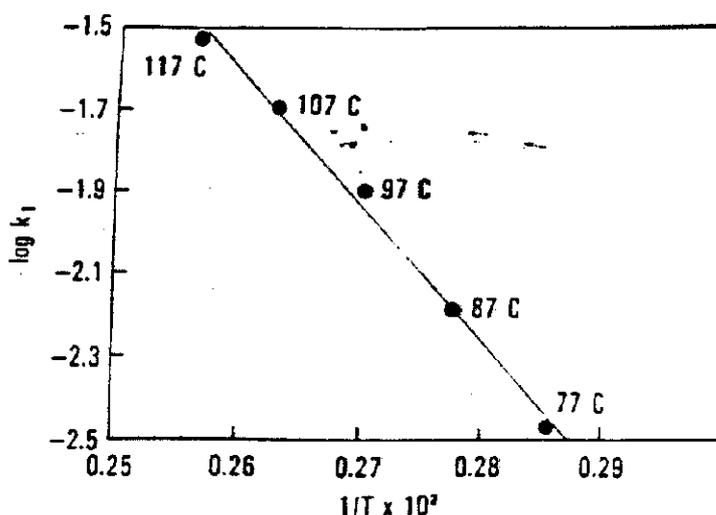


FIGURA 2.11 – CURVA DE ARRHENIUS PARA A BUTANÓLISE DO TRIGLICERÍDEO EM DIGLICERÍDEO COM 1% DE H₂SO₄ À 77-117°C, RAZÃO MOLAR 1:30 DE ÓLEO:ÁLCOOL.

FONTE: FREEDMAN et al., 1986.

Para este estudo da butanólise, os autores propuseram uma reação pseudo-cinética de primeira ordem. Para as reações em que se utilizaram razão molar óleo:álcool de 1:6 foram propostos mecanismos de segunda ordem e de derivação

de quarta ordem, obtido por modelagem matemática. Esta proposta foi analisada conforme os resultados da média dos erros obtidos na modelagem matemática.

Os valores encontrados para a constante de equilíbrio (K) foram maiores para as reações catalisadas pelos alcóxidos do que as reações catalisadas pelo ácido sulfúrico. Esperava-se que os valores de K aumentassem com o aumento da quantidade de catalisador na reação, porém este resultado não foi obtido por FREEDMAN et al. (1986). Esses resultados foram explicados devido a diferença entre as escalas e reatores utilizados para transesterificar o óleo vegetal. A Tabela 2.12 demonstra os valores das constantes de equilíbrio (K) para essas reações.

TABELA 2.12 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE BUTANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.

Reação	Óleo de Soja/Butanol, 1:30, $K \times 10^3$		
	1% H ₂ SO ₄ 77°C	1% NaOBu 60°C	0,5% NaOBu 60°C
TG – DG	3	3,822	26,626
DG – MG	8	1,215	3,584
MG – GL	7	792	2,376
DG – TG	0,02	121	439
MG – DG	0,05	7	8
GL – MG	0,03	11	7

FONTE: FREEDMAN et al., 1986.

NOTAS: (1) Unidade para as reações diretas: min^{-1} ;

(2) Unidade para as reações reversas catalisadas por ácidos: $\text{ml} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

(3) Unidade para as reações reversas catalisadas por bases: $\text{ml} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

(4) TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo; GL, glicerina.

As Energias de Ativação (Ea) desse estudo foram calculadas por regressão linear, cujos valores variaram de 8 à 20 cal/mol, como mostra a Tabela 2.13.

TABELA 2.13 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS PARA AS REAÇÕES DE BUTANÓLISE E METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA.

Reação	Ea (cal/mol): nas condições da reação				
	Óleo de Soja/Butanol, 1:30			Óleo de Soja/Butanol, 1:6	Óleo de Soja/Metanol, 1:6
	1% H ₂ SO ₄ 77 - 117°C	1% NaOBu 20 - 60°C	0,5% NaOBu 20 - 60°C	1% NaOBu 20 - 60°C	0,5% NaOBu 20 - 60°C
TG - DG	14,922	15,36	15,662	17,092	16,062
DG - MG	16,435	11,199	13,053	12,137	17,247
MG - GL	15,067	11,621	13,395	10,693	-
DG - TG	19,895	17,195	15,587	15,925	15,843
MG - DG	16,885	-	13,336	15,816	13,571
GL - MG	12,196	-	13,11	8,181	-
TG - GL	-	-	-	-	20,022

FONTE: FREEDMAN et al., 1986.

NOTAS: (1) TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo; GL, glicerina.

NOUREDDINI e ZHU (1997), variaram a intensidade da mistura (agitação) e temperatura na cinética da metanólise do óleo de soja, deixando constantes a razão molar óleo: álcool 1:6 e a concentração de catalisador 0,2% m/m de KOH em relação ao óleo de soja. Esses autores enfatizaram que o rendimento de ésteres metílicos aumentou com o aumento da temperatura, de 30° à 70°C, e da intensidade de mistura, de 150 a 600 rpm, Figuras 2.12 e 2.13, respectivamente.

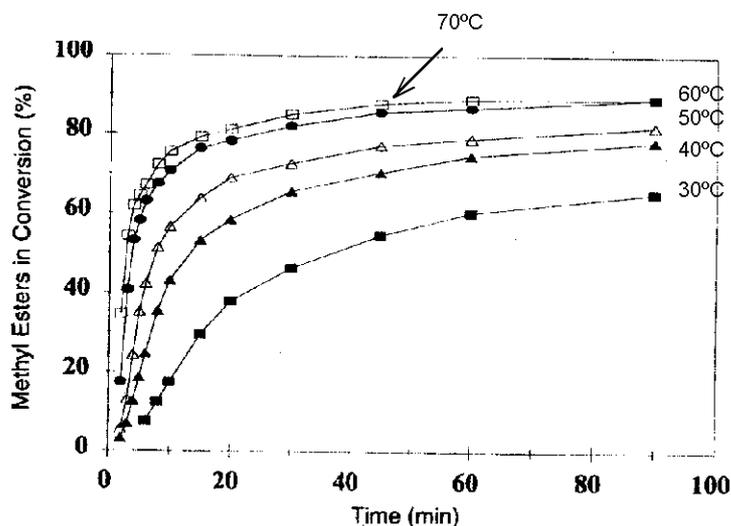


FIGURA 2.12 – EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS COM INTENSIDADE DE MISTURA $N_{Re} = 6200$.

FONTE: NOUREDDINI e ZHU, 1997.

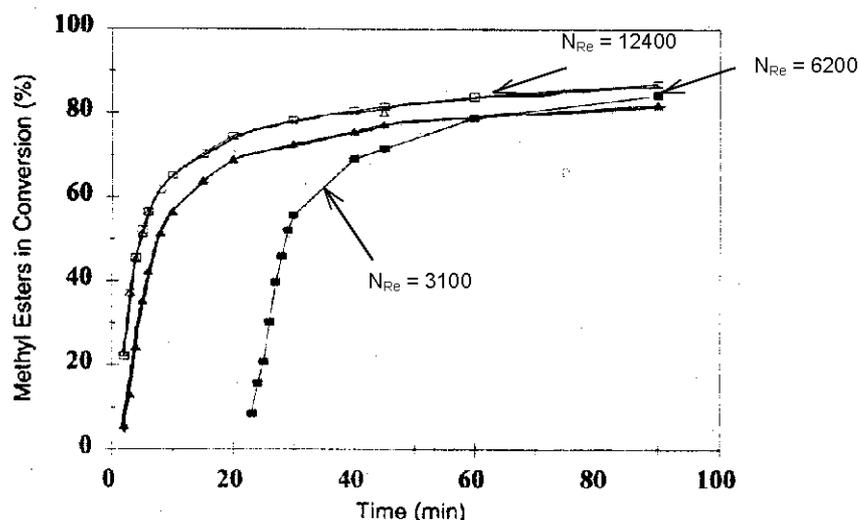


FIGURA 2.13 – EFEITO DA INTENSIDADE DE MISTURA E TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS À 50°C.

FONTE: NOUREDDINI e ZHU, 1997.

Com o auxílio do programa MLAB para a modelagem cinética, os autores afirmaram que as curvas de concentração dos produtos (ésteres e glicerina) foram sigmóides e que a reação seguiu uma cinética de segunda ordem. As constantes de equilíbrio (K) – Tabela 2.14 – e Energia de Ativação (E_a) – Tabela 2.15 – foram determinadas para todas as etapas de reação, diretas e reversíveis, através dos cálculos de suas derivadas. Os resultados experimentais também demonstraram, inicialmente, uma região controlada pela transferência de massa e, posteriormente, uma região controlada pela cinética. A Figura 2.14 relaciona as temperaturas da metanólise do óleo de soja com as constantes de equilíbrio (K) calculadas.

TABELA 2.14 – CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA À 50°C E INTENSIDADE DE MISTURA $N_{Re} = 6200$.

Reação	Sem reação global	Com reação global
TG - DG	0,050	0,049
DG - TG	0,110	0,102
DG - MG	0,215	0,218
MG - DG	1,228	1,280
MG - GL	0,242	0,239
GL - MG	0,007	0,007
TG - GL	-	7,84E-05
GL - TG	-	1,58E-05

FONTE: NOUREDDINI e ZHU, 1997.

NOTAS: (1) TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo; GL, glicerina.

TABELA 2.15 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO CALCULADAS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA PARA DIFERENTES INTENSIDADES DE MISTURA.

Reação	$N_{Re} = 6200$		$N_{Re} = 12400$	
	Arrhenius ⁽¹⁾	Arrhenius Modificado ⁽²⁾	Arrhenius ⁽¹⁾	Arrhenius Modificado ⁽²⁾
TG – DG	13,145	11,707	13,600	12,130
DG – TG	9,932	8,482	9,783	8,313
DG – MG	19,860	18,439	18,769	16,767
MG – DG	14,639	13,433	11,177	9,710
MG – GL	6,421	7,937	5,182	8,036
GL – MG	9,588	10,992	9,873	11,365

FONTE: NOUREDDINI e ZHU, 1997.

NOTAS: (1) Equação de Arrhenius: $K = Ae^{-Ea/RT}$;

(2) Equação de Arrhenius Modificada: $K = ATe^{-Ea/RT}$;

(3) TG, triglicerídeo; DG, diglicerídeo; MG, monoglicerídeo; GL, glicerina.

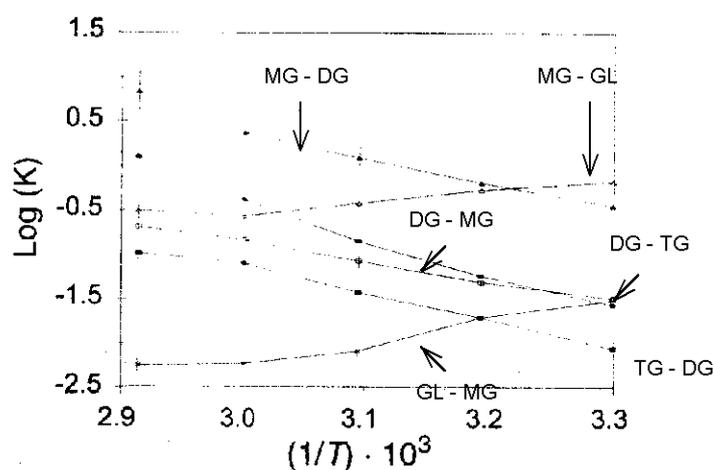


FIGURA 2.14 – CURVA DE ARRHENIUS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM INTENSIDADE DE MISTURA $N_{Re} = 6200$.

FONTE: NOUREDDINI e ZHU, 1997.

SAKA e KUSDIANA (2000) propuseram um modelo matemático para o cálculo da constante de equilíbrio (K), baseado na reação global de metanólise do óleo de canola. Neste estudo, os autores utilizaram metanol supercrítico para transesterificar o óleo vegetal, na razão molar de 1:42 de óleo:metanol, sem a presença de catalisador. As constantes de equilíbrio (K) foram especificadas na Tabela 2.16 e a Figura 2.15 apresenta a curva de Arrhenius para esses experimentos.

TABELA 2.16 – CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE CANOLA, PARA VÁRIAS TEMPERATURAS E PRESSÕES DE REAÇÃO, UTILIZANDO CINÉTICA DE 1ª ORDEM.

Condições da reação		K (s ⁻¹)
Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	
200	7	0,0002
230	9	0,0003
270	12	0,0007
300	14	0,0071
350	19	0,1780
385	65	0,0249
431	90	0,0503
487	105	0,0803

FONTE: SAKA e KUSDIANA, 2000.

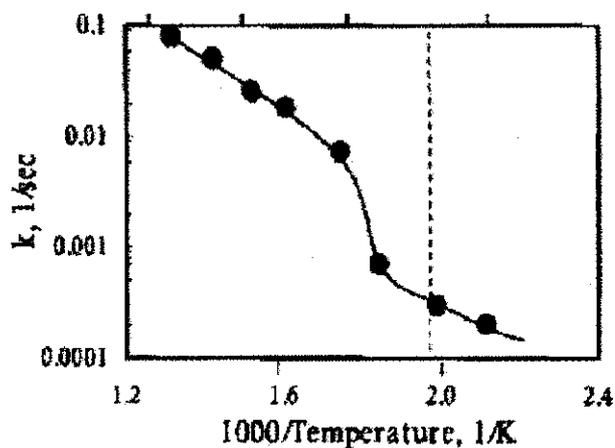


FIGURA 2.15 – CURVA DE ARRHENIUS PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE CANOLA, UTILIZANDO METANOL SUPERCRÍTICO.

FONTE: SAKA e KUSDIANA, 2000.

Os resultados de SAKA e KUSDIANA (2000) demonstram que temperaturas acima de 350°C são imprescindíveis para a obtenção da máxima conversão em ésteres metílicos. O método proposto para a obtenção das constantes de equilíbrio (K) corresponde a um método simples e compatível com os resultados experimentais.

A cinética da reação de transesterificação do óleo de soja, não-catalisada, proposta por PAPAYANNAKOS et al. (1998) foi assumida como de 1ª ordem para as três etapas da reação e irreversíveis, visto que a transesterificação corresponde à reações de equilíbrio. Esta reação de metanólise do óleo de soja, sem a presença de catalisador, foi realizada na razão molar óleo: álcool de 1:27 para as temperaturas de 220°C e 235°C. A Tabela 2.17 apresenta os valores das constantes de equilíbrio (K) calculadas para as três etapas de reação, conforme modelo matemático proposto, utilizando método Runge-Kutta de 4ª ordem.

TABELA 2.17 – CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) PARA A METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA, PARA AS TEMPERATURAS DE 220°C E 235°C, UTILIZANDO AS TRÊS ETAPAS DE REAÇÃO IRREVERSÍVEIS.

Condições da reação		K ₁ (kg _{mistura} /mol _{MeOH} /s)	K ₂ (kg _{mistura} /mol _{MeOH} /s)	K ₃ (kg _{mistura} /mol _{MeOH} /s)
Temperatura (°C)	Pressão (bar)			
220	55	8,17E-06	6,67E-06	3,00E-06
235	62	1,90E-05	1,67E-06	2,40E-06

FONTE: PAPAYANNAKOS et al., 1998.

Neste estudo, os autores afirmaram que os valores encontrados para as constantes de equilíbrio (K₁ e K₂) da reação do triglicerídeo e diglicerídeo com metanol, não apresentam diferenças significativas, cujas energias de ativação foram, respectivamente, 117 KJ/mol e 218 KJ/mol. O valor K₁ aumenta e o valor K₂ diminui com o aumento da temperatura. Os valores de K₃ para a reação de diglicerídeo com metanol, resultando em glicerina e ésteres, os autores acreditam que sejam independentes da temperatura de reação e esta etapa, a mais lenta, seja a determinante da reação de transesterificação.

2.4.3.7 Análises dos ésteres de ácidos graxos

As técnicas de análises empregadas para calcular as concentrações de todos os componentes envolvidos na transesterificação se fazem imprescindíveis.

KUSY (1982), citado por PETERSON et al. (1991), calculou a conversão da reação através da quantidade de glicerina produzida. Já ROMANO (1982), também citado por PETERSON et al. (1991), utilizou diversas viscosidades e densidades de óleos vegetais e de seus ésteres para medir a conversão do produto formado.

Os métodos convencionais para a análise da fração esterol em óleos e gorduras compreendem a saponificação dos triglicerídeos, a extração dos

insaponificáveis, a pré-separação por preparação da cromatografia de camada delgada – TLC, por cromatografia em colunas sílica gel, ou por cromatografia líquida de alta pressão – HPLC, e finalmente pela análise cromatográfica gasosa – CG (PLANK e LORBEER, 1994). Esses autores fizeram análises qualitativas e quantitativas utilizando um cromatógrafo líquido, com detector de ultravioleta, em série com um cromatógrafo gasoso, com detector de ionização de chama (LC-GC). A metodologia desenvolvida possibilitou uma melhor reprodutibilidade e confiabilidade das análises quantitativas, mas também se mostrou eficiente para amostras que requerem um tempo de análise restrito.

Os autores, na sua maioria, utilizaram o High Pressure Liquid Chromatography – HPLC para suas análises. FREEDMAN e PRYDE (1982), usaram cromatografia líquida para determinar os ésteres metílicos do óleo vegetal: um latroscan Thin Layer Chromatography Analyser – TLC com detector de ionização de chama. NOUREDDINI e ZHU (1997), utilizaram um HPLC com detector de índice de refração.

NYE e SOUTHWELL (1983) utilizaram a Ressonância Magnética Nuclear - RMN e, posteriormente, um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama com padrão interno para obter maior precisão dos resultados de conversão dos ésteres metílicos.

ROTEMBERG et al. (1984), utilizaram a cromatografia gasosa para determinação do óleo de soja esterificado. Foram retiradas alíquotas de 1 ml do meio reacional, nos tempos de 2 à 120 minutos, acrescentando o padrão interno meristato de metila a essas alíquotas para análise dos ésteres etílicos.

ZAGONEL (2001) utilizou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE, um equipamento de cromatografia líquida da Shimadzu, modelo LC 10AD, provido de amostrador automático SIL 10A e detector de índice de refração RID 10A mantido à 40°C. A técnica cromatográfica utilizada foi a Cromatografia de Permeação em Gel – CPG, cujos padrões externos foram a trioleína, a dioleína, a monoleína e o oleato de etila. Este autor também utilizou análises de infravermelho – IVTF em equipamento BOMEM. Trinta e dois interferogramas gerados, na região de 4.000 à 500 cm^{-1} , foram utilizados para a calibração do infravermelho, utilizando-se da Transformada de Fourier.

A cromatografia gasosa também foi utilizada para analisar metanol e glicerina do processo de transesterificação, de acordo com MILTTELBACH et al. (1996). Nas amostras, acrescentou-se etanol e 1,4-butanodiol como padrões internos, em solução com N-N-dimetil-formamida (DMF), e adicionou-se N-O-bis(trimetilsilil)trifluoracetoamida (BSTFA) para garantir a derivatização quantitativa na coluna capilar de 60 m de metil-silicone fundido, utilizando detector de ionização de chama – FID ou espectrômetro de massa – MS. A conclusão obtida por esses pesquisadores foi que houve uma boa separação e quantificação dos componentes a serem analisados, especialmente quando se utilizam diferentes óleos vegetais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo descreve as matérias-primas e os materiais utilizados nos experimentos, assim como a metodologia empregada na execução dos mesmos.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

As principais matérias-primas, utilizadas ao longo de toda a fase experimental deste trabalho, foram as seguintes:

- Óleo de soja degomado, gentilmente fornecido pela IMCOPA (Importação, Exportação e Indústria de Óleos Ltda.);
- Etanol combustível, cedido pelo LACAUT ets (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos);
- Sódio metálico;
- Éter de petróleo P. A. (MERCK); e,
- Palmitato de isopropila P. A. (MERCK).

3.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados nas reações de transesterificação etílica do óleo de soja fazem parte da equipagem do Laboratório de Tecnologia Orgânica da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

As reações em escala laboratorial se consumaram em um reator de aço inoxidável, com capacidade de 1 litro, instalado em um banho termostático, Colora, com precisão de 0,1°C. Um agitador, acoplado ao reator, permitia a regulagem da agitação dos reagentes, desde 0 até 250 rpm. Um termopar indicava a temperatura no interior do reator.

Empregou-se também um reator com capacidade de 7,5 litros, aquecido por uma manta elétrica e munido de sistema de agitação controlável para até 400 rpm, para ensaios finais em escala semi-piloto. Esse reator pertence ao Laboratório de Engenharia Química, na Usina Piloto da Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC-PR.

Nos trabalhos rotineiros de laboratório, foram utilizados:

- Balança analítica;

- Densímetro automático, modelo DMA 4500 – Antoon Paar, pertencente ao LACAUT ets;
- Equipamento para medir potencial hidrogeniônico;
- Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama, CG-FID, da marca Varian, modelo CP-3800, pertencente ao LACAUT ets; e,
- Espectrofotômetro de ultravioleta, modelo UV-Vis Cary 50 da Varian, pertencente ao LACAUT.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Caracterização do óleo de soja degomado

A caracterização do óleo vegetal se faz importante para definir alguns parâmetros da reação de transesterificação. Portanto, selecionou-se os índices de acidez, de saponificação e de iodo, cujas informações adquiridas serão essenciais ao desenvolvimento da metodologia para a etanolise do óleo de soja degomado.

3.3.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez corresponde a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal, ou melhor, corresponde ao número de gramas de hidróxido de potássio (KOH) requerido para neutralizar as ácidos graxos livres em uma pequena amostra de gordura ou óleo vegetal. O método empregado para determinação do índice de acidez, Método Acetilação, está descrito no AOAC (1990), método 965.32.

Para que o óleo de soja degomado seja classificado como do tipo 1, o índice de acidez não deve ser superior a 0,5%, de acordo com a Portaria n. 795 de 12 de dezembro de 1993 do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Como na reação de transesterificação o catalisador empregado é alcalino (alcóxido metálico), os ácidos graxos são facilmente saponificados pelo catalisador. O conhecimento do índice de acidez permite que se estabeleça, com segurança, a quantidade de catalisador a ser empregada, de modo que, mesmo consumido na saponificação dos ácidos livres, reste no meio em reação a quantidade desejada para promover as reações de transesterificação.

3.3.1.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação mede a quantidade de ácidos graxos livres que formarão sabão. Corresponde ao número de gramas de hidróxido de potássio (KOH) requerido para saponificar uma pequena amostra de gordura ou óleo vegetal. O método titrimétrico, empregado para determinação do índice de saponificação, está descrito no AOAC (1990), método 920.160.

Para a comercialização do óleo de soja degomado, o índice de saponificação deve possuir valor entre 189 e 195, de acordo com a Portaria n. 795 de 12 de dezembro de 1993, do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA.

Empregando-se uma quantidade muito elevada de catalisador alcalino pode-se saponificar o óleo vegetal, reduzindo a produção de ésteres desejados e aumentando a presença de sabões no meio a ser purificado. Os sabões podem representar um problema adicional por promoverem emulsões com água de lavagem dos ésteres etílicos formados na reação de transesterificação.

3.3.1.3 Índice de iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação dos componentes do óleo vegetal. O método empregado para determinação do índice de iodo, conhecido como Método de Wijs, está descrito no AOAC (1990), método 920.159.

Este índice deve possuir valor entre 120 e 143, para que o óleo de soja degomado possa ser comercializado, de acordo com a Portaria n. 795 de 12 de dezembro de 1993 do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Com este índice, pode-se ter, à princípio, uma idéia da composição química do óleo de soja. As ligações duplas carbono-carbono compõem mais de 85% dos ácidos graxos presentes no óleo de soja.

No presente trabalho, tem apenas o objetivo de caracterizar o óleo de soja degomado.

3.3.2 Propiedades físico-químicas do óleo de soja degomado

A densidade do óleo de soja degomado foi analisado no densímetro automático – DMA 4500, atendendo a norma ASTM D 4052, cuja precisão é 1×10^{-5} .

Consistiu em quatro ensaios, cujo valor médio atribuiu-se a densidade à 20°C, em g/ml.

Esta variável apresenta grande importância nos cálculos referentes às concentrações de reagentes e catalisador a serem utilizados na etanólise do óleo de soja, assim como nos cálculos de conversão dos ésteres etílicos formados.



FIGURA 3.1 – DENSÍMETRO AUTOMÁTICO, DMA 4500.

FONTE: LACAUT ets – UFPR

A caracterização do óleo de soja degomado em ácidos graxos também foi necessária aos futuros cálculos como: massas moleculares médias do óleo de soja (MM_{TG}) e ésteres etílicos (MM_{EE}), entalpias de formação à 25°C do óleo de soja (ΔH_{f_TG}) e ésteres etílicos (ΔH_{f_EE}). A composição em ácidos graxos presentes no óleo de soja degomado foram obtidos através da metanólise do óleo de soja, de acordo com AOAC (1990), método 969.33, e posteriormente analisado por cromatografia gasosa, CG-FID 3800.

A composição química em ácidos graxos do óleo de soja degomado, porcentual em massa, apresenta-se da seguinte forma, de acordo com a Portaria n. 795 de 12 de dezembro de 1993 do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA:

- a) Saturados
 - mirístico: traços;
 - palmítico: 9,0 a 14,5%;
 - esteárico: 2,5 a 5,0%;
 - araquídico: traços;

- behênico: traços; e,
 - lignocérico: traços.
- b) Mono-insaturados
- palmitoléico: traços; e,
 - oléico: 18,0 a 34,0%.
- c) Poli-insaturados
- linoléico: 45,0 a 60,0%; e,
 - linolênico: 3,5 a 8,0%.

3.3.3 Propriedades do álcool etílico hidratado combustível

O etanol, utilizado no presente trabalho, foi obtido em postos de distribuição de combustíveis e é aquele empregado como combustível automotivo.

A densidade relativa do etanol à 20°C, medida no densímetro automático – DMA 4500, de acordo com a norma ASTM D 4052, cuja precisão é 1×10^{-5} , também consistiu no valor médio entre quatro ensaios consecutivos.

Com o valor médio da densidade, foi possível identificar o teor alcoólico do álcool etílico, atendendo a norma NBR 5992/80. O teor alcoólico permitiu calcular a quantidade de água presente no álcool e prever possíveis problemas com relação à reação paralela de hidrólise (ROTEMBERG et al., 1984).

3.3.4 Preparo do catalisador

Para o preparo do alcóxido de sódio, inicialmente pesou-se, em balança analítica, uma quantidade pré-definida de sódio metálico calculado em relação ao peso do óleo de soja degomado. Na temperatura ambiente, o sódio foi solubilizado no álcool etílico, cuja reação entre ambos ocorre o desprendimento de hidrogênio:

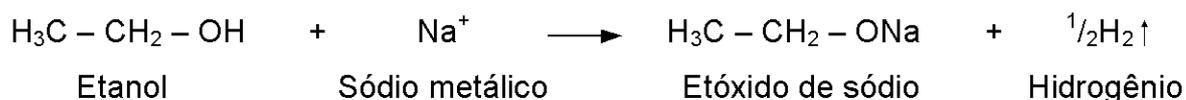


FIGURA 3.2 – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR ALCÓXIDO METÁLICO

3.3.5 Etanólise do óleo de soja

3.3.5.1 Otimização da concentração do catalisador

Como o catalisador empregado (etóxido de sódio) reage com ácidos graxos presentes no óleo, na forma livre ou não, torna-se necessário um estudo prévio que determine a faixa de concentração de catalisador a ser empregado na reação. Para isso, empregou-se como reator um balão de 250 ml, com refluxo, acoplado a uma manta de aquecimento. Em todos os experimentos, manteve-se as concentrações de reagentes fixadas em 1 mol de óleo: 8,37 moles de álcool etílico, e o tempo de reação fixado em 30 minutos.

A temperatura e tempo de reação foram estabelecidos de acordo com os estudos de ENCINAR et al. (2002), com o propósito de se obter a maior conversão possível em ésteres etílicos. Eles relataram que, para a etanólise do óleo do *Cynara cardunculus L.*, a conversão em ésteres etílicos aumentava com o aumento da temperatura de reação. Para uma temperatura de reação de 75°C, os autores obtiveram uma conversão de 93,1% em ésteres etílicos, sendo que a conversão de equilíbrio se dava em 30 minutos de reação.

Esta razão molar foi escolhida visto que o excesso de álcool desloca o equilíbrio da reação em favorecimento dos produtos, segundo a maioria dos pesquisadores: ENCINAR et al. (2002); FREEDMAN et al. (1984, 1986); SAKA e KUSDIANA (2001) e FUKUDA et al. (2001); KIRK-OTHMER (1978); entre outros.

ERICKSON (1995) cita que uma quantidade entre 0,1% e 2,0% (m/m) de alcóxido metálico, em relação ao peso do óleo vegetal, seria o suficiente para a reação de transesterificação se completar, empregando metanol. Procurando explorar esta faixa, experimentos foram realizados com as seguintes concentrações de etóxido de sódio: 0,50%, 0,75%, 1,00%, 1,25%, 1,50%, 1,75% e 2,00% (m/m) calculados em relação ao peso do óleo de soja degomado. Os experimentos foram realizados na temperatura de ebulição da mistura, aproximadamente 78°C, e sob refluxo.

Após os 30 minutos de reação, o produto formado foi submetido a sucessivas lavagens com água deionizada, na temperatura entre 45°C e 50°C, com o intuito de retirar o catalisador e parar a reação (ERICKSON, 1995). Em um funil de decantação, as fases: oleosa (parte superior: triglicerídeo e ésteres etílicos) e

aquosa (parte inferior: água, etóxido de sódio, glicerina e álcool) foram separadas. Após a terceira lavagem, as fases foram separadas depois de 24 horas de residência em funil de decantação. A fase superior foi submetida à análise cromatográfica gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50.

3.3.5.2 Concentrações de álcool etílico e metodologia de ensaio

Como as reações de esterificação apresentam regularmente concentrações de equilíbrio baixas, o excesso de álcool empregado na reação é o fator de maior importância para a conversão em ésteres etílicos.

Três concentrações de etanol foram avaliadas neste trabalho: razão molar 1:2,79 (7% abaixo da equimétrica), razão molar 1:5,58 (86% de excesso) e razão molar 1:8,37 de óleo de soja:etanol (179% de excesso).

ENCINAR et al. (2002) enfatizaram em seus experimentos que, utilizando a razão estequiométrica, a conversão em ésteres etílicos apresenta-se muito baixa em comparação com uma reação que utiliza 100% de excesso de etanol. Excessos maiores que 100% de etanol não apresentam aumentos significativos na conversão de ésteres etílicos, além de existir uma elevação do custo para a recuperação do reagente em excesso (FUKUDA et al., 2001).

As reações de etanolise do óleo de soja foram processadas, em reator de aço inoxidável, 1 litro de capacidade total, munido de condensador de refluxo, sistema de agitação de velocidade variável, termopar para medida de temperatura e tubo pescador para retirada de amostra.

Em cada ensaio, 500 ml do óleo de soja degomado eram alimentados ao reator, acrescentando-se a quantidade de álcool programada com o catalisador etóxido de sódio dissolvido: 1,50% (m/m) em relação ao óleo de soja.

O reator ficava imerso em um banho termostatizado que permitia o controle da temperatura em $0,1^{\circ}\text{C}$. O agitador foi mantido a uma velocidade de rotação de 200 rpm em todos os ensaios. Alíquotas de 5 ml foram retiradas do meio reacional nos tempos de 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. Essas alíquotas foram imediatamente colocadas em recipientes de vidro, já submersos em álcool etílico à -40°C , com a finalidade de parar a reação. Em seguida, as amostras foram

encaminhadas à cromatografia gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50.

3.3.5.3 Variação da temperatura de reação

Foram realizados quatro experimentos variando a temperatura da reação: 30°C, 50°C, 60°C e 70°C, respectivamente, para obter parâmetros cinéticos que permitissem determinar a influência da temperatura na conversão em ésteres etílicos.

Os ensaios, também realizados no reator de aço inoxidável, consistiram em acrescentar aos 500 ml de óleo de soja degomado o excesso de 86% de álcool etílico, com 1,50% (m/m) de catalisador etóxido de sódio diluído. Mantiveram-se constantes a velocidade de rotação do agitador em 200 rpm e o tempo de reação de 30 minutos para cada experimento.

Alíquotas de 5 ml foram retiradas do meio reacional e imediatamente colocadas em recipientes de vidro, já submersos em álcool etílico à -40°C, para cessar a reação. Em seguida, as amostras foram encaminhadas à cromatografia gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50.

3.3.5.4 Transesterificações com separação intermediária de glicerina

Foram realizadas reações de etanolise do óleo de soja em etapas: iniciava-se a reação com 500 ml de óleo de soja degomado, 1,50% (m/m) de catalisador, à 20°C e 200 rpm de agitação. Decorridos os 30 minutos do início da reação, parava-se a agitação, abria-se o reator, acrescentando-se ao meio reacional 500 ml de água deionizada a uma temperatura entre 45°C e 50°C. Mantinha-se o sistema em agitação suave por 5 minutos para extração da glicerina até então formada na reação. Com o sistema em repouso, aguardava-se a decantação das fases aquosa e oleosa. A fase aquosa era retirada. Com isso, retirava-se a glicerina formada possibilitando um novo avanço na conversão total da reação. Para o seguimento do processo, o álcool etílico era repostado na mesma proporção inicial. Com mais 30 minutos de reação, finalizava-se o procedimento.

Foram realizadas reações em etapas, diferenciando-se a razão molar óleo vegetal:álcool etílico: uma delas na razão 1:2,79 (7% abaixo da estequiométrica) e outra, na razão 1:5,58 (excesso de 86%).

Após 24 horas em um funil de decantação, as fases aquosa e oleosa de cada reação foram retiradas. Da fase oleosa de cada reação, foi retirada uma alíquota de 5 ml e submetida à análise cromatográfica gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50.

3.3.5.5 Reações em escala semi-piloto

A passagem do reator de pequena escala (1 litro de capacidade) para um reator de maior volume, teve como objetivo observar o comportamento do sistema em uma escala mais próxima da realidade.

Para isso, dois ensaios de etanolise, com separação intermediária de glicerina, foram realizadas em um reator de escala semi-piloto (7,5 litros de capacidade), em temperatura de 20°C e agitação à 200 rpm.

Nos ensaios, utilizaram-se 5 litros de óleo de soja, com razão molar óleo vegetal:álcool etílico de 1:2,79 (7% abaixo da estequiométrica) e 1,50% (m/m) de etóxido de sódio em relação ao peso do óleo de soja degomado, durante 30 minutos. Todos os reagentes foram pesados em balança analítica antes de serem alimentados no reator.

Ao término do ensaio, o produto formado foi submetido a sucessivas lavagens com água deionizada, na temperatura entre 45°C e 50°C, previamente pesada, para a retirada da glicerina, catalisador e álcool em excesso (ERICKSON, 1995).

Após 48 horas de decantação, a fase superior foi retirada e pesada, para, novamente, receber a adição de álcool etílico e catalisador, em quantidades idênticas à anterior, para prosseguir a reação por mais 30 minutos.

Ao término da reação, uma alíquota foi retirada e submetida à análise cromatográfica gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das condições realizadas nas etanólises do óleo de soja degomado.

TABELA 3.1 – RESUMO DAS CONDIÇÕES REALIZADAS NAS ETANÓLISES DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (% EM MASSA EM RELAÇÃO AO ÓLEO)		CONCENTRAÇÃO DE ETANOL (RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁLCOOL)		TEMPERATURA (°C)	TEMPO (MIN)	NÚMERO DE EXPERIMENTOS
Concentração de catalisador	0,50, 1,00, 1,50,	0,75, 1,25, 1,75, 2,00	1:8,37		78,6	30	7
Concentração de etanol	1,50		1:2,79,	1:5,58, 1:8,37	20	60	3
Temperatura de reação	1,50		1:5,58		30, 50, 60, 70	60	4
Com separação intermediária de glicerina	1,50		1:2,79,	1:5,58	20	30	2
Semi-piloto	1,50		1:2,79		20	30	1

3.3.6 Análise Cromatográfica

O cromatógrafo utilizado para a análise detalhada da composição química dos ésteres de ácidos graxos do óleo de soja degomado foi um CG-FID Varian CP-3800, representado na figura 3.3. As condições operacionais que forneceram a melhor resolução para este tipo de análise foram:

- gás de arraste na coluna: hélio, pressão: 15 psi;
- detector: FID, temperatura: 275°C, sensibilidade: 32×10^{-12} , alimentação: hidrogênio (30ml/min), ar (300ml/min) e nitrogênio (25ml/min);
- injetor: 220°C, razão de split: 20:1;
- coluna: 50 m x 0.25 mm de WCOT sílica fundida com 0.20 micron de polietilenoglicol, especificada como CP-SIL 88 para ácidos graxos de ésteres metílicos (FAME) da Chrompack Capillary Column;
- programa de temperatura: 100°C por 3 minutos, rampa de 30 graus/min até 190°C, patamar de 20 minutos, rampa de 20 graus/min até 240°C e patamar de 2 minutos;
- tempo total de análise: 30,50 minutos;
- injeção: manual.



FIGURA 3.3 – CROMATÓGRAFO CG – FID.
FONTE: LACAUT – UFPR

O método utilizado para quantificar os ésteres foi a padronização interna. Este método consiste na adição de um componente químico à amostra que será injetada no cromatógrafo. Este componente químico deve apresentar o mesmo grupo funcional que a amostra a ser analisada, porém deve ser uma substância que não exista na amostra (ENGELHARDT, 1979).

Uma das grandes utilidades de um padrão interno está nos casos em que a substância de referência não é estável para armazenamento sob a forma de padrão, dificultando, portanto, seu uso como padrão externo, ou ainda quando é difícil de ser encontrado como padrão ou este apresenta preços proibitivos. Reduz ainda os erros devido às variações no volume de injeção, o que representa um grande problema em cromatografia gasosa (ENGELHARDT, 1979).

WERNIMONT (1985) relatou que o padrão interno a ser escolhido, deve apresentar alguns requisitos: o composto escolhido deve eluir na coluna, separadamente dos demais compostos da amostra; deve eluir o mais perto possível dos compostos da amostra; deve ser estável nas condições de análise; a quantidade injetada deve ser próxima à da substância de interesse; e, deve ser suficientemente estável para permitir a estocagem por um tempo adequado.

Dessa forma, o padrão interno escolhido para quantificar todos os ésteres de ácidos graxos foi o palmitato de isopropila P. A., Merck. A padronização externa não pôde ser utilizada, visto que os ésteres etílicos do óleo de soja são difíceis de se encontrar no mercado e apresentam custo elevado.

Foi realizada uma curva padrão para o palmitato de isopropila em éter de petróleo, com a finalidade de estabelecer a correlação entre o sinal do detector e a quantidade do padrão interno injetada (COLLINS, et al., 1995). Foram injetadas as seguintes concentrações de palmitato de isopropila em éter de petróleo (v/v): 0,10%, 0,50%, 0,75%, 1,00%, 1,25%, 1,50% e 2,00%.

A solução padrão, a ser utilizada nas alíquotas retiradas do meio reacional, foi de 1% (v/v) de palmitato de isopropila em éter de petróleo P. A. De cada alíquota, retirou-se 2 ml e, em um balão volumétrico de 10 ml, completou-se o volume com a solução padrão, previamente preparada. Em seguida, cada amostra, retirada do balão volumétrico, foi injetada no cromatógrafo gasoso (1 μ l), com o auxílio de uma seringa de vidro de 10 μ l.

Utilizou-se éter de petróleo como solvente aos ésteres, porque a glicerina, a água e o sabão formados não são solúveis em éter de petróleo (PERRY, 1987), o que poderia acarretar danos à coluna cromatográfica.

3.3.7 Análise por Espectrofotômetro de Ultravioleta

As amostras, retiradas do balão volumétrico, foram submetidas ao espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 da Varian, para detectar a quantidade de triglicerídeos que não reagiu durante a transesterificação.

As amostras foram processadas em uma cubeta de quartzo quadrada, com capacidade de 3,5 ml, 10 mm, faixa de 230 a 3500 nm. Já as condições operacionais, as quais as amostras foram submetidas, corresponderam:

- comprimento de onda: 350 a 550 nm;
- absorbância: 0 – 1,5 Abs.;
- triplicata: 0,50 min/ciclo.

Todas as análises realizadas no espectrofotômetro de ultravioleta foram feitas em triplicata, visto que poderia ocorrer desvios de absorbância caso a cubeta de quartzo e a célula do equipamento contivessem traços de amostras anteriores. Portanto, o procedimento de lavagem da cubeta consistiu em lavá-la, duas vezes, com um detergente neutro (SILVERSTEIN et al., 1994).

Uma curva de calibração, utilizando óleo de soja degomado e éter de petróleo, foi realizada com a finalidade de correlacionar as absorbâncias

encontradas com as suas respectivas concentrações. Foram introduzidas as seguintes concentrações de óleo de soja degomado em éter de petróleo (v/v): 4%, 10%, 12%, 14%, 16% e 20%.

O éter de petróleo foi utilizado, visto que este solvente não possui absorvância no comprimento de onda estabelecido (350 a 550 nm), tal solvente não detecta a ocorrência de reações fotoquímicas pela variação da absorvância com o tempo após exposição ao feixe de radiação ultravioleta do instrumento (SILVERSTEIN et al., 1994).



FIGURA 3.4 – ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis
Cary 50.
FONTE: LACAUT – UFPR

3.3.8 Algumas propriedades termodinâmicas da reação

Partindo-se de métodos estimativos (PRAUSNITZ et al., 1977) calcularam-se as propriedades termodinâmicas necessárias à determinação da constante de equilíbrio para a reação em estudo. Foram calculados as seguintes propriedades (para detalhes, consultar o Apêndice 3):

- a) Entalpia de formação à 25°C (ΔH_f°) e das constantes Δa , Δb , Δc e Δd do polinômio que exprime o calor específico (c_p) para cada um dos componentes da etanólise, de acordo com o Método Joback, especificado por PRAUSNITZ et al. (1977);
- b) Com a entalpia de formação à 25°C (ΔH_f°) para cada componente, calculou-se a entalpia da reação (ΔH_r) da etanólise à 25°C, para constatar se a reação é exotérmica ou endotérmica;

- c) Com as constantes (Δa , Δb , Δc e Δd) do calor específico (c_p) para cada um dos componentes que participam da etanolise, também foi possível calcular as constantes (Δa_r , Δb_r , Δc_r e Δd_r) do calor específico médio (c_{pr}) para a reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. Considerou-se aqui que a entalpia residual do sistema apresenta valores desprezíveis;
- d) A partir da entalpia de reação (ΔH_r) à 25°C (T_0), das constantes (Δa_r , Δb_r , Δc_r e Δd_r) do calor específico (c_{pr}) para a etanolise, da constante ideal dos gases (R), da variação de uma temperatura de referência (T_1) e a temperatura em que seria realizada a reação (T_2), calculou-se a constante de equilíbrio (K);
- e) Foram estimados vários valores para a temperatura de reação da transesterificação (T_2), com isso, obteve-se vários valores para a constante de equilíbrio (K);
- f) Tirou-se o logaritmo para as várias constantes de equilíbrio calculadas ($\log K$) e plotou-se um gráfico com o inverso da temperatura ($1/T_2$), na abcissa.

Dessa forma, foi possível determinar se a reação de transesterificação é, teoricamente, exotérmica ou endotérmica (LEVENSPIEL, 1974; FOGLER, 1992; SMITH, 1981).

3.3.9 Testes de repetitividade e reprodutividade

Metrologia corresponde a ciência que estuda as medições, visando o conhecimento de erros sistemáticos ou aleatórios de uma medida. Compreende: medição, ensaio, calibração, inspeção e verificação de um instrumento de medição. De uma forma geral, todos os instrumentos de medição apresentam erros de indicação e incerteza de medição, ocasionando falsas interpretações dos dados obtidos. Portanto, para um bom controle de processo, produto ou serviço, a metrologia se faz presente em testes de repetitividade e reprodutividade.

Conforme o vocabulário internacional de metrologia, segundo o INMETRO (1995), define-se repetitividade de um instrumento de medição como “grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo

mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição”. Já a reprodutibilidade, é definida como “grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição”.

Sendo assim, testes de repetitividade e reprodutividade foram executados para validar a metodologia utilizada nas reações de transesterificação etílica do óleo de soja degomado e para validar os métodos analíticos empregados na quantificação dos compostos envolvidos (óleo de soja degomado e ésteres de ácidos graxos).

Os testes de reprodutividade da transesterificação etílica do óleo de soja degomado foram realizados no reator de aço inoxidável.

Estes testes consistiram em duas etanólises realizadas em dias diferentes, mas com as seguintes características semelhantes: 500 ml de óleo de soja degomado, concentração 7% abaixo da estequiométrica de álcool etílico (razão molar 1 de óleo para 2,79 de álcool), 1,50% (m/m) de etóxido de sódio em reação ao óleo de soja degomado, temperatura de 20°C e 200 rpm de agitação.

Alíquotas de 5 ml foram retiradas do meio reacional nos tempos de 2, 5, 10, 20 e 30 minutos. Essas alíquotas foram imediatamente colocadas em recipientes de vidro, já submersos em etanol à -40°C, com a finalidade de parar a reação. Em seguida, as amostras foram encaminhadas à cromatografia gasosa, CG-FID 3800, e análise ultravioleta, UV-Vis Cary 50, para concluir os testes de reprodutividade nestes equipamentos.

Quanto à cromatografia gasosa, pequenos desvios no tempo de retenção e na sensibilidade do detector que ocorrem entre corridas diferentes, em um mesmo dia de trabalho, foram quantificados através de testes de repetitividade para o padrão interno e para os ésteres, como sugere WERNIMONT (1985). Testes de reprodutividade também foram executados através da área do padrão interno detectado na cromatografia para todas as amostras injetadas.

No que diz respeito ao espectrofotômetro de ultravioleta, também foram realizados testes de repetitividade a partir da mesma amostra utilizada para fazer o teste de repetitividade no CG-FID 3800. Esta amostra corresponde à reação de etanólise, com as seguintes proporções: 100 ml de óleo de soja degomado, excesso

de 86% de álcool etílico (razão de 1 mol de óleo para 5,58 moles de álcool), concentração de etóxido de sódio de 1,50% (m/m) em relação ao óleo de soja degomado e na temperatura de ebulição do etanol (78,6°C).

Os cálculos referentes aos testes de repetitividade e de reprodutividade encontram-se no Apêndice 4.

3.3.10 Estudo do processo de fabricação do biodiesel

O estudo da reação de transesterificação etílica do óleo de soja permitiu a execução de um fluxograma do processo de obtenção do biodiesel, levando-se em consideração as seguintes variáveis de processo: agitação do reator, viscosidades das matérias-primas (óleo de soja degomado e álcool etílico combustível) e do produto (ésteres etílicos) envolvidos na reação, bem como a separação deste último da glicerina formada, com recuperação do excesso de álcool utilizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo descreve todas as respostas obtidas a partir do trabalho experimental. Inicia pela caracterização das matérias-primas, fatores que influenciam a etanólise do óleo de soja degomado e um estudo termodinâmico da reação de transesterificação. Os resultados apresentados nas reações de etanólise com separação intermediária da glicerina e nos processos de lavagem dos ésteres etílicos dão continuidade à discussão para que o trabalho fosse finalizado com um adequado processo de fabricação do biodiesel.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

O trabalho propõe o uso de óleo de soja degomado como matéria-prima para produção do biodiesel por ser evidentemente mais barato que o óleo refinado. Por outro lado, não se empregou o óleo bruto em função do bom preço de mercado encontrado pela lecitina, recuperada das gomas que são retiradas do óleo no processo de degomagem. É importante considerar ainda, que a presença de lecitina poderia dificultar a separação dos produtos da reação por ser um emulsionante natural.

A tabela 4.1 resume os resultados obtidos para os índices de acidez, saponificação e iodo do óleo de soja degomado, utilizado nos experimentos.

TABELA 4.1 – ÍNDICES DOS ÓLEOS DE SOJA DEGOMADO

ÍNDICES	ÓLEO DE SOJA DEGOMADO
Acidez (% massa)	0,22
Saponificação (mg KOH / g óleo)	193,8
Iodo (Wijs)	130,1

Nos casos em que o catalisador empregado na transesterificação é uma base, o índice de acidez permite que se calcule a quantidade de catalisador que será consumida na reação de neutralização dos ácidos graxos livres, deixando de atuar no meio como catalisador. À frente, descrevem-se os experimentos que indicam a quantidade mínima de catalisador viável para a reação.

Pelo índice de saponificação, sabe-se que 193,8 mg de KOH saponifica por completo os ácidos graxos presentes em 1 g de óleo de soja degomado. Dessa forma, $3,45420 \cdot 10^{-3}$ mol de KOH saponificam 1 g do óleo.

O índice de iodo mostra a quantidade de iodo absorvido por 100 partes de óleo de soja degomado, sendo um indicativo do grau de insaturação dos ácidos graxos que compõem o triglicerídeo. A partir do valor numérico obtido (130,1) pode-se calcular que o óleo de soja empregado neste trabalho apresenta cerca de 85% de ácidos graxos insaturados (ácidos oléico, linoléico e linolênico). A qualidade final do biodiesel, com relação ao seu desempenho em motores de combustão, sofre influência do grau de insaturação dos compostos orgânicos empregados. Os ésteres de ácidos graxos insaturados propiciam uma melhor combustão da cadeia hidrocarbônica.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

A densidade média do óleo de soja degomado foi de 0,91977 g/ml à 20°C, obtida a partir das medidas realizadas como mostra a tabela 4.2.

TABELA 4.2 – DENSIDADES DO ÓLEO SE SOJA DEGOMADO A 20°C

REPLICATA	DENSIDADES OBSERVADAS (g/ml) A 20°C
1	0,91945
2	0,91974
3	0,91993
4	0,91996
Média	0,91977

A metanólise do óleo de soja degomado, realizada de acordo com AOAC, apresentou o seguinte cromatograma (Quadro 4.1):

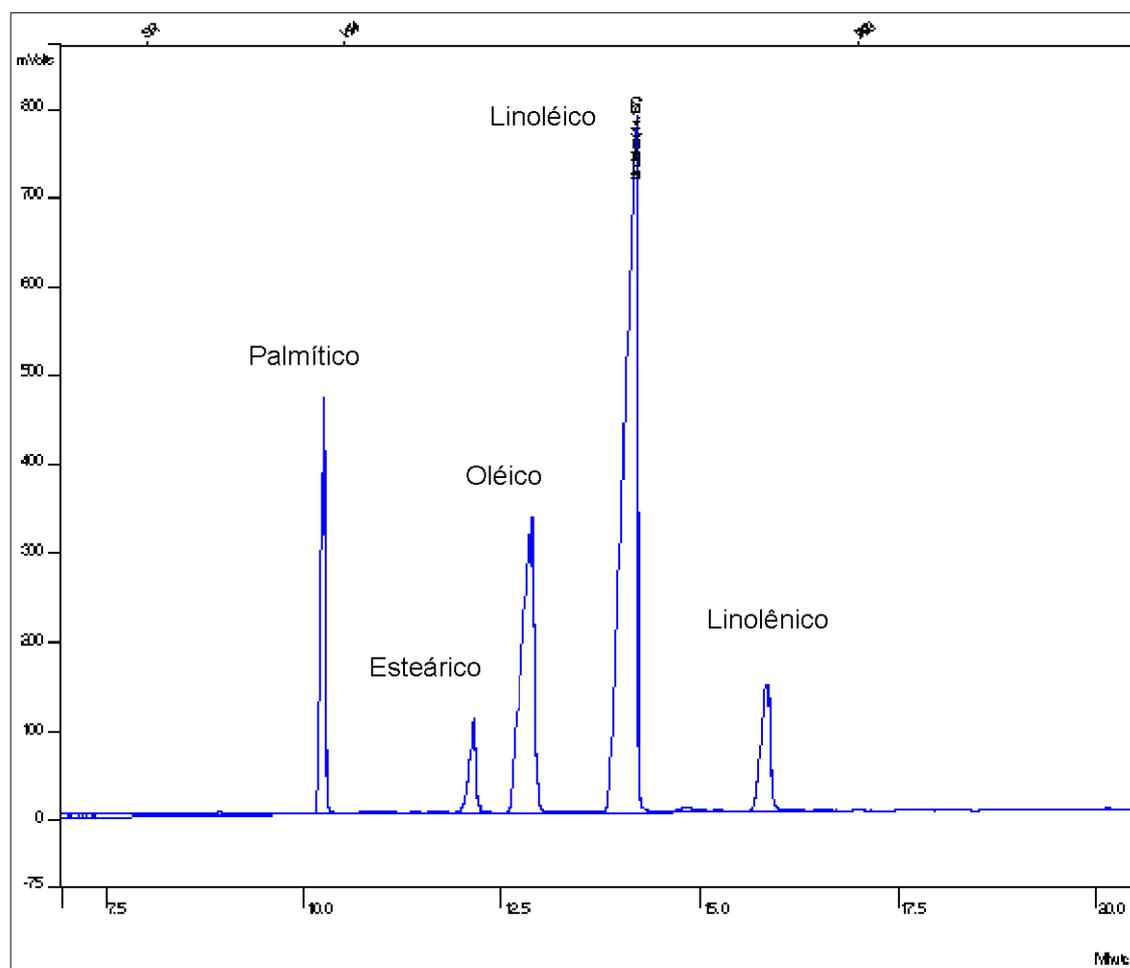


FIGURA 4.1 – CROMATOGRAMA DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

Através das áreas dos picos gerados pela cromatografia (Tabela 1.1, Anexo 1), calcularam-se as porcentagens de ácidos graxos presentes no óleo de soja degomado, levando-se em consideração que todo o óleo vegetal foi transesterificado, demonstrado na Tabela 4.3:

TABELA 4.3 – COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

ÁCIDOS GRAXOS	COMPOSIÇÃO (%)
Saturados	
Palmítico	11,70
Esteárico	4,19
Mono-insaturado	
Oléico	22,09
Poli-insaturados	
Linoléico	54,70
Linolênico	7,32
TOTAL	100,00

A partir desta composição foi possível estimar a massa molecular do triglicerídeo (MM_{TG}) e dos ésteres etílicos (MM_{EE}) gerados pelo óleo vegetal, respectivamente: 872,37 g/gmol e 306,16 g/gmol, cujos cálculos encontram-se no Apêndice 1 (Tabela 1.1).

4.3 PROPRIEDADES DO ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL

O valor médio da densidade do álcool etílico, obtido de quatro determinações experimentais, conforme a Tabela 4.4 abaixo, foi de 0,80986 g/ml à 20°C.

TABELA 4.4 – DENSIDADES DO ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL À 20°C

REPLICATA	DENSIDADES OBSERVADAS (g/ml) À 20°C
1	0,80967
2	0,80984
3	0,80995
4	0,80998
Média	0,80986

O valor da densidade permitiu retirar, da Norma NBR5292/1980, o teor de álcool do reagente empregado, que correspondeu a 93% em massa ou 83,87% molar.

As quantidades de álcool etílico acrescentadas ao óleo vegetal, para realização dos ensaios experimentais, foram calculadas originalmente sem levar em consideração a proporção de água presente. Daí decorrem excessos de álcool empregados nas reações com valores fracionários, que causam naturalmente estranheza aos olhos do leitor, habituados que somos a trabalhar com partes inteiras. Os experimentos não foram refeitos com valores inteiros para os excessos

de álcool empregados por pura razão econômica: a parte analítica é bastante dispendiosa.

4.4 ETANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA

Os resultados da esterificação do óleo de soja com álcool combustível serão descritos neste item, detalhando-se a ingerência de fatores, tais como: concentração de catalisador, excesso de reagente e temperatura de reação na conversão obtida. Dados levantados nos ensaios em escala semi-piloto, importantes para o processo industrial em si, também serão descritos.

4.4.1 Influência da concentração de catalisador

Um conjunto de ensaios de esterificação foi realizado procurando-se determinar a influência da concentração do catalisador empregado (etóxido de sódio) na conversão do óleo de soja em ésteres etílicos.

Conforme descrito no item 3.3.5.1, empregou-se a razão molar de óleo vegetal:álcool de 1:8,37, que corresponde a um excesso de 179% de álcool etílico, em um tempo de 30 minutos de reação e na temperatura de ebulição do álcool etílico.

A Figura 4.2 mostra os resultados relatando a fração de triglicerídeo que não reagiu em função da concentração de catalisador empregado. Os valores aparecem colecionados na Tabela 4.5. Já a Figura 4.3 demonstra os resultados para a conversão do triglicerídeo em ésteres etílicos em função da concentração de catalisador, colecionados na Tabela 4.6.

TABELA 4.5 – VALORES DA PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO

CONCENTRAÇÃO DO ETÓXIDO DE SÓDIO (%)	PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO (%)
0	100
0,50	25,30
0,75	19,44
1,00	21,08
1,25	22,26
1,50	20,40
1,75	19,33
2,00	19,19

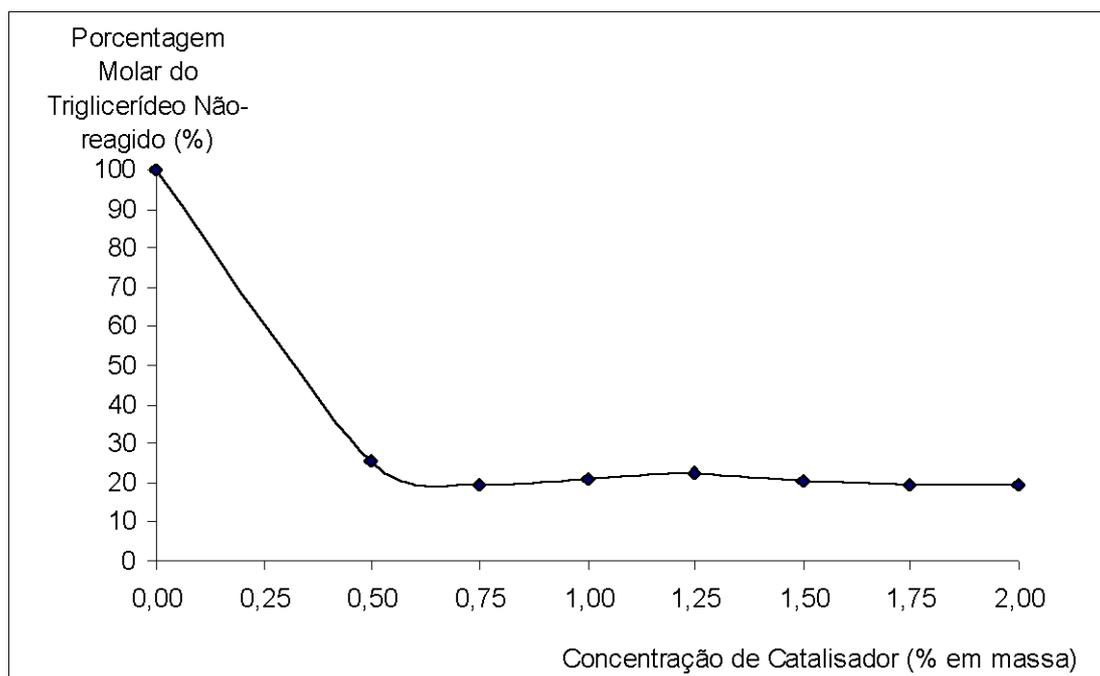


FIGURA 4.2 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO

TABELA 4.6 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS NO REATOR, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO, PARA 30 MINUTOS DE REAÇÃO COM EXCESSO DE 179% EM ÁLCOOL.

CONCENTRAÇÃO DO ETÓXIDO DE SÓDIO (%)	CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (%)
0	0
0,50	4,87
0,75	4,72
1,00	10,85
1,25	15,94
1,50	30,09
1,75	16,12
2,00	19,63

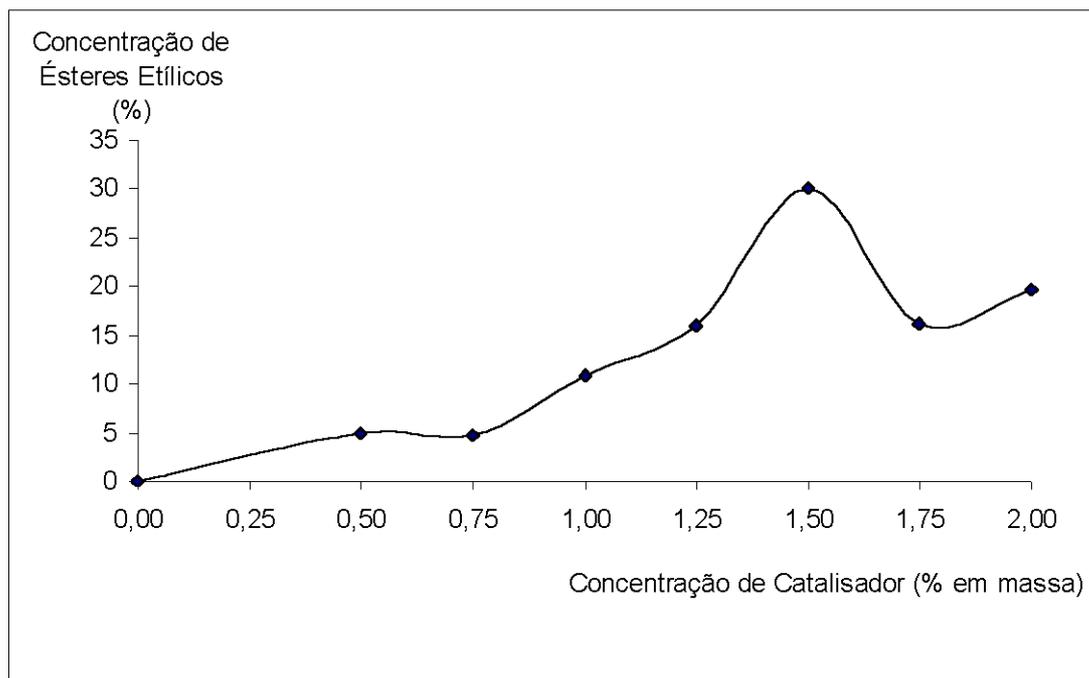


FIGURA 4.3 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS NO REATOR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR ETÓXIDO DE SÓDIO

Os cálculos para porcentagem do óleo de soja que não reagiu e para a concentração dos ésteres etílicos, descritos no item 3.3.8, foram calculados conforme o Apêndice 2. As áreas dos picos dos cromatogramas para os ésteres etílicos e as absorvâncias encontradas para o óleo de soja encontram-se nos Anexos 1 (Tabela 1.2) e 2 (Tabela 2.1), respectivamente.

Pela figura 4.2, observa-se que nenhuma concentração de catalisador foi suficiente para transformar todo o triglicerídeo presente no reator, no tempo e com excesso de álcool empregados. Assim sendo, verifica-se que o máximo de óleo de soja que reage, nas condições empregadas nesse trabalho, com catalisador etóxido de sódio, corresponde a 80% molar, aproximadamente. Nota-se na Figura 4.2 que a concentração de óleo vegetal não-reagido praticamente não varia para concentrações de catalisador superiores a 0,75%, mantendo-se na faixa de 20%, aproximadamente. Este fato pode ser explicado pelas várias reações as quais o triglicerídeo está sujeito: mono-alcoólise, di-alcoólise, alcoólise completa, saponificação e/ou hidrólise. Técnicas mais apuradas de análise das amostras coletadas, como HPLC ou RMN, poderiam esclarecer melhor o impedimento estérico da molécula do triglicerídeo, visto que ainda não existe nenhum estudo aprofundado sobre este assunto.

A inspeção da figura 4.3 indica claramente que, para concentrações de catalisador de até 0,75% em relação à massa do óleo, a conversão é incipiente. Nesta faixa de concentração, o catalisador pode estar sendo consumido em reações de saponificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo, fazendo com que sua ação perdue apenas pelo tempo necessário para que seja consumido.

Para uma concentração de 1,50% em massa, obtém-se o máximo em conversão em ésteres etílicos, para as condições em que a reação foi desenvolvida. Pode-se dizer que o intermediário ativo atinge uma concentração ótima para sua função na reação. Porém, para concentrações superiores a 1,50% de etóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-ONa}$) em relação à massa do óleo de soja, a conversão se reduz. Isto pode ser explicado considerando-se que, com concentrações mais elevadas do catalisador, as reações paralelas de saponificação dos triglicerídeos passam a consumir parte do catalisador.

4.4.2 Variação da concentração de álcool etílico

Três diferentes concentrações de álcool etílico no reator foram analisadas: razões molares de óleo vegetal para álcool combustível de 1:2,79 (7% abaixo do estequiométrico), 1:5,58 (86% de excesso) e 1:8,37 (179% de excesso), para concentração de 1,50% em massa de catalisador e temperatura de 20°C, de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.5.2.

Foram obtidas as concentrações molares do triglicerídeo não-reagido presentes em cada amostra das três reações de transesterificação realizadas. A figura 4.4 demonstra as curvas de porcentagem molar do triglicerídeo não-reagido para as diferentes concentrações de álcool etílico, cujos valores estão especificados na tabela 4.7.

TABELA 4.7 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO

TEMPO (MIN.)	PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO (%)		
	7% ABAIXO DO ESTEQUIOMÉTRICO	86% EXCESSO	179% EXCESSO
0	100	100	100
2,00	17,69	20,39	23,08
5,00	17,18	19,80	22,42
10,00	18,77	21,63	24,49
20,00	17,46	20,12	22,79
30,00	16,91	19,49	22,07
40,00	17,78	20,49	23,21
60,00	18,18	20,96	23,73

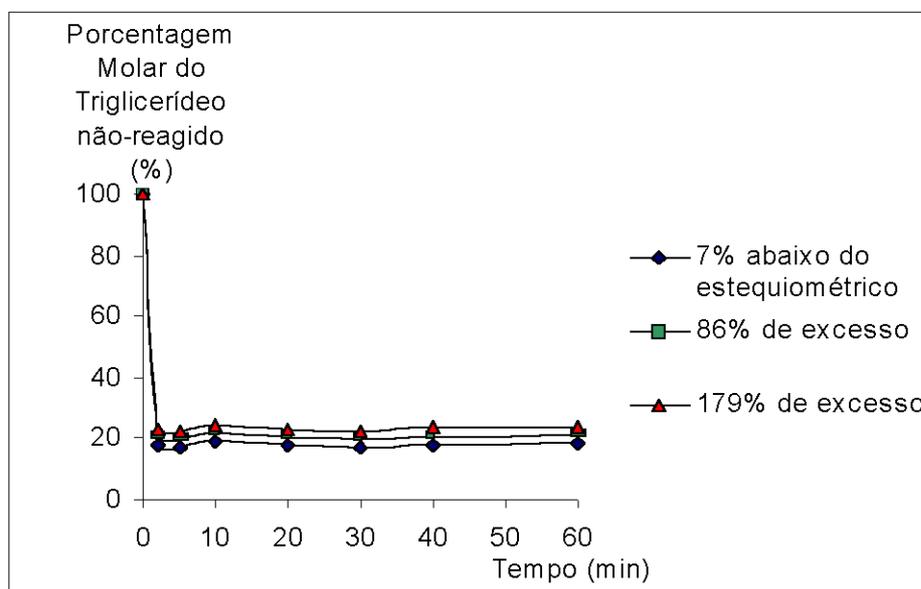


FIGURA 4.4 – PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO, VARIANDO COM A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO

A figura 4.5 mostra os resultados da tabela 4.8: concentração dos ésteres etílicos em função das razões molares de álcool combustível estipuladas.

TABELA 4.8 – VALORES DA CONCENTRAÇÃO DE EM ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL ETÍLICO

TEMPO (MIN.)	CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (%)		
	7% ABAIXO DO ESTEQUIOMÉTRICO	86% EXCESSO	179% EXCESSO
0	0	0	0
2,00	20,81	29,57	31,10
5,00	21,13	33,13	33,14
10,00	22,41	36,79	38,73
20,00	22,43	37,87	40,50
30,00	22,49	38,33	43,26
40,00	21,76	35,52	41,90
60,00	21,85	36,85	42,69

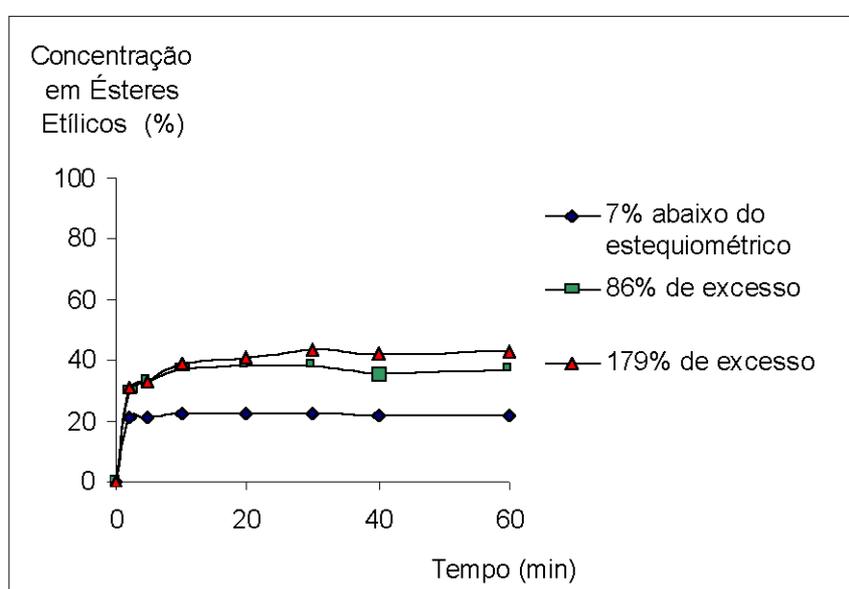


FIGURA 4.5 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, VARIANDO A RAZÃO MOLAR DO ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

Os cálculos para porcentagem do óleo de soja que não reagiu e para a concentração dos ésteres etílicos, descritos no item 3.3.8, foram calculados conforme o Apêndice 2. As áreas dos picos dos cromatogramas para os ésteres etílicos e as absorvâncias encontradas para o óleo de soja encontram-se nos Anexos 1 (Tabela 1.3) e 2 (Tabela 2.2), respectivamente.

Ao analisar as Tabelas 4.7 e 4.8, verifica-se que o tempo ótimo para se obter o equilíbrio da reação de transesterificação corresponde a 30 minutos de reação, para qualquer uma das três razões molares de álcool etílico analisadas. Nesse tempo, as concentrações de ésteres etílicos para as condições de reação são: 22,49%, 38,33% e 43,26%, respectivamente às razões molares de 2,79, 5,58 e 8,37

de álcool etílico. As flutuações observadas nas porcentagens de triglicerídeo, bem como nas concentrações de ésteres etílicos para tempos maiores que 20 minutos podem ser explicadas simplesmente como erros experimental e analítico.

Em um processo industrial, seria inviável economicamente a utilização de um excesso de 179% de álcool em função do custo em energia para a sua posterior separação, quando comparado com o pequeno acréscimo obtido na conversão em ésteres etílicos, o que se verifica na Figura 4.5.

4.4.3 Variação da temperatura de reação

Foi avaliada a influência da temperatura na conversão do triglicerídeo em ésteres etílicos, estipulando-se as seguintes condições de reação: tempo de 30 minutos e excesso de 86% de álcool etílico combustível, de acordo com a descrição do item 3.3.5.3. Adotou-se o tempo de 30 minutos por estar acima da condição mínima na qual o equilíbrio é atingido. Já para o excesso de 86% de álcool combustível utilizado, previa-se a quantidade ótima para o deslocamento do equilíbrio da reação e sem custos operacionais elevados.

A porcentagem molar de óleo de soja degomado que não reagiu em função da temperatura de transesterificação está expressa tanto na Tabela 4.9, como na Figura 4.6.

A Tabela 4.10 coleciona os valores obtidos para a concentração de ésteres etílicos com relação à temperatura de reação, cujo gráfico está expresso na Figura 4.7.

TABELA 4.9 – PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

TEMPERATURA (°C)	PORCENTAGEM DE TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO (%)
20	19,35
40	19,54
50	19,55
60	19,10
70	19,65

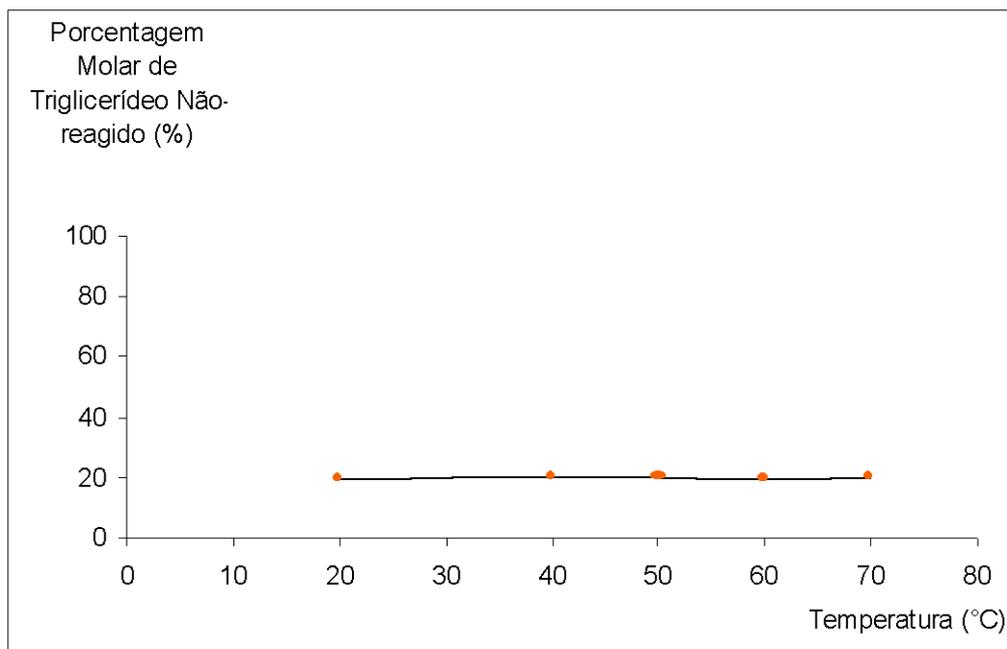


FIGURA 4.6 – PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

TABELA 4.10 – VALORES DA CONCENTRAÇÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (%)
20	36,85
40	29,56
50	25,90
60	22,40
70	21,93

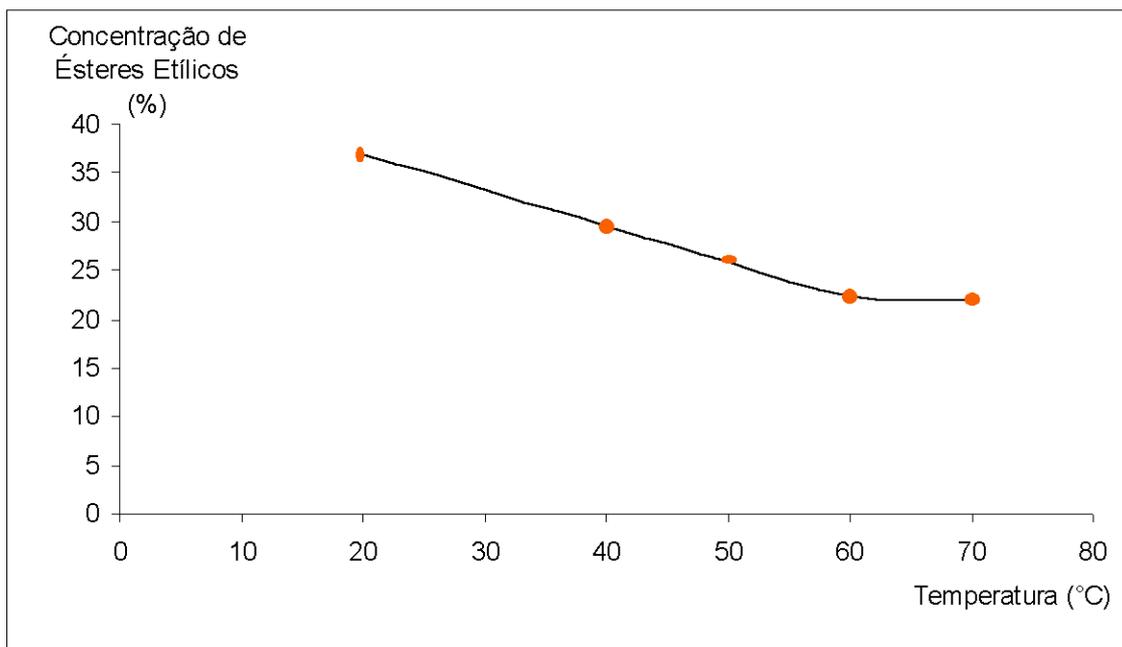


FIGURA 4.7 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

Os cálculos para porcentagem do óleo de soja que não reagiu e para a concentração dos ésteres etílicos, descritos no item 3.3.8, foram calculados conforme o Apêndice 2. As áreas dos picos dos cromatogramas para os ésteres etílicos e as absorbâncias encontradas para o óleo de soja encontram-se nos Anexos 1 (Tabela 1.4) e 2 (Tabela 2.3), respectivamente.

Ao observar os resultados da Tabela 4.9, plotados na Figura 4.6, percebe-se que a quantidade de triglicerídeo não-reagido permanece em torno de 19% molar quando se varia a temperatura de reação. Conforme discutido no item 4.4.1 e pelos resultados obtidos no ultravioleta, a quantidade de óleo de soja degomado para a transesterificação não ultrapassa 80% molar, independentemente da faixa de temperatura apresentada neste trabalho (entre 20 e 70°C).

Pela Figura 4.7, observa-se que o aumento da temperatura de reação diminui a conversão de equilíbrio dos ésteres etílicos. Observa-se que, pela Tabela 4.10, a 20°C a concentração de ésteres etílicos foi de 36,85% e à medida que a temperatura aumenta para 70°C, a concentração decresce, atingindo o valor de 21,93%. Nessas condições, a temperatura ambiente resulta a mais conveniente, não só pela maior concentração de ésteres etílicos, mas também pela redução dos custos operacionais, levando-se em consideração um processo industrial.

Pelos resultados experimentais, ainda visualizados na Figura 4.7, pode-se afirmar que a reação de transesterificação etílica do óleo de soja é exotérmica.

4.4.4 Transesterificações com separação intermediária de glicerina

Conforme descrito no item 3.3.5.4, foram realizados dois ensaios: o primeiro com razão molar entre óleo e álcool 7% abaixo do estequiométrico (Transesterificação 1), e o segundo, com excesso de 86% de álcool etílico (Transesterificação 2). As seguintes condições reacionais foram mantidas: 1,50% de catalisador com relação ao peso do óleo vegetal e temperatura de 20°C. Após 30 minutos de reação, o meio era lavado para retirada da glicerina formada e prosseguia-se a reação com re-adição das mesmas quantidades de álcool e catalisador.

A Tabela 4.11 coleciona as porcentagens molares de triglicerídeo encontradas nas transesterificações com separação intermediária da glicerina. Esses valores estão plotados na Figura 4.8.

TABELA 4.11 – PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO PARA AS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA

TRANSESTERIFICAÇÃO	PORCENTAGEM MOLAR DE TRIGLICERÍDEO (%)
1-A	16,91
1-B	20,27
2-A	19,49
2-B	22,69

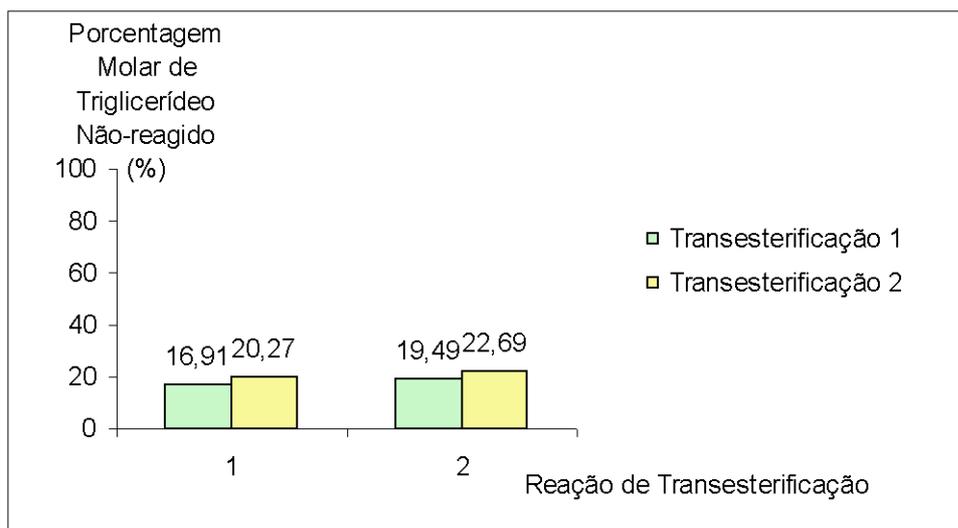


FIGURA 4.8 – PORCENTAGEM DE TRIGLICÉRIDO PARA TRANSESTERIFICAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA

Os valores dispostos na Tabela 4.12 e apresentados na Figura 4.9 demonstram o deslocamento da concentração dos ésteres etílicos formados.

TABELA 4.12 – CONCENTRAÇÃO MOLAR DE ÉSTERES ETÍLICOS PARA AS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA

TRANSESTERIFICAÇÃO	CONCENTRAÇÃO MOLAR DE ÉSTERES ETÍLICOS (%)
1-A	22,49
1-B	53,63
2-A	38,33
2-B	63,19

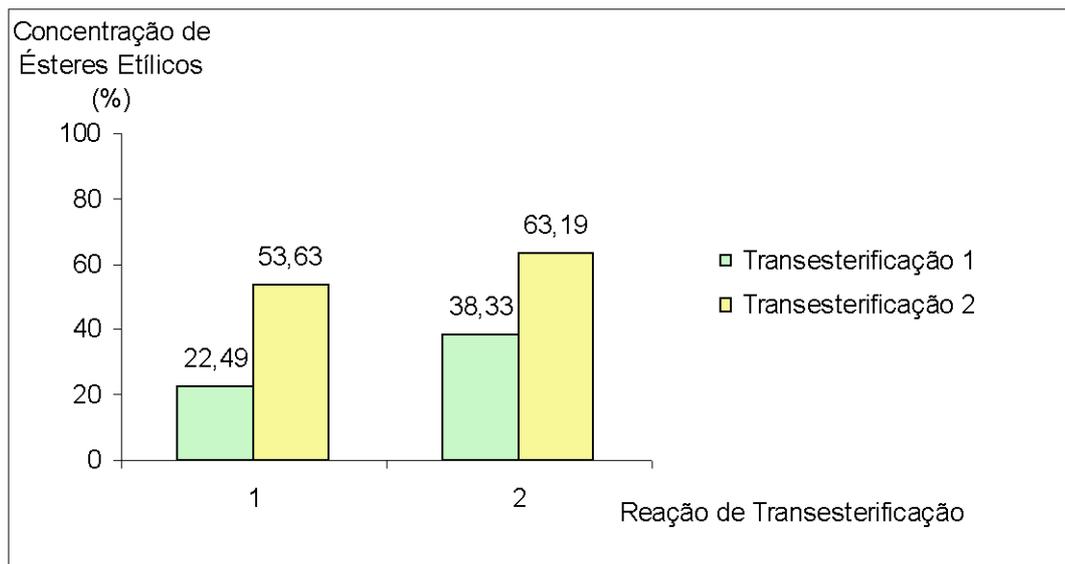


FIGURA 4.9 – CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES ETÍlicos PARA AS DUAS REAÇÕES COM SEPARAÇÃO INTERMEDIÁRIA DA GLICERINA

O índice A corresponde à reação de transesterificação sem a separação intermediária de glicerina, enquanto que o índice B corresponde à reação de transesterificação após a separação intermediária da glicerina.

Os cálculos para porcentagem do óleo de soja que não reagiu e para a concentração dos ésteres etílicos, descritos no item 3.3.8, foram calculados conforme o Apêndice 2. As áreas dos picos dos cromatogramas para os ésteres etílicos e as absorvâncias encontradas para o óleo de soja encontram-se nos Anexos 1 (Tabela 1.5) e 2 (Tabela 2.4), respectivamente.

A porcentagem molar de triglicerídeo que não reagiu aumentou cerca de 3% molar quando ocorreu a re-adição das mesmas quantidades de álcool e catalisador da primeira fase da transesterificação, conforme se verifica na Tabela 4.11 e na Figura 4.8. Tal fato decorre de que o triglicerídeo não foi retirado do meio reacional juntamente com a glicerina, bem como as reações de alcoólise e saponificação do triglicerídeo são reversíveis.

A análise da Figura 4.9 mostra que o fato de empregar-se ou não o álcool em excesso eleva a concentração de ésteres etílicos a praticamente o mesmo número mostrando que, nessa situação, pode-se obter semelhantes níveis de conversão mesmo com a relação estequiométrica. Isso ocorre porque, ao se repor o álcool e o catalisador após a retirada da glicerina do meio de reação, o álcool etílico estará em

excesso em relação ao triglicerídeo que restou no interior do reator, da primeira fase de reação.

4.4.5 Reações em escala semi-pilotos

Para o ensaio descrito no item 3.3.5.5, onde foi aumentada a escala do reator de 1 litro para 7,5 litros de capacidade, prosseguiu-se uma transesterificação com separação intermediária de glicerina. À 20°C de temperatura e 200 rpm de agitação, acrescentou-se aos 5 litros de óleo de soja a razão molar de álcool etílico 7% abaixo do estequiométrico e 1,50% (m/m) de catalisador.

A porcentagem molar de triglicerídeo não-reagido foi de 18,01%, enquanto a concentração de ésteres etílicos foi de 44,35% ao término do ensaio proposto. Percebe-se que há uma perda de eficiência ao tentar extrapolar para uma escala mais próxima da realidade, quando se compara com os resultados das Figuras 4.8 e 4.9, Transesterificação 1.

Os cálculos para porcentagem do óleo de soja que não reagiu e para a concentração dos ésteres etílicos, descritos no item 3.3.8, foram calculados conforme o Apêndice 2. As áreas dos picos dos cromatogramas para os ésteres etílicos e as absorbâncias encontradas para o óleo de soja encontram-se nos Anexos 1 (Tabela 1.6) e 2 (Tabela 2.5), respectivamente.

4.4.6 Análise cromatográfica

Para a quantificar os ésteres etílicos do óleo de soja degomado, por cromatografia a gás, foi utilizado o éster palmitato de isopropila como padrão interno, assim descrito no procedimento 3.3.6.

A Tabela 4.13 traz os valores das áreas apresentadas pelos cromatogramas e as respectivas concentrações molares calculadas do padrão palmitato de isopropila. A curva padrão para o palmitato de isopropila foi construída a partir da concentração volumétrica estipulada em função da concentração molar calculada, assim mostrada na Figura 4.10.

TABELA 4.13 – ÁREAS CROMATOGRÁFICAS ENCONTRADAS PARA AS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DO PADRÃO PALMITATO DE ISOPROPILA EM ÉTER DE PETRÓLEO E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES MOLARES

CONCENTRACAO VOLUMÉTRICA DE PALMITATO DE ISOPROPILA (%)	ÁREA NORMALIZADA DO PALMITATO DE ISOPROPILA	CONCENTRAÇÃO MOLAR DO PALMITATO DE ISOPROPILA (mol/L)
0,10	427.383,85	3,71557E-06
0,50	1.383.378,33	1,71488E-05
0,75	2.079.269,17	2,57232E-05
1,00	2.700.985,00	3,42976E-05
1,25	3.402.618,46	4,64446E-05
1,50	4.585.029,29	6,00207E-05
2,00	5.621.573,85	7,43114E-05

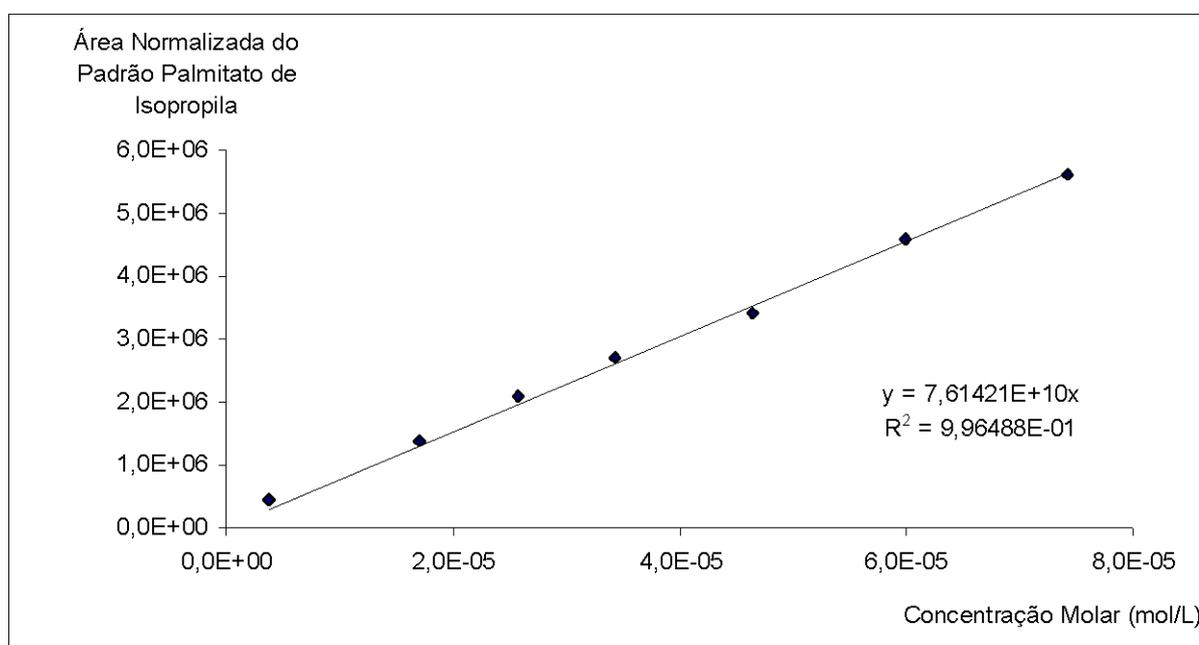


FIGURA 4.10 – CURVA PADRÃO DO PALMITATO DE ISOPROPILA EM ÉTER DE PETRÓLEO: AREA NORMALIZADA DO PADRAO PALMITATO DE ISOPROPILA EM FUNÇÃO DA SUA CONCENTRAÇÃO MOLAR

Existia a necessidade de estipular a quantidade de padrão interno de palmitato de isopropila que seria acrescentada às amostras de biodiesel, de modo que a escala do sinal eletrônico para este éster padrão não fosse superior a 100 mVolts, bem como não apresentasse tempo de retenção coincidente com os demais ésteres etílicos do óleo de soja. Avaliou-se a concentração volumétrica de 1,00% do

palmitato de isopropila em éter de petróleo como a ideal a ser utilizada para quantificar os ésteres etílicos, com tempo de retenção em torno de 10,3 minutos.

A correlação encontrada entre a área cromatográfica e a concentração molar do palmitato de isopropila, verificado na Figura 4.10, comprova a linearidade entre o detector do cromatógrafo e a quantidade de padrão interno injetada.

A partir dos resultados gerados pela cromatografia: áreas dos picos dos ésteres etílicos e do padrão interno palmitato de isopropila, calculou-se a massa total de ésteres etílicos (M_{EE}) para cada ponto experimental, de cada etanólise do óleo de soja degomado realizado, segundo CIOLA (1973). A porcentagem da concentração de ésteres etílicos ($\%M_{EE}$) foi calculado pela razão entre a concentração molar dos ésteres etílicos (CM_{EE}) e a concentração molar dos ésteres etílicos segundo a estequiometria da etanólise (CM_{EEo}). Os cálculos de concentração dos ésteres etílicos se encontram no Apêndice 2.

A Figura 4.11 apresenta um cromatograma em que aparecem as áreas do padrão palmitato de isopropila e os ésteres etílicos presentes no óleo de soja degomado.

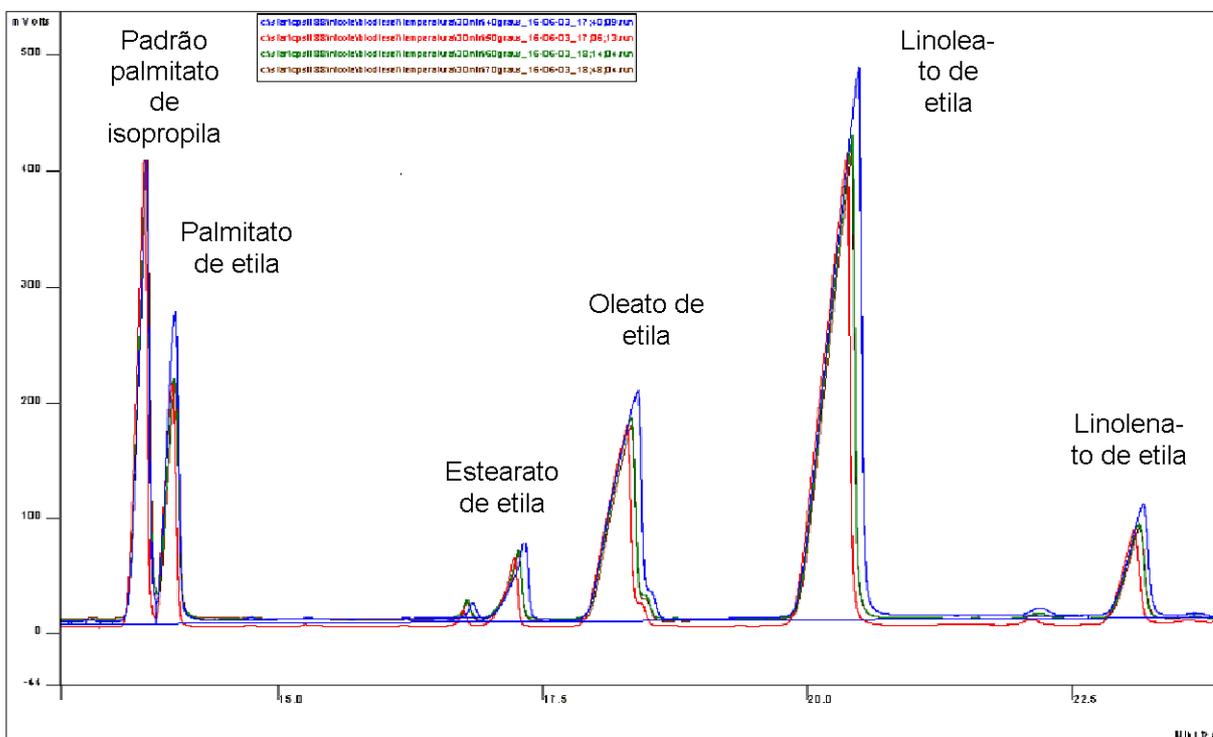


FIGURA 4.11 – EXEMPLO DE UM CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS JUNTAMENTE COM O PADRÃO INTERNO PALMITATO DE ISOPROPILA

4.4.7 Análise por espectrofotômetro de ultravioleta

Com a finalidade de correlacionar as absorvâncias com as porcentagens de triglicerídeos não-reagidos foi realizada uma curva de calibração externa com as seguintes concentrações volumétricas de óleo de soja degomado em éter de petróleo: 4%, 10%, 12%, 14%, 16% e 20% (ver descrição do procedimento no item 3.3.7).

A Tabela 4.14 disponibiliza as absorvâncias e as concentrações molares do triglicerídeo em função das suas concentrações volumétricas, para cada comprimento de onda encontrado no ultravioleta: 422 nm, 446 nm e 475 nm, respectivamente. A Figura 4.12 apresenta os gráficos de absorvância em função do comprimento de onda para as concentrações de triglicerídeo estipuladas. Já as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 demonstram as curvas de calibração do triglicerídeo, correlacionando absorvância e concentração molar, para os comprimentos de onda 422 nm, 446 nm e 475 nm, respectivamente.

TABELA 4.14 – ABSORBÂNCIAS E CONCENTRAÇÕES MOLARES DO TRIGLICERÍDEO PARA OS COMPRIMENTOS DE ONDA: 422 nm, 446 nm e 475 nm

CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICA DO TRIGLICERÍDEO (%)	CONCENTRAÇÃO MOLAR DO TRIGLICERÍDEO (mol/L)	ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO (Abs)		
		422 nm	446 nm	475 nm
4	0,08435	0,26145	0,31813	0,25387
10	0,21087	0,59767	0,73310	0,60013
12	0,25304	0,72430	0,88570	0,72630
14	0,29521	0,77817	0,95403	0,78333
16	0,33739	0,94087	1,15400	0,94877
20	0,42173	1,14837	1,41033	1,16197

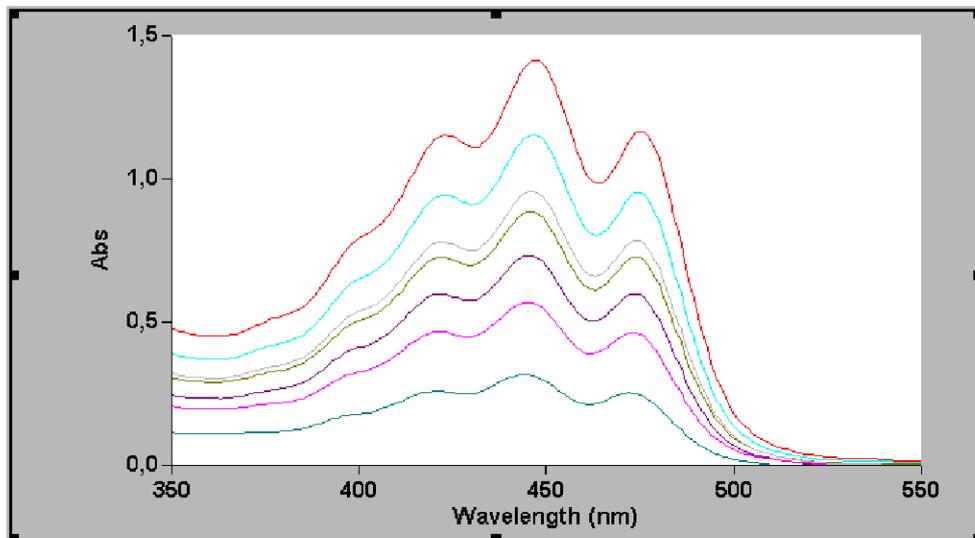


FIGURA 4.12 – ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA AS CONCENTRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE ÓLEO DE SOJA PROGRAMADAS (4, 6, 10, 12, 14, 16 E 20% DE BAIXO PARA CIMA)

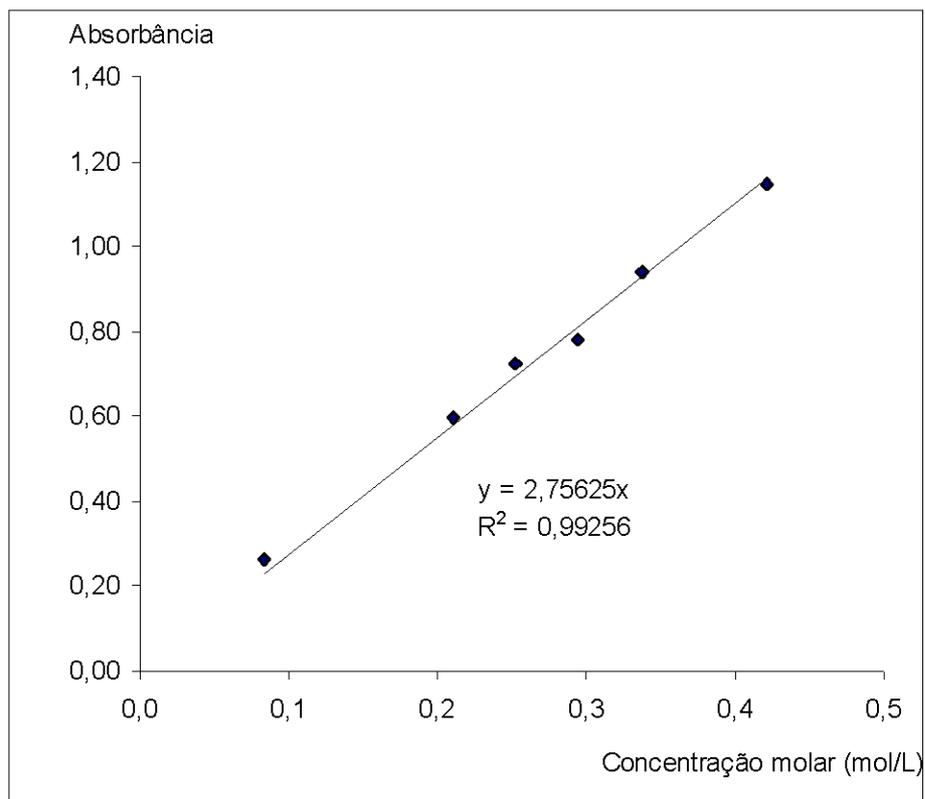


FIGURA 4.13 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 422 nm

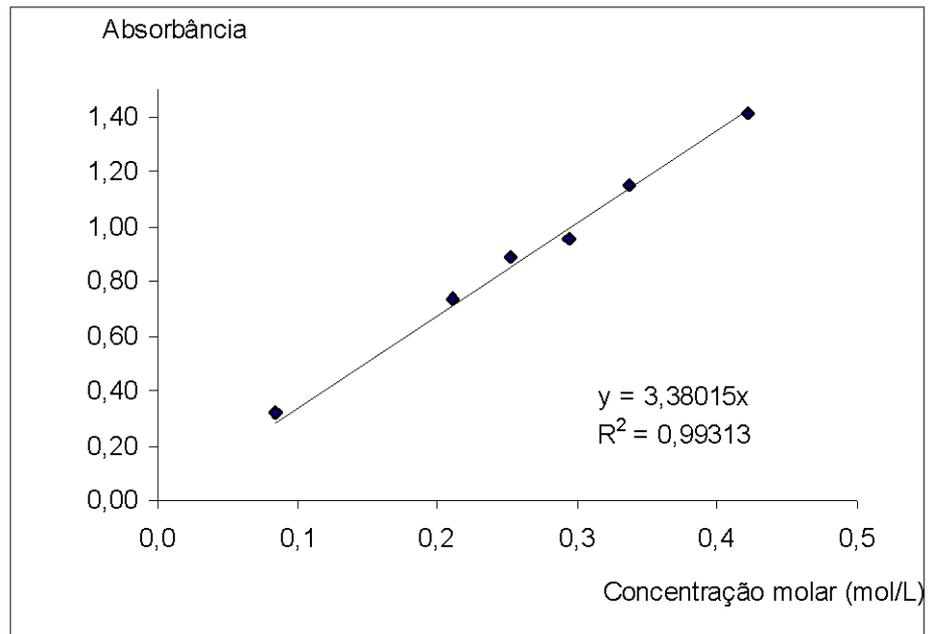


FIGURA 4.14 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 446 nm

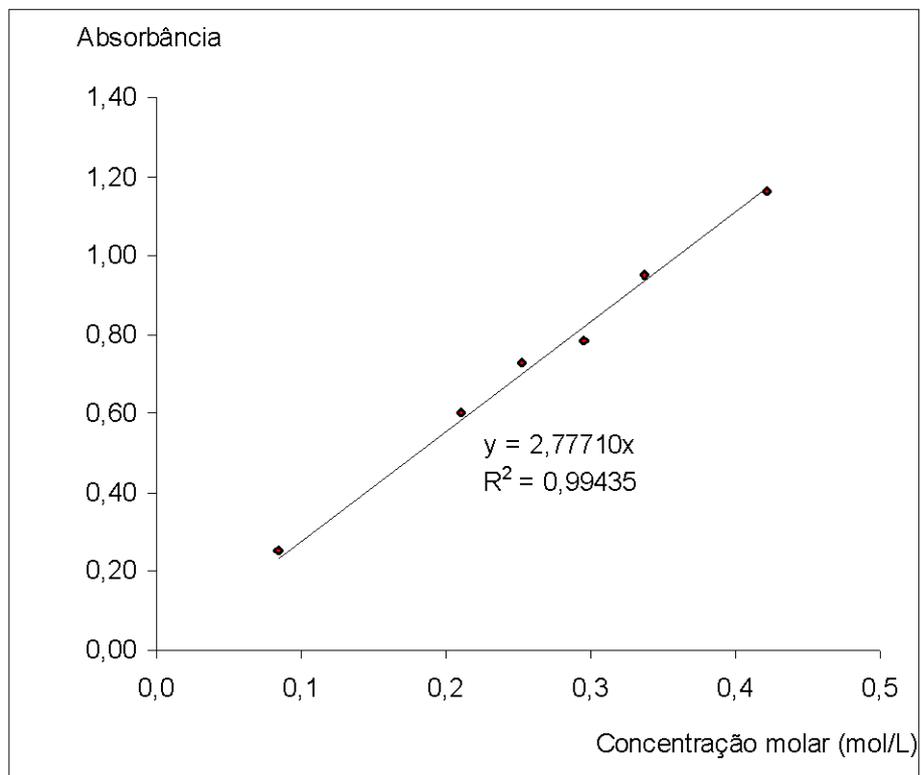


FIGURA 4.15 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TRIGLICERÍDEO: ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO MOLAR PARA O COMPRIMENTO DE ONDA DE 475 nm

Para cada amostra analisada no ultravioleta, obteve-se três absorvâncias para cada comprimento de onda, demonstrado no espectro da Figura 4.12. De acordo com as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, calculou-se a concentração molar média do triglicerídeo, através das equações de reta das curvas de calibração para cada comprimento de onda.

Os resultados de absorvância para cada comprimento de onda, obtidos no ultravioleta, foram convertidos em concentração molar de triglicerídeos (CM_{TG}), através das equações de reta das curvas de calibração do óleo de soja degomado (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15), para cada ponto experimental das etanolíses, como demonstram SILVERSTEIN et al. (1994). A porcentagem molar de triglicerídeo não-reagido ($\%M_{TG}$) foi calculado pela razão entre a média das concentrações molares do triglicerídeo (CM_{TG}) encontradas para cada comprimento de onda e a concentração molar inicial do reagente óleo de soja degomado (CM_{TG0}). Os cálculos da porcentagem molar de triglicerídeo não-reagido ($\%M_{TG}$) se encontram no Apêndice 2.

4.4.8 Algumas propriedades termodinâmicas da reação

Os dados coletados na Tabela 4.15 trazem os valores da entalpia de formação à 25°C (ΔH_f°) e das constantes Δa , Δb , Δc e Δd do polinômio que exprime o calor específico (c_p) para cada um dos componentes da etanolíse, de acordo com o Método Joback, especificado por PRAUSNITZ et al. (1977). Esta Tabela também coleciona dos valores da entalpia de reação (ΔH_r) à 25°C (T_0), das constantes (Δa_r , Δb_r , Δc_r e Δd_r) do calor específico (c_{pr}) para a etanolíse.

TABELA 4.15 – ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E DE REAÇÃO À 25°C E CONSTANTES DO CALOR ESPECÍFICO PARA OS COMPONENTES E A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	COMPONENTES DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA				REAÇÃO DE TRANSESTERI- FICAÇÃO
	ÓLEO DE SOJA	ETANOL	ÉSTERES ETÍLICOS	GLICERINA	
ΔH (KJ/mol)	-1605,56	-236,84	-588,70	-567,22	-17,24
Δa (KJ/mol)	1,82579E+01	6,36100E+00	-1,14331E+01	1,43520E+01	-5,72883E+01
Δb (KJ/mol)	2,28767E+00	2,27820E-01	1,85749E+00	3,96700E-01	2,99804E+00
Δc (KJ/mol)	-7,26202E-02	-7,13385E-02	-7,23086E-02	-7,14569E-02	-1,74692E-03
Δd (KJ/mol)	1,87858E-03	1,87829E-03	1,87851E-03	1,87832E-03	3,96003E-07

Ao avaliar os resultados da Tabela 4.15, o estudo termodinâmico da reação de transesterificação confirma a sua exotermicidade com o resultado de -17,24 KJ/mol para a entalpia da reação (ΔH_r) à 25°C.

Este estudo termodinâmico prosseguiu com o cálculo teórico da constante de equilíbrio (K) para várias temperaturas de reação (T_2) aleatórias, demonstrados na Tabela 4.16 e plotados na Figura 4.16.

TABELA 4.16 – CONSTANTES DE EQUILÍBRIO CALCULADAS PARA TEMPERATURAS DE REAÇÃO ALEATÓRIAS

TEMPERATURA DE REAÇÃO ALEATÓRIA (°C)	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (s ⁻¹)
20	1,00
25	0,88
30	0,79
40	0,70
50	0,67
60	0,71
70	0,80

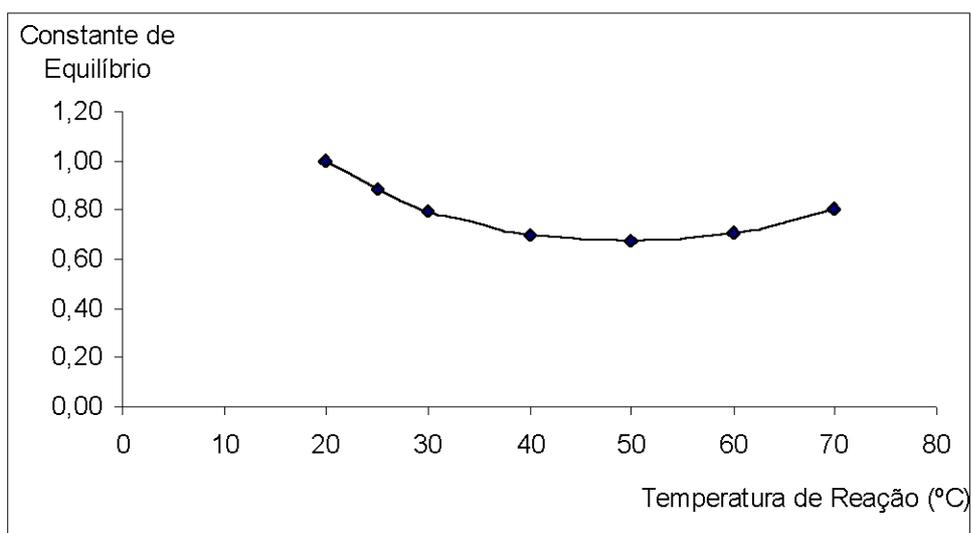


FIGURA 4.16 – CONSTANTE DE EQUILÍBRIO CALCULADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ESTIPULADA

A Tabela 4.17 mostra os resultados para o logaritmo das constantes de equilíbrio calculadas ($\log K$) e o inverso da temperatura ($1/T_2$), enquanto a Figura 4.17 demonstra gráfico dessas grandezas, conhecido como Curva de Arrhenius.

TABELA 4.17 – LOGARITMO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ALEATÓRIAS

INVERSO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ALEATÓRIA	LOGARITMO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO
0,00341	0,00000
0,00335	-0,12623
0,00330	-0,23215
0,00319	-0,36058
0,00309	-0,39525
0,00300	-0,34495
0,00291	-0,21742

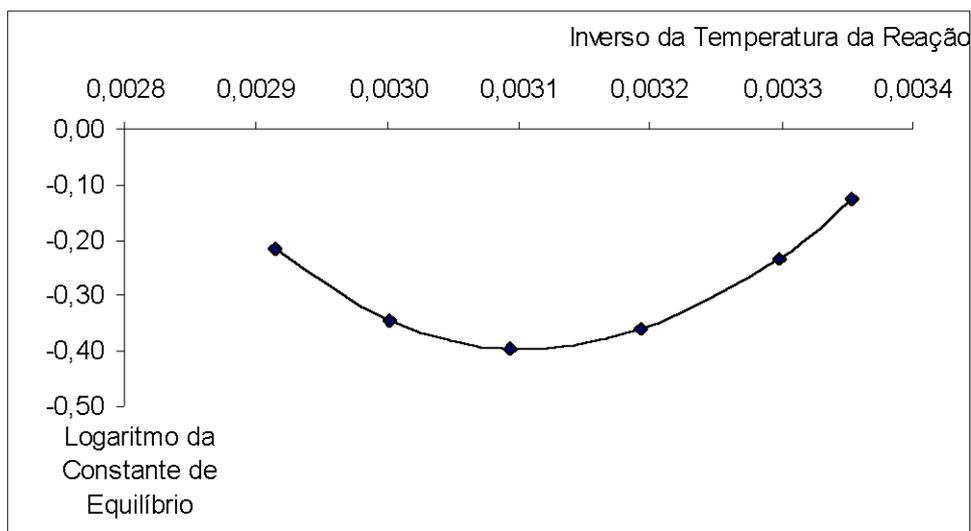


FIGURA 4.17 – CURVA DE ARRHENIUS: LOGARITMO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO CALCULADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO ESTIPULADA

Verificar o item 3.3.8 e o Apêndice 3 para conhecimento dos procedimentos de cálculo.

4.4.9 Testes de repetitividade e reprodutividade

Com o intuito de validar a metodologia empregada nas reações de transesterificação foram realizados testes de reprodutividade e para validar os métodos analíticos de quantificação dos triglicerídeos e ésteres etílicos foram realizados testes de repetitividade, descritos no item 3.3.9.

Os cálculos de variação percentual para os testes de repetitividade e reprodutividade foram efetuados com base nas absorbâncias obtidas nos espectros de ultravioleta e nas áreas detectadas pelo cromatógrafo gasoso e encontram-se

disponíveis no Apêndice 4. Isto porque essas grandezas representam significativamente as porcentagens molares de triglicerídeo não-reagidos e as concentrações de ésteres etílicos, respectivamente.

Os testes de reprodutividade consistiram em três etanólises realizadas em dias diferentes, mas com características semelhantes: 500 ml de óleo de soja degomado, concentração de álcool etílico 7% abaixo da estequiométrica, 1,50% (m/m) de etóxido de sódio em reação ao óleo de soja degomado, temperatura de 20°C e 200 rpm de agitação.

A Tabela 4.18 e 4.19 demonstram os valores encontrados para as absorvâncias do triglicerídeo em função do tempo reacional e dos comprimentos de onda 422 nm, 446 nm e 475 nm, e a somatória das áreas dos ésteres etílicos em função do tempo reacional para as etanólises dos testes de reprodutividade, respectivamente.

TABELA 4.18 – ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL E DOS COMPRIMENTOS DE ONDA 422 nm, 446 nm e 475 nm PARA AS ETANÓLISES DOS TESTES DE REPRODUTIVIDADE

ETANÓLISE	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	ABSORBÂNCIAS				
		2 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1	475	0,8728	0,8585	0,9330	0,8761	0,8443
	446	1,0697	1,0397	1,1287	1,0543	1,0225
	422	0,8750	0,8381	0,9266	0,8508	0,8267
2	475	0,8555	0,9144	0,8827	0,8522	0,7859
	446	1,0375	1,0953	1,0637	1,0191	0,9438
	422	0,8524	0,8703	0,8555	0,8066	0,7527
3	475	0,8038	0,9253	0,8725	0,8701	0,7607
	446	0,9679	1,1268	1,0631	1,0492	0,9150
	422	0,7755	0,9295	0,8760	0,8496	0,7312

TABELA 4.19 – SOMATÓRIA DAS ÁREAS CROMATOGRÁFICAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL PARA AS ETANÓLISES DOS TESTES DE REPRODUTIVIDADE

ETANÓLISE	SOMATÓRIA DAS ÁREAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS				
	2 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1	12.458.790,83	14.061.467,50	14.296.111,54	14.166.356,92	14.763.363,33
2	13.384.577,69	14.036.351,67	14.872.316,67	15.093.889,17	15.493.909,23
3	13.551.523,33	13.450.126,92	15.217.886,67	14.661.938,46	14.909.934,17

As Tabelas 4.20 e 4.21 trazem as variações percentuais calculadas para os testes de reprodutividade das etanólises quanto às absorvâncias do triglicerídeo e à somatória das áreas dos ésteres etílicos, respectivamente.

TABELA 4.20 – TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ABSORBÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO DAS ETANÓLISES, EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL E DOS COMPRIMENTOS DE ONDA 422 nm, 446 nm e 475 nm

TEMPO DE REAÇÃO (min.)	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO MÉDIA	MAIOR	MENOR	INTERVALO	VARIAÇÃO (%)
2	475	0,8440	0,0359	0,0207	0,8728	0,8038	0,0893	10,58
	446	1,0250	0,0521	0,0301	1,0697	0,9679	0,1296	12,65
	422	0,8343	0,0521	0,0301	0,8750	0,7755	0,1298	15,56
5	475	0,8994	0,0358	0,0207	0,9253	0,8585	0,0892	9,92
	446	1,0873	0,0441	0,0255	1,1268	1,0397	0,1098	10,10
	422	0,8793	0,0464	0,0268	0,9295	0,8381	0,1154	13,13
10	475	0,8961	0,0324	0,0187	0,9330	0,8725	0,0806	9,00
	446	1,0852	0,0377	0,0218	1,1287	1,0631	0,0939	8,65
	422	0,8860	0,0366	0,0211	0,9266	0,8555	0,0910	10,27
20	475	0,8661	0,0125	0,0072	0,8761	0,8522	0,0311	3,59
	446	1,0409	0,0191	0,0110	1,0543	1,0191	0,0475	4,56
	422	0,8357	0,0252	0,0145	0,8508	0,8066	0,0627	7,50
30	475	0,7970	0,0429	0,0248	0,8443	0,7607	0,1068	13,40
	446	0,9604	0,0556	0,0321	1,0225	0,9150	0,1385	14,42
	422	0,7702	0,0501	0,0289	0,8267	0,7312	0,1248	16,20

TABELA 4.21 – TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA A SOMATÓRIA DAS ÁREAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS DAS ETANÓLISES, EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL

TEMPO DE REAÇÃO (mín.)	SOMATÓRIA DAS ÁREAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS						
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO MÉDIA	MAIOR	MENOR	INTERVALO	VARIAÇÃO (%)
2	13.131.630,62	588.644,84	339.854,26	13.551.523,33	12.458.790,83	1.465.689,45	11,16
5	13.849.315,36	345.935,34	199.725,86	14.061.467,50	13.450.126,92	861.357,72	6,22
10	14.795.438,29	465.671,62	268.855,64	15.217.886,67	14.296.111,54	1.159.493,70	7,84
20	14.640.728,18	464.129,75	267.965,43	15.093.889,17	14.166.356,92	1.155.654,53	7,89
30	15.055.735,58	386.481,39	223.135,14	15.493.909,23	14.763.363,33	962.314,90	6,39

Para as três etanolises, também foi realizado um teste de reprodutividade quanto à área cromatográfica do padrão palmitato de isopropila acrescentado às amostras. Como a quantidade de padrão interno injetada foi sempre a mesma, independente do tempo reacional, o teste consistiu no cálculo da variação percentual desta área para as 15 amostras analisadas. A Tabela 4.22 traz os cálculos deste teste de reprodutividade.

TABELA 4.22 – TESTE DE REPRODUTIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA A ÁREA DO PADRAO INTERNO PALMITATO DE ISOPROPILA ACRESCENTADO ÀS AMOSTRAS DAS ETANÓLISES

PADRÃO PALMITATO DE ISOPROPIL A	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO MÉDIA	MAIOR	MENOR	INTERVALO	VARIAÇÃO (%)
	2.525.443,42	114.302,23	29.512,71	2.766.755,83	2.334.477,69	63.298,86	2,51

Testes de repetitividade foram efetuados para as absorvâncias obtidas no ultravioleta (Tabela 4.23) e para as áreas cromatográficas dos ésteres (Tabela 4.24) para uma mesma amostra. Esta amostra corresponde à reação de etanolise, com as seguintes proporções: 100 ml de óleo de soja degomado, razão molar de 1:5,58 entre o óleo vegetal:etanol, concentração de etóxido de sódio de 1,50% (m/m) em relação ao óleo de soja degomado, na temperatura de ebulição do etanol (cerca de 78,6°C) e com tempo reacional de 30 minutos.

TABELA 4.23 – TESTE DE REPETITIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ABSORBANCIAS DO TRIGLICERÍDEO EM UMA MESMA AMOSTRA DE BIODIESEL

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	ABSORVÂNCIAS DO TRIGLICERÍDEO (Abs)						VARIAÇÃO (%)
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO MÉDIA	MAIOR	MENOR	INTERVALO	
475	0,7224	0,0003	0,0001	0,7228	0,7219	0,0002	0,0323
446	0,8771	0,0006	0,0002	0,8785	0,8764	0,0004	0,0500
422	0,7132	0,0004	0,0001	0,7140	0,7127	0,0003	0,0399

TABELA 4.24 – TESTE DE REPETITIVIDADE: VARIAÇÃO PERCENTUAL AVALIADA PARA AS ÁREAS DO PADRAO PALMITATO DE ISOPROPILA E DOS ÉSTERES ETÍLICOS EM UMA MESMA AMOSTRA DE BIODIESEL

PICO CROMATOGRÁFICO	ÁREAS CROMATOGRÁFICAS						VARIAÇÃO (%)
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRAO MÉDIA	MAIOR	MENOR	INTERVALO	
Padrão Interno	3.475.492,01	222.037,82	70.214,52	3.743.641,82	2.957.087,50	158.839,29	4,57
Palmítico	1.799.302,97	275.692,64	87.181,67	2.153.449,23	1.374.165,83	197.222,37	10,96
Esteárico	539.648,14	96.435,89	30.495,71	694.728,18	402.600,00	68.987,39	12,78
Oléico	1.976.126,03	148.535,78	46.971,14	2.206.060,00	1.807.893,85	106.258,11	5,38
Linoléico	5.485.879,88	560.686,79	177.304,73	6.200.815,38	4.615.850,77	401.098,76	7,31
Linolênico	890.465,61	181.821,79	57.497,10	1.260.045,00	626.610,00	130.069,94	14,61
Somatória das Áreas dos Ésteres etílicos	10.691.422,63	1.052.165,16	332.723,84	12.200.140,00	9.128.628,46	752.687,87	7,04

A variação porcentual ao reproduzir o mesmo ensaio em dias diferentes corresponde à uma somatória dos erros sistemáticos apresentados pelo operador na execução da reação de etanolise e na execução dos ensaios analíticos, bem como dos desvios apresentados pelos testes de repetitividade dos equipamentos analíticos. Dessa forma, variações de até 20% para as grandezas medidas (absorbância e área cromatográfica) estão dentro dos limites aceitáveis para os testes de reprodutividade e repetitividade, de acordo com WERNIMONT (1985).

4.4.10 Estudo e descrição do processo de fabricação do biodiesel

O processo de produção do biodiesel, em pequena escala, de até 40 m³/dia, por uma questão econômica, deve ser realizado por campanha. O fluxograma mostrado na Figura 4.19 exemplifica o processo. A descrição que se segue tomará como base o processamento de 100 kg de óleo de soja degomado (0,1146 kmol).

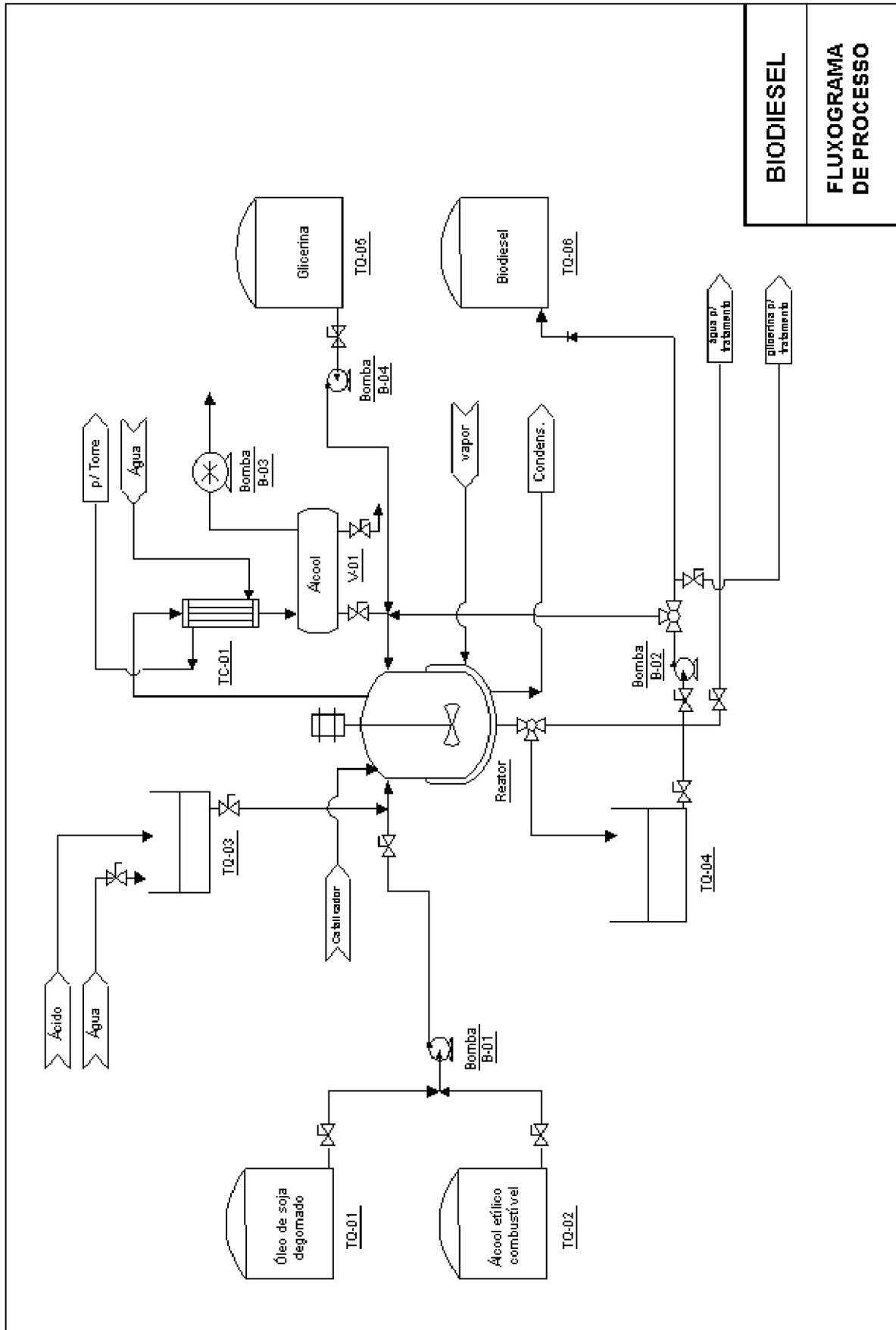


FIGURA 4.18 – FLUXOGRAMA DE PROCESSO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

BIODIESEL

**FLUXOGRAMA
DE PROCESSO**

4.4.10.1 Carga do reator

A bomba B-01 bombeia 42 litros de álcool etílico (34,01 kg) a partir do tanque TQ-02 para o reator, que corresponde a 0,6878 kmol de álcool em uma solução a 93% em massa ou um excesso de 100% relativo ao óleo a ser processado. O catalisador, sódio metálico, é adicionado ao álcool etílico, reagindo imediatamente com o mesmo, para formar o etóxido de sódio. A mesma bomba B-01 passa então a carregar 108,7 litros de óleo de soja a partir do tanque TQ-01, completando o nível do reator até a quantidade especificada para a campanha. O reator deverá, para a base adotada, ter um volume útil de 200 litros. O agitador é posto em operação para homogeneizar a mistura álcool etílico – óleo de soja degomado. Pelas experiências realizadas, verificou-se que a agitação somente é importante para tornar a mistura homogênea, o que obtém rapidamente, em um intervalo entre 3 e 5 minutos. Verifica-se que após isso, devido a rapidez com que a reação se processa, os produtos formados tornam estável a solução entre os constituintes mono, di e triglicerídeos – álcool – ésteres – glicerina – água.

4.4.10.2 Agitação do reator

A agitação da mistura foi analisada com auxílio de um reator de diâmetro 225 mm, munido de 4 chicanas, com um agitador tipo turbina com duas pás, de 100 mm de diâmetro, situado a 1/3 do fundo do tanque, em relação a altura total do líquido contido. Verificou-se que a rotação experimental mínima do agitador, para que a mistura se processe de modo adequado, foi de 3 rps, o que corresponde a um número de Reynolds de:

$$Re = \frac{L^2 N \rho}{\mu} = 293$$

onde:

L é o diâmetro do agitador (m);

N é a velocidade de rotação (rps);

ρ é a massa específica (kg/m^3); e,

μ a viscosidade (Pa.s)

Este número de Reynolds mostrou-se perfeitamente condizente com a mistura óleo de soja degomado e álcool etílico hidratado combustível.

As propriedades foram tomadas como do óleo de soja, por estar a princípio o agitador imerso apenas no óleo, que forma a fase densa no reator: $\mu = 0,0942 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ e $\rho = 919,77 \text{ kg/m}^3$ a 20°C , temperatura na qual a experiência foi realizada.

As tabelas 4.25 e 4.26 trazem os valores temperatura em função da densidade e da viscosidade do óleo de soja degomado, respectivamente. Enquanto as Figuras 4.19 e 4.20 demonstram as suas respectivas curvas e equações da reta.

TABELA 4.25 – DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (g/cm^3)
20,00	0,92017
24,98	0,91681
29,98	0,91340
39,98	0,90660
49,98	0,89984

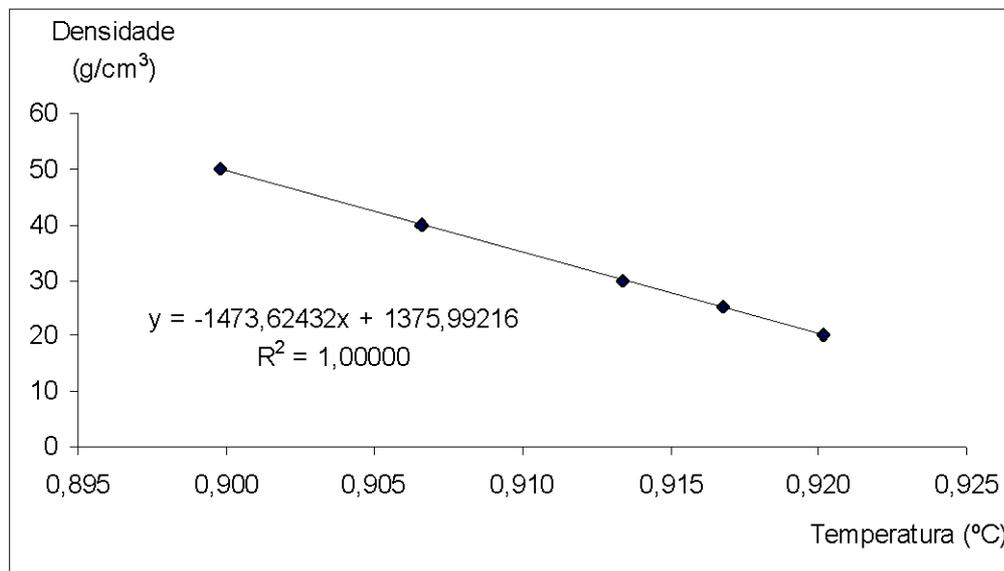


FIGURA 4.19 – DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

TABELA 4.26 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDADE (cP)
22,0	86,01
25,0	78,17
30,0	65,31
39,5	44,24

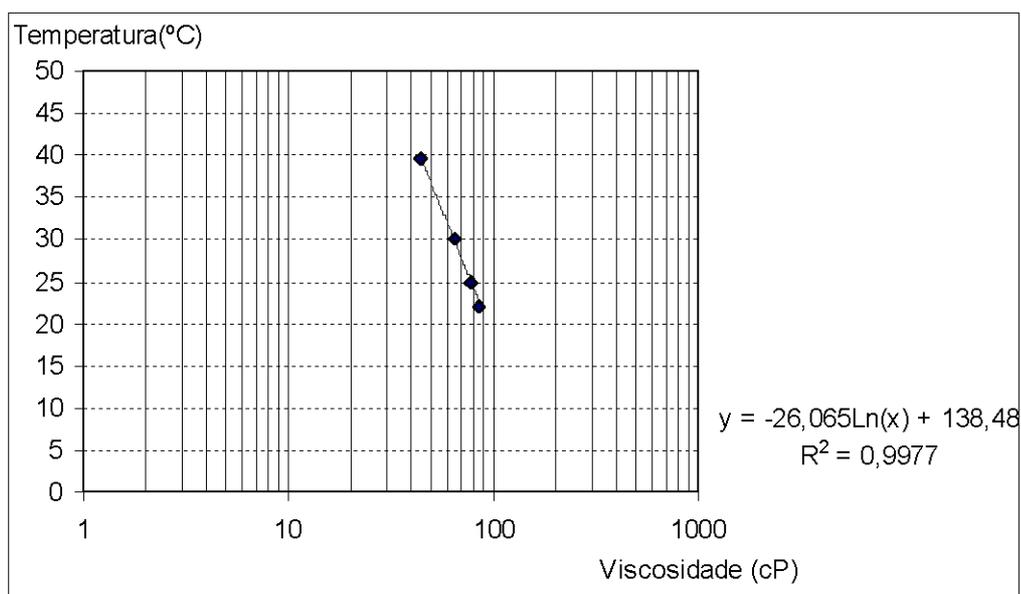


FIGURA 4.20 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO

Recomendam-se assim os seguintes dados para o agitador:

Relação $L/D_{\text{tanque}} = 0,4$ a $0,5$

Velocidade de rotação: 3,5 rps.

No início da agitação obtém-se uma mistura opaca de cor amarela escura, que com a homogeneização, torna-se um líquido castanho-claro transparente, homogêneo e estável. Isso quer dizer: mesmo cortando-se a agitação, não existe mais a possibilidade de ocorrer a separação de fases.

4.4.10.3 Reação de transesterificação e processo de lavagem dos ésteres etílicos

Após 30 minutos à temperatura ambiente dá-se por finda a fase de reação química. Para a separação da glicerina e parte do álcool, a mistura no reator deverá ser aquecida a 60°C para baixar a viscosidade do líquido, facilitando a separação de fases. Acrescentam-se então 20% do volume da mistura, que corresponde a 30 litros, de glicerina, com agitação por um curto período de tempo: 3 minutos. O

excesso de glicerina desestabiliza a solução, promovendo a separação em duas fases. O emprego de água para separar a glicerina e o álcool etílico não se mostrou adequado. A presença de sabão, formado pela reação de etóxido de sódio com ácidos livres contidos no óleo de soja degomado, promove a emulsificação de parte do óleo na água, de difícil floculação posterior. Dez minutos após a adição da glicerina, as fases já estão separadas e pode-se retirar a glicerina e o álcool pelo fundo do reator, para o tanque TQ-04. Para uma boa separação entre fases é imprescindível o emprego de um detector de variação de condutividade térmica instalado ao fundo do reator. A fase óleo, superior, deverá conter 87 kg de material, segundo ensaio realizado para a quantificação das fases.

Uma vez separada a glicerina, procede-se a lavagem do produto da reação. Para isso o líquido no reator deverá ser reconduzido a 60°C, adicionando-se 20% do volume contido em água e ácido sulfúrico. O ácido tem o objetivo de neutralizar o sódio adicionado como catalisador, facilitando sua retirada do meio. A quantidade de ácido sulfúrico adicionado à água deverá ser apenas a necessária para a neutralização. Novamente uma rápida agitação será o suficiente. Em 10 minutos pode-se separar a fase aquosa, pelo fundo do reator. A operação deverá ser repetida mais uma vez, no entanto, sem a adição de ácido à água, apenas para lavar resquícios de ácido ou sabão presentes. O pH da água de lavagem deverá agora ser monitorado em sua descarga, para que se tenha o controle da qualidade do produto final de reação.

A secagem do produto poderá ser feita, se assim a especificação do produto final exigir, aquecendo-se o líquido no reator para a evaporação da água sob um vácuo de 540 mmHg, promovido pela bomba de vácuo B-04. O vácuo é importante para evitar a degradação térmica do produto de reação.

O produto de reação deverá então ser bombeado para o tanque TQ-06, pela bomba B-02, com rendimento de 84% da massa de óleo alimentada.

4.4.10.4 Recuperação do álcool etílico em excesso

Para recuperar o álcool alimentado em excesso ao reator, a mistura de glicerina, água e álcool são realimentados ao reator, pela bomba B-02, a partir do tanque TQ-04. O álcool poderá então ser recuperado por destilação e coletado no

vaso V-01 juntamente com a água evaporada. O procedimento deverá ser conduzido a vácuo. Dados de laboratório indicam que o total recuperado corresponde a 56,4% da massa de solução originalmente alimentada, ou 19,2 kg de solução (23,7 litros).

Após a recuperação do álcool, a glicerina restante deverá ser bombeada para tratamento, deixando livre o reator para nova campanha.

5. CONCLUSÃO

Dentre as variáveis analisadas (concentração de catalisador, excesso de álcool etílico, temperatura e tempo de reação), conclui-se que, para a otimização da reação de transesterificação, esta deva empregar:

- 1,50% em massa de etóxido de sódio relativa ao peso do óleo de soja degomado;
- excesso de 86% em álcool etílico, que corresponde à relação de 1 mol do óleo vegetal para 5,58 moles de álcool etílico hidratado combustível;
- temperatura ambiente para realização do ensaio, onde o estudo termodinâmico da etanolise confirma a sua exotermicidade com o resultado de -17,24 KJ/mol para a entalpia da reação (ΔH_r) à 25°C; e,
- tempo estimado de 30 minutos de reação, para garantir a máxima conversão de equilíbrio.

A concentração molar dos ésteres etílicos aumenta consideravelmente quando se utilizam os fatores citados acima, porém com separação intermediária da glicerina: de 38,33% para 63,19%.

O levantamento desses dados possibilitou o desenvolvimento de um processo de obtenção do biodiesel, em uma escala de até 40 m³/dia. Entre as variáveis de processo avaliadas, constatou-se que:

- a agitação do reator se faz importante para manter a distribuição e contato homogêneo dos produtos no reator, sendo que em, no máximo, 5 minutos já ocorre a estabilidade entre eles;
- a utilização de agitador tipo turbina com duas pás, 100 mm de diâmetro, situado a 1/3 do fundo do tanque, em relação a altura total do líquido contido se faz eficiente para reator de 225 mm, munido de 4 chicanas;
- a rotação mínima do agitador foi estimada em 3,5 rps, com número de Reynolds de 293, levando-se em consideração a densidade do óleo vegetal de 919,77 kg/m³ e viscosidade de 0,0942 Pa.s à 20°C;

- em um primeiro momento, a adição da glicerina aos produtos formados corresponde a um processo de separação eficiente, seguido da lavagem com água acidificada, propiciando um rendimento de 86% de biodiesel relativo a massa de óleo vegetal alimentada;
- cerca de 56,4% de álcool etílico da massa de solução originalmente alimentada poderá ser recuperado por destilação.

Antes da viabilização de um processo de fabricação de biodiesel, considerar que testes de bancada com motor a diesel devem ser minuciosamente realizados, assim como estudos adicionais referentes à otimização e/ou minimização de etapas do processo devem ser cuidadosamente avaliadas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresenta-se aqui alguns estudos que possam ser executados dando continuação aos assuntos abordados nessa dissertação:

- Averiguar a utilização de outros óleos vegetais como matéria-prima;
- Testar outros catalisadores para a reação de transesterificação;
- Levantar parâmetros cinéticos experimentais, bem como constante de equilíbrio e curva de Arrhenius, para intervalos de tempos de reação menores do que um minuto, utilizando-se de equipamento de infravermelho;
- Quantificar por HPLC os produtos intermediários (diglicerídeos e monoglicerídeos) das etapas da transesterificação, bem como o produto final glicerina; e,
- Otimizar o processo de obtenção do biodiesel, levando em consideração as Normas vigentes da ANP para Biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIGOR, R.; UADIA, P.; FOGLIA, T.; HAAS, M.; JONES, K.; OKPEFA, E.; OBIBUZOR, J.; BAFOR, M. Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. **Biochem. Soc. Trans.**, v. 28, p.979-981, 2000.

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <<http://abiove.com.br>> Acesso em: 31 jul. 2003.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.org.br>> Acesso em: 30 jul. 2003.

AOAC. **Official Methods of Analysis: oils and fats**. 17 ed. United States of America – USA: 1990, Cap. 4.

BARRETO, C. R. Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima. **Petro & Química**, Ano 5, n. 50, Out/1982.

BASHEER, S.; COGAN, U.; NAKAJIMA, M. Esterification kinetics of long-chain fatty acids and fatty alcohols with a surfactant-coated lipase in n-hexane. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 75, n.12, p.1785-1790, 1998.

BILLAUD, F.; DOMINGUEZ, V.; BROUTIN, P.; BUSSON, C. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 72, n. 10, p. 1149-1154, 1995.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 75, n. 9, p. 1167-1172, 1998.

BORDIN, C. F. W. **Transesterificação de ésteres metílicos do óleo de canola e sacarose**. Curitiba: 1995, 93p. Dissertação (Mestrado em Alimentos) – Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio; Secretaria de tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis Líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: STI/CIT, 1985, 364p. (a).

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio; Secretaria de tecnologia Industrial. **Obtenção de combustível de óleo vegetal a nível de propriedade rural**. Brasília: STI/CIT, 1985, 98p. (b).

BREIVIK, H.; HARALDSSON, G. G.; KRISTINSSON, B. Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 74, p. 1425-1429, 1997.

BRESLOW, R. **Mecanismos de reações orgânicas**. 1 ed. São Paulo – BR: Edart, 1966.

CAT-RN-LEC. Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da Qualidade de Combustíveis. In: **Seminário de Conceitos e Curso Básico da Atividade Laboratorial**. Curitiba – PR: 2001.

CENBIO. Centro Nacional de Referência em Biomassa. Disponível em: <<http://www.cenbio.com.br>> Acesso em: 21 out. 2001.

CIOLA, R. **Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa: padronização interna**. São Paulo – SP: Editora da Universidade de São Paulo, 1973, p. 211-216.

CHRISTIE, W. W. et al. Preparation of Fatty acid methyl esters. **Inform from the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 3, n. 9, p. 209-217, 1984.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em: 11 mar. 2003.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 6ª Edição. Campinas – SP: Editora da Unicamp, 1995, 279p.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and their use in Hydrocarbon Reactions. **Chem. Rev.**, p. 559-629, 1995.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. Purificação de Óleo de Fritura. **Boletim Ceppa**, v. 14, n. 2, p. 163, 1996.

COWAN, J. C. Isomerization and transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Illinois, v. 27, n. 11, p. 492-499, 1950.

DE, B. K.; BHATTACHARYYA, D. K.; BANDHU, C. Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 76, p. 451-453, 1999.

DELMER, L. H.; SCHAFFNER, L. W. Economics of on-farm processing of sunflower oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, n. 8, p. 1561-1566, 1983.

DUNN, R. O., SHOCKLEY, M. W. and BAGDY, M. O. Low-Temperature of Triglyceride based diesel Fuels: Transeseterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate / Esters Blends. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 72, n. 8, p. 895-904, 1995.

DUNN, R. O. and BAGDY, M. O. Improving the Low-Temperature Properties of Alternative diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 73, n. 12, p. 1719-1728, 1996.

ECKEY, E. W. Esterification and interesterification. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 33, p. 575-579, 1956.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus L.* oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

ENGELHARDT, H. **High performance liquid chromatography**. Saarbrücken: Springer Verlag, 1979, 148p.

ERICKSON, D. R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis, Missouri: AOCS Books and Special Publications Committee, 1995, p. 65-183/277-296.

FERRÉS, J. D. Análise integrada da produção de biodiesel no Brasil. In: **Seminário Internacional de Biodiesel**. Curitiba – PR: 25 out. 2002.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 2 ed. United States of America – USA: Prentice-Hall International, INC., 1992.

FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBAACH, M.; HACKER, S. *Jatropha Curcas L.* as a source for the production of biodiesel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 77-82, 1996.

FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. **The Journal of American Oil Chemical Society**, Illinois, v. 31, n. 11, p. 548-559, nov/1954.

FORMO, M. W.; JUNGEMANN, E.; NORRIS, F. A.; SONNTAG, N. O. V. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4 ed. United States of America – USA: John Wiley & Sons, 1979, v. 1.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61. n. 10, p. 1638-1643, 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils: review. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GOERING, C.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, n. 10, p. 1627-1632, 1984.

GONÇALVES, D. **Oligomerização catalítica de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de soja**. Rio de Janeiro: 122p., 1975.

GROGGINS, P. H. **Processes in Organic Synthesis**. New York – USA: McGraw-Hill, 1947, 3^a Ed., 624-626.

HANK, H. **1893: motor diesel é patentado**. Disponível em: <<http://www.deutsche.com.br/Brasil-CalendarioHistorico.htm>> Acesso em: 23 fev. 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia**. Rio de Janeiro, 1995.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of chemical technology**. 3 ed. Vol. 8-9. New York – USA: John Wiley & Sons, 1978.

KRAFTMASCHINEN, A. **Dee erste Dieselmotor**. Disponível em: <<http://www.deutsche.com.br/DeutscheMuseum/Meisterwerke/Dieselmotor.htm>> Acesso em: 30 jul. 2003.

KUSY, P. F. Transesterification of vegetable oils for fuels. In: **Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils and Fuels**, ASAE, St. Joseph, MI, 1982, p. 127-137.

LAURINDO, J. C. In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior. Curitiba-PR, 19 a 22 de julho, 1998, p. 22.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 1 ed. São Paulo – SP: Edgard-Blucher Ltda., 1974.

LINKO, Y. Y.; LÄMSÄ, M.; WU, X.; UOSUKANIEN, W.; SAPPÄLÄ, M. J.; LINKO, P. Biodegradable products by lipase biocatalysis. **Journal of Biotechnology**, v. 66, p. 41-50, 1998.

LIU, K.; CHEN, S.; SHAW, J. Lipase-catalyzed transesterification of propylene glycol with triglyceride in organic solvents. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 46, p. 3835-3838, 1998.

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

MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 70, n. 10, p. 1021-1025, 1993.

MENCONI, D. Movido a óleo de cozinha. **Revista Isto É** (editoriais: Ciência e Tecnologia). São Paulo, n. 1622, 27 out. 2000.

MENDENHALL, W. **Probabilidade e Estatística**. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1985. 325 p.

MENSIER, P. H. L'emploi des huiles végétale comme combustible dans les moteurs. **Oleagineux**, Paris, v. 7, n. 1, p. 9-13, 1952.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Legislação do óleo se soja: Portaria n. 495 de 15 dez. 1993. Disponível em: <www.engenotec.com.br/oleo_soja.htm> Acesso em: 14 ago. 2003.

MITTELBACH, M. Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 67, n. 3, p. 168-170, 1990.

MITTELBACH, M.; TRATHNIGG, B. Kinetics of alkaline catalysed methanolysis of sunflower oil, fat. **Science Technology**, v. 92, n. 4, p. 145-148, 1990.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 7-11, 1996.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A.; **Chromatographia**, v. 42, n. 7-8, p. 431-434, 1996.

MME. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>> Acesso em: 20 ago. 2002.

MUNIYAPPA, P. R. **Production of biodiesel and utilization of by product**. United States of America: 1995. Master thesis, Chemical Engineering, University of Nebraska.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, Ano 3, n. 19, p. 28-31, mar/abr 2001.

NBB. National Biodiesel Board. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org>> Acesso em: 31 jul. 2003.

NELSON, L. A.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 73, n. 8, p.1191-1195, 1996.

NOGUEIRA, L. A. H. e PIKMAN, B. Biodiesel: novas perspectivas de sustentabilidade. **Revista da Agência Nacional do Petróleo – ANP, Conjuntura & Informação**, n. 19, ago./out. 2002.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodiesel no Brasil: as questões essenciais**. Disponível em: <[http://www.estadao.com.br/Biodiesel no Brasil as questoes essenciais.htm](http://www.estadao.com.br/Biodiesel%20no%20Brasil%20as%20questoes%20essenciais.htm)> Acesso em: 24 mai. 2003.

NOUREDDINI, H.; MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 19-24,1996.

NOUREDDINI, H. and ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463,1997.

NYE, M.J.; WILLIAMSON, T. W.; DESHPANDE, S.; SCHRADER, J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH, T. P.; FRENCH, C. L. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, n. 8, p. 1598-1601,1983.

NYE, M.J. and SOUTHWELL, P. H. Esteres from rapeseed oil as diesel fuel. In: **Proceedings from the Vegetable Oil as Diesel Fuel Seminar III**, Northern Agricultural Energy Center, Peoria, IL,1983.

OLIVEIRA, L. B. **Biodiesel: combustível limpo para o transporte sustentável**. Rio de Janeiro: 2000, cap. 3, p. 77-110.

PARENTE, E. J. S. Proposta de um óleo diesel alternativo. Tese (Concurso para Prof. Titular), Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br>> Acesso em: 30 jul. 2003.

PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, n. 8, p. 1579-1586,1983.

PETERSON C. L.; FELDMAN, M.; KORUS, R.; AULD, D. L. Batch type transesterification process for winter rape oil. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 7, n. 6, p. 711-716, 1991.

PETERSON, G. R. and SCARRAH, W. P. Rapessed oil transesterification by heterogeneous catalysis. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, n. 10, p. 1593-1596,1984.

PETROBRÁS. **Óleo diesel brasileiro**. Rio de Janeiro: Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos do Sudoeste, 1998.

PETROBRÁS S. A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em: 30 jul. 2003.

PERRY. R. H., **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 16 Edition. New York – USA: 1987.

PLANK, C. and LORBEER, E. On-line liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of free and esterified sterols in vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes. **Journal of Chromatography A**, v. 683, p. 95-104, 1994.

PRAUSNITZ, J. M.; REID, R. C.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 3 ed. United States of America – USA: McGraw-Hill Book Company, 1977.

PRYDE, E. H. Vegetable Oils as Diesel Fuels. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, n. 8, p. 1557,1983.

PRYDE, E. H. Vegetable Oils as Fuel Alternatives - Symposium Overview. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, p. 1609-1610, 1984.

RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Curitiba: 2001, 112p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Setor de Tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

RAMOS, L. P. In: Anais do Congresso Tecnologia e Competitividade da Soja no Mercado Global. Cuiabá-MT, 28 a 30 de agosto, 2000, p. 111.

REID, E. E. Esterification. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 42, n. 9, p. 1667-1671, sep/1950.

ROMANO, S. Vegetable oils: a new alternative. In: **Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils**, St. Joseph, MI: ASAE, 1982.

ROTEMBERG, B.; ANDRADE, J. M. V; FALCONE, S. F. Etanolise do Óleo de Soja. **Informativo do Instituto Nacional de Tecnologia – INT**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 32, p. 28-33, set./dez. 1984.

RURAL BUSINESS. **Oferta e demanda de óleo de soja**. Disponível em: <<http://www.ruralbusiness.com.br/tabelas/estatisticas.htm>> Acesso em: 11 mar. 2003.

RYAN III, T. W.; DODGE, L. G.; CALLAHAN, T. J. The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, n. 10, p. 1610-1619, 1984.

SAKA, S. and KUSDIANA, D. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.

SCHUCHARDT, U. ; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199- 210, 1998.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. **Fuels**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 65, n. 11, p. 1781-1785, 1988.

SEIDEL, R. H. **Óleo Vegetal Natural: uma solução para o problema de energia**. Disponível em: <<http://www.aondevamos.com.br/espacoaberto/oleosvegetais.htm>> Acesso em: 2 ago. 2003.

SELMI, B.; THOMAS, D. Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in solvent-free medium. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 75, p. 691-695, 1988.

SERRUYA, H. Óleos Vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA 31; 1991, Recife.

SILVA, O. C. e BOLOGNINI, M. Habitat Brasil – 2001: perspectiva para biocombustíveis no transporte urbano, biodiesel. In: **Encontro Ibero-Americano sobre Geração de Energia a partir de Biomassa**, IEE-USP/CENBIO, out. 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1994.

SMITH, J. M. **Chemical engineering kinetics**. 3 ed. International Student Edition: Mc Graw-Hill Book Company, 1981.

STOURNAS, S., LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of Fatty Acid Derivatives on the Ignition Quality and Cold Flow of Diesel Fuel. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 72, n. 4, p. 436-437, 1995.

STRAYER, R. C., BLAKE, J. A. and CRAIG, W. K. Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, p. 8, 1983.

TECBIO. **Tecnologia em Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br>> Acessos em: 12 dez. 2001 e 2 ago. 2002.

TOLEDO, G. L. e OVALLE, I. I.. **Estatística Básica**. São Paulo: Atlas S.A., 1995.

TORRES, E. A. Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais. In: 3º Encontro de Energia em Meio Rural, Centro de Convenções UNICAMP, Campinas – SP, 6p., 12 a 15 de setembro de 2000.

WEISZ, P. B.; HAAG, W. O.; RODEWELD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. **Science**, v. 206, p. 57-58, 1979.

WERNIMONT, G. T. **Use of statistics to develop and evaluate analytical methods**. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 1985, p. 183.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, R.N. A report on ester interchange. **Oil Soap**, v. 21, p. 145-148, 1944.

WU, W. H.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N.; PHILLIPS, J. G. Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 76, p. 517-521, 1999.

ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. Curitiba: 2001, 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Química Aplicada, Universidade Federal do Paraná.

ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K. R. Laboratory Endurance test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 60, n. 8, p. 1567-1573, 1983.

ZIEJEWSKI, M.; KENTON, K. R. Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, n. 10, p. 1620-1626, 1984.

APÊNDICE 1 – CÁLCULO MASSAS MOLECULARES PARA O ÓLEO DE SOJA DEGOMADO E PARA OS ÉSTERES ETÍLICOS

À princípio foram calculadas as massas moleculares dos ácidos graxos (MM_{AG}) e ésteres etílicos (MM_{EE}) que compõem o óleo de soja degomado. Levou-se em consideração, para o cálculo dessas massas moleculares e a massa molecular do triglicerídeo (MM_{TG}), uma média ponderada da composição dos ácidos graxos do óleo de soja degomado, cujo resultado foi obtido da metanólise deste mesmo óleo (ver Resultados e Discussão, item 4.2, Tabela 4.3).

A Tabela 1.1 demonstra os cálculos referentes às massas moleculares médias:

TABELA 1.1 – CÁLCULOS DAS MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DOS ÁCIDOS GRAXOS, ÉSTERES ETÍLICOS E DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

Nº DE CARBONOS: DUPLAS LIGAÇÕES	ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA	FÓRMULA	MASSA MOLECULAR	METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA	PM * METANÓLISE
16:0	ácido palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	256,43144	11,71	30,02
18:0	ácido esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	284,48552	4,19	11,91
18:1	ácido oléico	$C_{17}H_{33}COOH$	282,46958	22,09	62,39
18:2	ácido linoléico	$C_{17}H_{31}COOH$	280,45364	54,70	153,41
18:3	ácido linolênico	$C_{17}H_{29}COOH$	278,4377	7,32	20,39
MASSA MOLECULAR MÉDIA DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (g/gmol)					278,11
Nº DE CARBONOS: DUPLAS LIGAÇÕES	ÉSTERES ETÍLICOS DO ÓLEO DE SOJA	FÓRMULA	MASSA MOLECULAR	METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA	PM * METANÓLISE
16:0	palmitato de etila	$C_{15}H_{31}COOCH_2CH_3$	284,48552	11,71	33,30
18:0	estearato de etila	$C_{17}H_{35}COOCH_2CH_3$	312,5396	4,19	13,08
18:1	oleato de etila	$C_{17}H_{33}COOCH_2CH_3$	310,52366	22,09	68,59
18:2	linoleato de etila	$C_{17}H_{31}COOCH_2CH_3$	308,50772	54,70	168,75
18:3	linolenato de etila	$C_{17}H_{29}COOCH_2CH_3$	306,49178	7,32	22,44
MASSA MOLECULAR MÉDIA DOS ÉSTERES ETÍLICOS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (g/gmol)					306,16
RETIRA-SE O GRUPAMENTO ETILA DA MASSA MOLECULAR MÉDIA DOS ÉSTERES ETÍLICOS $-C_2H_5$					277,10
MULTIPLICA-SE O RESULTADO ANTERIOR POR 3 E ACRESCENTA-SE $-C_3H_5$ DO TRIALCILGLICEROL					872,37
MASSA MOLECULAR MÉDIA DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (g/gmol)					872,37

APÊNDICE 2 – CÁLCULOS DA PORCENTAGEM MOLAR DO TRIGLICERÍDEO NÃO-REAGIDO E DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DOS ÉSTERES ETÍLICOS

O cálculo da porcentagem molar do reagente óleo de soja degomado que não reagiu ($\%M_{TG}$), foi realizado de acordo com as concentrações molares inicial (CM_{TG0}) e final (CM_{TG}) do triglicerídeo:

$$\%M_{TG} = \frac{CM_{TG}}{CM_{TG0}} * 100$$

A concentração molar do triglicerídeo (CM_{TG}) corresponde a uma média de cada concentração molar encontrada através das curvas de calibração realizadas para cada comprimento de onda dos espectros de absorvância obtidos no ultravioleta (item 4.4.7, Resultados e Discussão).

O cálculo da massa total dos ésteres etílicos (M_{EE}), deveu-se às áreas dos picos dos ésteres etílicos e do padrão interno palmitato de isopropila:

$$M_{EE} = \frac{A_{EE} \cdot M_{Padrão}}{A_{Padrão}}$$

Onde:

M_{EE} corresponde à massa de ésteres etílicos;

A_{EE} corresponde às áreas de ésteres etílicos especificadas no cromatograma;

$M_{Padrão}$ corresponde à massa do padrão palmitato de isopropila previamente estabelecido;

$A_{Padrão}$ corresponde à área do padrão palmitato de isopropila especificada no cromatograma.

Já a concentração molar porcentual dos ésteres etílicos ($\%M_{EE}$) foi efetuada com base nas concentrações molares inicial (CM_{EE0}) e final (CM_{EE}) dos ésteres etílicos:

$$\%M_{EE} = \frac{CM_{EE}}{CM_{EE0}} * 100$$

Não esquecendo que:

$$CM_i = \frac{M_i}{MM_i}$$

CM_i corresponde à concentração molar de um componente i qualquer;

M_i corresponde à massa do componente i ;

MM_i corresponde à massa molecular do componente i .

APÊNDICE 3 – CÁLCULOS DO ESTUDO TERMODINÂMICO

Iniciaram-se os cálculos para o estudo termodinâmico com base em uma estimativa das propriedades críticas encontradas nos grupos moleculares, de acordo com o Método Joback (PRAUSNITZ et al., 1977). Este Método consiste na contribuição de grupos para estimar a entalpia de formação (ΔH_f^0) à 25°C e os coeficientes polinomiais (Δa , Δb , Δc e Δd) para relacionar o calor específico (c_p) com a temperatura (T).

A Tabela 2.1 demonstra a contribuição de grupos, de acordo com o Método Joback, para as propriedades de gás ideal.

TABELA 2.1 – CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO PARA PROPRIEDADES DE GÁS IDEAL (MÉTODO JOBACK)

	Δ Values					
	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	Δa	Δb	Δc	Δd
 J/mol K					
Non-ring increments						
-CH ₃	-76,45	-43,96	1,95E+1	-9,08E-3	1,53E-4	-9,67E-8
>CH ₂	-20,64	8,42	-9,09E-1	9,50E-2	-5,44E-5	1,19E-8
>CH-	29,89	58,36	-2,30E+1	2,04E-1	-2,65E-4	1,20E-7
>C<	82,23	116,02	-6,62E+1	4,27E-1	-6,41E-4	3,01E-7
=CH ₂	-9,63	3,77	2,36E+1	-3,81E-2	1,72E-4	-1,03E-7
=CH-	37,97	48,53	-8,00	1,05E-1	-9,63E-5	3,56E-8
=C<	83,99	92,36	-2,81E+1	2,08E-1	-3,06E-4	1,46E-7
=C=	142,14	136,70	2,74E+1	-5,57E-2	1,01E-4	-5,02E-8
=CH	79,30	77,71	2,45E+1	-2,71E-2	1,11E-4	-6,78E-8
=C-	115,51	109,82	7,87	2,01E-2	-8,33E-6	1,39E-9
Ring increments						
-CH ₂ -	-26,80	-3,68	-6,03	8,54E-2	-8,00E-6	-1,80E-8
>CH-	8,67	40,99	-2,05E+1	1,62E-1	-1,60E-4	6,24E-8
>C<	79,72	87,88	-9,09E+1	5,57E-1	-9,00E-4	4,69E-7
=CH-	2,09	11,30	-2,14	5,74E-2	-1,64E-6	-1,59E-8
=C<	46,43	54,05	-8,25	1,01E-1	-1,42E-4	6,78E-8
Halogen increments						
-F	-251,92	-247,19	2,65E+1	-9,13E-2	1,91E-4	-1,03E-7
-Cl	-71,55	-64,31	3,33E+1	-9,63E-2	1,87E-4	-9,96E-8
-Br	-29,48	-38,06	2,86E+1	-6,49E-2	1,36E-4	-7,45E-8
-I	21,06	5,74	3,21E+1	-6,41E-2	1,26E-4	-6,87E-8
Oxygen increments						
-OH (alcohol)	-208,04	-189,20	2,57E+1	-6,91E-2	1,77E-4	-9,88E-8
-OH (phenol)	-221,65	-197,37	-2,81	1,11E-1	-1,16E-4	4,94E-8
-O- (nonring)	-132,22	-105,00	2,55E+1	-6,32E-2	1,11E-4	-5,48E-8
-O- (ring)	-138,16	-98,22	1,22E+1	-1,26E-2	6,03E-5	-3,86E-8
>C=O (nonring)	-133,22	-120,50	6,45	6,70E-2	-3,57E-5	2,86E-9
>C=O (ring)	-164,50	-126,27	3,04E+1	-8,29E-2	2,36E-4	-1,31E-7
O=CH- (aldehyde)	-162,03	-143,48	3,09E+1	-3,36E-2	1,60E-4	-9,88E-8
-COOH (acid)	-426,72	-387,87	2,41E+1	4,27E-2	8,04E-5	-6,87E-8
-COO- (ester)	-337,92	-301,95	2,45E+1	4,02E-2	4,02E-5	-4,52E-8
=O (except as above)	-247,61	-250,83	6,82	1,96E-2	1,27E-5	-1,78E-8
Nitrogen increments						
-NH ₂	-22,02	14,07	2,69E+1	-4,12E-2	1,64E-4	-9,76E-8
>NH (nonring)	53,47	89,39	-1,21	7,62E-2	-4,86E-5	1,05E-8
>NH (ring)	31,65	75,61	1,18E+1	-2,30E-2	1,07E-4	-6,28E-8
>N- (nonring)	123,34	163,16	-3,11E+1	2,27E-1	-3,20E-4	1,46E-7
-N= (nonring)	23,61	-	-	-	-	-
-N= (ring)	55,52	79,93	8,83	-3,84E-3	4,35E-5	-2,60E-8
=NH	93,70	119,66	5,69	-4,12E-3	1,28E-4	-8,88E-8
-CN	88,43	89,22	3,65E+1	-7,33E-2	1,84E-4	-1,03E-7
-NO ₂	-66,57	-16,83	2,59E+1	-3,74E-3	1,29E-4	-8,88E-8
Sulfur increments						
-SH	-17,33	-22,99	3,53E+1	-7,58E-2	1,85E-4	-1,03E-7
-S- (nonring)	41,87	33,12	1,96E+1	-5,61E-3	4,02E-5	-2,76E-8
-S- (ring)	39,10	27,76	1,67E+1	4,81E-3	2,77E-5	-2,11E-8

FONTE: PRAUSNITZ et al., 1977.

A partir da Tabela 2.1, foram montadas as moléculas dos reagentes e produtos da reação de transesterificação. Levou-se em consideração que o índice *R*

do triglicerídeo corresponde a uma média ponderada da composição dos ácidos graxos do óleo de soja degomado, cujo resultado foi obtido da metanólise deste mesmo óleo (ver Resultados e Discussão, item 4.2, Tabela 4.3).

Nos cálculos de ΔH_f^0 (25°C), Δa , Δb , Δc e Δd , para cada componente da etanólise, utilizaram-se as seguintes equações:

$$\Delta H_f^0 = 68,29 + \sum_j n_j \cdot \Delta_H$$

$$\Delta G_f^0 = 53,88 + \sum_j n_j \cdot \Delta_G$$

$$c_p^0 = \left(\sum_j n_j \cdot \Delta_a - 37,93 \right) + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta_b - 0,210 \right) T + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta_c - 3,9110^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \cdot \Delta_d + 2,0610^{-7} \right) T^3$$

Nos cálculos da entalpia de reação ΔH_r (à 25°C) e dos coeficientes (Δa_r , Δb_r , Δc_r e Δd_r) do calor específico (c_{pr}) para a etanólise do óleo de soja degomado, utilizaram-se as seguintes equações:

$$\Delta H_r = 3 \cdot (\Delta H_f^0)_{EE} + 1 \cdot (\Delta H_f^0)_{GL} - 3 \cdot (\Delta H_f^0)_{EtOH} - 1 \cdot (\Delta H_f^0)_{TG}$$

$$\Delta a_r = 3 \cdot (\Delta a)_{EE} + 1 \cdot (\Delta a)_{GL} - 3 \cdot (\Delta a)_{EtOH} - 1 \cdot (\Delta a)_{TG}$$

$$\Delta b_r = 3 \cdot (\Delta b)_{EE} + 1 \cdot (\Delta b)_{GL} - 3 \cdot (\Delta b)_{EtOH} - 1 \cdot (\Delta b)_{TG}$$

$$\Delta c_r = 3 \cdot (\Delta c)_{EE} + 1 \cdot (\Delta c)_{GL} - 3 \cdot (\Delta c)_{EtOH} - 1 \cdot (\Delta c)_{TG}$$

$$\Delta d_r = 3 \cdot (\Delta d)_{EE} + 1 \cdot (\Delta d)_{GL} - 3 \cdot (\Delta d)_{EtOH} - 1 \cdot (\Delta d)_{TG}$$

A constante de equilíbrio (K) deveu-se ao seguinte cálculo:

$$R \ln K = \Delta \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b_r}{2} (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c_r}{6} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d_r}{12} (T_2^3 - T_1^3) + \left(-\Delta H_{r0} + \Delta a_r T_0 + \frac{\Delta b_r}{2} T_0^2 + \frac{\Delta c_r}{3} T_0^3 + \frac{\Delta d_r}{4} T_0^4 \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Onde:

ΔH_r corresponde à entalpia de reação à 25°C, em kJ/mol;

ΔH_f^0 corresponde à entalpia de formação para cada componente à 25°C, em kJ/mol;

Δa , Δb , Δc e Δd correspondem aos coeficientes do calor específico para cada componente da reação, em J/mol.K;

Δa_r , Δb_r , Δc_r e Δd_r correspondem aos coeficientes do calor específico, em J/mol.K;

K corresponde à constante de equilíbrio da reação;

R corresponde à constante ideal dos gases e apresenta o seguinte valor numérico: 8,31917J/mol.K;

T_0 corresponde à temperatura em que se calculou as entalpias de formação: 298K;

T_1 corresponde a uma temperatura de referência: 273,15K;

T_2 corresponde às várias temperaturas em que foram realizadas as reações, em Kelvin.

APÊNDICE 4 – CÁLCULOS DE REPETITIVIDADE E REPRODUTIVIDADE

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos de características de dispersão das indicações, ou seja, a repetitividade é a capacidade de um equipamento de medição repetir diversas vezes o mesmo resultado em condições idênticas de operação. Já a reprodutividade pode ser expressa quantitativamente em termos da dispersão dos resultados e para que seja obtida, faz-se necessário especificar as condições que foram alteradas.

Para avaliar a dispersão das leituras, utilizou-se a análise por desvio padrão experimental (portaria INMETRO nº 029 de 10 de março de 1995).

Para uma série de n medições de um mesmo mensurando, o desvio padrão s , que caracteriza a dispersão dos resultados, é dado pela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Onde:

x_i corresponde ao resultado da medição de ordem $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

\bar{x} corresponde a média aritmética dos n resultados considerados.

O desvio padrão experimental da média s_m , que corresponde a uma estimativa do desvio padrão da distribuição \bar{x} , foi calculada pela seguinte relação:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

A partir do valor do desvio padrão experimental da média, s_m , calculou-se o intervalo de confiança, i , ao nível de 95% (MENDENHALL, 1985) e a variação em termos percentuais deste intervalo de confiança.

Para amostragens menores que 30, utilizou-se a Distribuição t de Student para o cálculo do intervalo de confiança, i :

$$i = \pm t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde:

$t_{\frac{\alpha}{2}}$ corresponde ao parâmetro estatístico tabelado de acordo com a

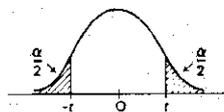
Distribuição t de Student.

Na tabela de Distribuição t de Student (Tabela A), o parâmetro $t_{\frac{\alpha}{2}}$, para cada número de medições n , foi retirado, levando-se em consideração o nível de significância de 95%, $\frac{\alpha}{2} = \frac{(1-0,05)}{2} = 0,025$ e $n - 1$ graus de liberdade (TOLEDO e OVALLE, 1995).

Para o cálculo da variação percentual em torno da média, v , calculou-se:

$$v = i. \frac{100}{\bar{x}}$$

TABELA 4.1 – DISTRIBUIÇÃO t DE STUDENT



α	0,50	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005
1	1,00000	2,4142	6,3138	12,706	25,542	63,657	127,32
2	0,81650	1,6036	2,9200	4,3127	6,2053	9,9248	14,089
3	0,76489	1,4226	2,3534	3,1825	4,1765	5,8409	7,4533
4	0,74070	1,3444	2,1318	2,7764	3,4954	4,6041	5,5976
5	0,72669	1,3009	2,0150	2,5706	3,1634	4,0321	4,7733
6	0,71756	1,2733	1,9432	2,4469	2,9687	3,7074	4,3168
7	0,71114	1,2543	1,8946	2,3646	2,8412	3,4995	4,0293
8	0,70639	1,2403	1,8595	2,3060	2,7515	3,3554	3,8325
9	0,70272	1,2297	1,8331	2,2622	2,6850	3,2498	3,6897
10	0,69981	1,2213	1,8125	2,2281	2,6338	3,1693	3,5814
11	0,69745	1,2145	1,7959	2,2010	2,5931	3,1058	3,4966
12	0,69548	1,2089	1,7823	2,1788	2,5600	3,0545	3,4284
13	0,69384	1,2041	1,7709	2,1604	2,5326	3,0123	3,3725
14	0,692	1,2001	1,7613	2,1448	2,5096	2,9768	3,3257
15	0,69120	1,1967	1,7530	2,1315	2,4899	2,9467	3,2860
16	0,69013	1,1937	1,7459	2,1199	2,4729	2,9208	3,2520
17	0,68919	1,1910	1,7396	2,1098	2,4581	2,8982	3,2225
18	0,68837	1,1887	1,7341	2,1009	2,4450	2,8784	3,1966
19	0,68763	1,1866	1,7291	2,0930	2,4334	2,8609	3,1737
20	0,68696	1,1848	1,7247	2,0860	2,4231	2,8453	3,1534
21	0,68635	1,1831	1,7207	2,0796	2,4138	2,8314	3,1352
22	0,68580	1,1816	1,7171	2,0739	2,4055	2,8188	3,1188
23	0,68531	1,1802	1,7139	2,0687	2,3979	2,8073	3,1040
24	0,68485	1,1789	1,7109	2,0639	2,3910	2,7969	3,0905
25	0,68443	1,1777	1,7081	2,0595	2,3846	2,7874	3,0782
26	0,68405	1,1766	1,7056	2,0555	2,3788	2,7787	3,0669
27	0,68370	1,1757	1,7033	2,0518	2,3734	2,7707	3,0565
28	0,68335	1,1748	1,7011	2,0484	2,3685	2,7633	3,0469
29	0,68304	1,1739	1,6991	2,0452	2,3638	2,7564	3,0380
30	0,68276	1,1731	1,6973	2,0423	2,3596	2,7500	3,0298
40	0,68066	1,1673	1,6839	2,0211	2,3289	2,7045	2,9712
60	0,67862	1,1616	1,6707	2,0003	2,2991	2,6603	2,9146
120	0,67656	1,1559	1,6577	1,9799	2,2699	2,6174	2,8599
∞	0,67449	1,1503	1,6449	1,9600	2,2414	2,5758	2,8070

FONTE: TOLEDO e OVALLE, 1995.