UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EDUARDO JOSE MENDES DE PAIVA

Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a
Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons

Lorena
2010

EDUARDO JOSE MENDES DE PAIVA

Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a
Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por
Ultrassons

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química na Área de
Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Professor Dr. Domingos Sávio Giordani

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
Diretoria de Serviço de Biblioteca
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

Paiva, Eduardo Jose Mendes.

Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons/ Eduardo Jose Mendes Paiva; orientador Domingos Sávio Giordani. — Lorena, 2010.

173p.: il..

Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

1. Transesterificação 2. Biodiesel 3. Catálise Alcalina Homogênea 4. Ultrassom 5. Delineamento Experimental 6. Metodologia da Superfície de Resposta 7. Cinética da Etanolise 8. Óleos Vegetais 9. Etanol 10. Babaçu I.Título. II. Giordani, Domingos Sávio, Orient.

CDU – 662.756

Dedicatória

*Aos Meus pais: Francisco e Lucrecia, por
cada palavra dita, cada ensinamento, por
me possibilitarem a realização deste
sonho, por estarem comigo sempre
acreditando e me apoiando,*

Pela honra de ser o seu filho...

AGRADECIMENTOS

A Deus pela proteção, intuição e inesgotável fonte de forças.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani, meu orientador. Obrigado pela oportunidade em desenvolver este projeto, e por acreditar no meu potencial mesmo diante das dificuldades. Agradeço pela orientação, paciência e acima de tudo pela amizade.

À Querida Prof.^a Dr.^a Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, pela amizade, orientação e valiosos conselhos durante toda a minha graduação e pós-graduação. Obrigado por me incentivar e pelos inúmeros exemplos de conduta ética e superação das adversidades.

À Querida Prof.^a Dr.^a Jayne Carlos de Souza Barboza, pela amizade, pelo incentivo e acima de tudo pela enorme e valiosa colaboração, sem a qual este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Antonio Aarão Serra, pela amizade, conselhos e pelas ótimas discussões sobre a química. Agradeço pela enorme disposição em ajudar e por sua colaboração para a conclusão deste trabalho.

Aos meus queridos pais, que são anjos colocados no meu caminho e os meus maiores exemplos de honestidade, respeito, amizade, amor e dedicação.

À minha Querida Tia Maria, por sempre acreditar em mim, pelo apoio e carinho. Obrigado pelos exemplos de toda uma vida de dedicação e honestidade.

A minha querida e grande família, especialmente às minhas irmãs: Leydiane e Karol pelo carinho, por acreditarem no meu potencial e estarem do meu lado. Obrigado, vocês são anjos que Deus colocou no meu caminho.

À minha segunda mamãe: Valdênia, pelos conselhos, pelo incentivo e por acima de tudo acreditar e me apoiar nesta caminhada.

Aos meus inesquecíveis amigos da graduação: Rafael (BO), Thales, Neto, Jatyr, Rafael (29) e Fernando, obrigado por compartilharem comigo todos estes anos de amizade e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que estiveram do meu lado, apoiando, torcendo e contribuindo para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons.** 2010. 173p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

Neste trabalho foram sintetizados ésteres etílicos do óleo de babaçu através da catálise alcalina em meio homogêneo. O planejamento de experimentos foi utilizado como ferramenta de otimização e também na identificação dos principais fatores que influenciam nas conversões em ésteres etílicos. As reações de transesterificação foram realizadas através de duas metodologias de processo – a tradicional com agitação mecânica e a promovida por ondas ultrassônicas. A espectrometria de ressonância magnética nuclear foi utilizada na quantificação das conversões de todos os experimentos e a análise termogravimétrica foi empregada na determinação da pureza dos ésteres etílicos e do principal subproduto da reação – o glicerol. Matrizes ortogonais de Taguchi foram utilizadas para o desenvolvimento deste estudo. Os fatores independentes avaliados na transesterificação tradicional foram: razão molar etanol/óleo, temperatura, turbulência, razão ponderal catalisador/óleo, tempo e os tipos de catalisadores mais comumente empregados (NaOH e KOH). Os ensaios envolvendo a transesterificação clássica foram realizados sob atmosfera de nitrogênio e também sob atmosfera normal. Com o método sonoquímico foram avaliados os fatores: razão molar, tempo, razão ponderal catalisador/óleo e tipo de catalisador. O delineamento experimental mostrou que o principal fator a influenciar nas conversões em ésteres etílicos com ambos os métodos é a razão molar. Destaca-se ainda na transesterificação alcalina tradicional, a influência das interações entre a temperatura e o tempo, mostrando que melhores conversões são obtidas com temperaturas próximas a ambiente (27 a 30°C). De acordo com o modelo obtido através do delineamento experimental, conversões superiores a 99% são obtidas quando a razão estequiométrica é ajustada em 6:1, utilizando-se 1,0% de KOH, sob agitação mecânica a 400rpm durante 60min. A influência da atmosfera de nitrogênio mostrou-se pouco significativa para a reação e conversões semelhantes foram obtidas com atmosfera normal. A transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas apresentou os melhores resultados em relação ao tempo de reação e de separação entre as fases glicerínica e de ésteres etílicos. O modelo experimental mostrou que conversões superiores a 99% podem ser obtidas em 10 minutos ajustando as variáveis independentes nos seguintes valores: razão estequiométrica em 6:1 com 1,0% de KOH. Em ambos os métodos o catalisador KOH mostrou-se superior ao NaOH, especialmente durante as etapas de purificação. A estratégia de purificação dos ésteres etílicos adotada consistiu na utilização de um solvente (hexano) e lavagens com HCl 0,1 mol.L⁻¹ que foi otimizada para 12,5% de solução em relação ao peso de ésteres obtidos, coletados logo após a separação de fases. O rendimento mássico obtido com o modelo experimental, após procedimentos de lavagens mencionados, foi de 94,59%. O trabalho demonstrou que o processo de obtenção de biodiesel de babaçu apresenta ótimos rendimentos desde que os parâmetros de reação sejam otimizados. A sonoquímica mostrou-se potencialmente promissora para obtenção de elevadas conversões em curtos intervalos de tempo.

Palavras-chave: Transesterificação. Biodiesel. Catálise Alcalina Homogênea. Ultrassom. Delineamento Experimental. Metodologia da Superfície de Resposta. Cinética de Etanolise. Óleos Vegetais. Etanol. Babaçu.

ABSTRACT

PAIVA, E. J. M. **Evaluation of biodiesel production from babassu and ethanol applying traditional alkaline transesterification with mechanical stirring and under ultrasonic technology.** 2010. 173p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

In this work ethyl esters of babassu oil were synthesized by alkaline catalysis in homogeneous medium. The experimental design was used as a tool for optimization of the transesterification reaction and also in identifying key factors influencing the conversion into ethyl esters. The transesterification reactions were performed using two methods of process - the traditional mechanical agitation and agitation promoted by sound waves. The nuclear magnetic resonance spectroscopy was used to quantify the conversion of all reactions of transesterification and thermogravimetric analysis was used to determine the purity of ethyl esters and the main byproduct of the reaction - the glycerol. Taguchi orthogonal arrays were used to develop this study. The independent factors evaluated in the transesterification traditional were: molar ratio ethanol / oil, temperature, stirring speed, weight ratio catalyst / oil, time and the types of most commonly used catalysts (NaOH and KOH). The classical experiments involving the transesterification were performed under nitrogen atmosphere and also under normal atmosphere. With the sonochemical method were evaluated the following factors: molar ratio, time, weight ratio catalyst / oil and type of catalyst. The experiment showed that the main factor influencing the conversion into ethyl esters in both methods is the molar ratio. The best conversion results were obtained with twice the stoichiometric quantity. Also noteworthy in the traditional alkaline transesterification is the influence of interactions between temperature and time, showing that the best conversions are obtained with temperatures close to ambient (30°C) in 60 minutes. According to the model obtained by the experimental design, conversions above 99% are obtained when the stoichiometric ratio is set at 6:1, with 1.0% KOH, under stirring at 400 rpm. The influence of nitrogen atmosphere was less significant for the reaction and similar conversions were obtained with normal atmosphere. Alkaline transesterification assisted by sound waves produced the best results with respect to time of reaction and phase separation of glycerin and ethyl esters. The experimental model showed that conversions above 99% can be obtained in 10 minutes by adjusting the independent variables in the following values: in the stoichiometric ratio 6:1 with 1.0% KOH. In both methods the KOH catalyst was superior to NaOH, influence also noted during the purification steps. Experimentally it was found that the formation of emulsions and gels are more frequent with the use of the sodium hydroxide catalyst. The strategy for purification of ethyl esters adopted was the use of a solvent (hexane) and washing with HCl 0.1 mol.L⁻¹ that was optimized for 12.5% solution by weight of esters obtained, collected just after phase separation. The mass yield obtained with the experimental model, after washing procedures mentioned, was 94.59%. The study showed that the process of obtaining babassu biodiesel has good yields since the reaction parameters are optimized. The sonochemical proved to be potentially promising for achieving high yields in short time, which might be an excellent route for production aiming to meet the high market demands.

Keywords: Transesterification. Biodiesel. Alkaline Homogeneous Catalysis. Ultrasound. Experimental Design. Surface Response Methodology. Kinetics of Ethanolysis. Vegetable Oils. Ethanol. Babassu.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial (MME, 2009).....	26
Figura 2. Matriz energética brasileira (MME, 2009).....	27
Figura 3. Motor de combustão interna: (a) Principais componentes de um motor do ciclo Diesel e (b) seção transversal de um motor de quatro tempos do ciclo Otto.....	29
Figura 4. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3)	31
Figura 5. Transesterificação de um triglicerídeo (R^1 , R^2 e R^3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos).....	39
Figura 6. Equação geral para transesterificação de triglicerídeos	40
Figura 7. Efeito do tempo e temperatura na formação dos ésteres butílicos de soja.	40
Figura 8. Mecanismo da transesterificação ácida dos óleos vegetais	46
Figura 9. Reações paralelas que podem ocorrer durante transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres.....	47
Figura 10. Mecanismo da transesterificação homogênea de óleos vegetais catalisadas por bases.....	48
Figura 11. Efeitos da turbulência e do tempo na conversão de ésteres metílicos à 50°C.	51
Figura 12. Reação de alcoxidação	55
Figura 13. Esquema da produção de biodiesel em processo de batelada	59
Figura 14. Reator de transesterificação contínua.....	60
Figura 15. Reator ultrassônico de transesterificação contínua de óleos vegetais	62
Figura 16. Produção de oleaginosas no Brasil e as principais regiões de cultivo.....	64
Figura 17. Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos.....	75
Figura 18. Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos.....	76
Figura 19. Aproveitamento da glicerina	79
Figura 20. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados no primeiro ensaio	94
Figura 21. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados no segundo ensaio	94
Figura 22. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados com o terceiro ensaio	95

Figura 23. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos	98
Figura 24. Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do $n+1$	99
Figura 25. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos	99
Figura 26. Gráfico de correlação dos dados de conversão em ésteres etílicos obtidos experimentalmente <i>versus</i> determinados por RMN ^1H segundo a Equação 10	103
Figura 27. Espectros de RMN ^1H para: (a) ésteres etílicos purificados; (b) óleo de babaçu purificado	105
Figura 28. Cálculos de conversão utilizando com espectros de RMN ^1H - Mistura contendo 90% de EE em óleo de babaçu	106
Figura 29. Gráfico dos efeitos dos fatores controláveis na média de conversão em ésteres etílicos – transesterificação alcalina tradicional	110
Figura 30. Gráfico dos efeitos dos fatores controláveis na média de conversão em ésteres etílicos diante dos ruídos – transesterificação alcalina tradicional	111
Figura 31. Gráfico de interações dos fatores principais em função da média de conversão em ésteres etílicos – transesterificação alcalina tradicional	112
Figura 32. Gráfico de interações dos fatores principais em presença dos ruídos – transesterificação alcalina tradicional	112
Figura 33. Gráfico dos efeitos dos fatores independentes na média de conversão em ésteres etílicos – via sonólise	126
Figura 34. Gráfico de interações entre os fatores independentes com relação à média de conversão em ésteres etílicos – via sonólise	127
Figura 35. Gráfico dos percentuais de solução de HCl 0,1 M utilizadas na remoção do glicerol livre – Ensaios 1 e 2	136
Figura 36. Gráfico das percentuais de sol. HCl 0,1 M utilizadas no ajuste do pH – Ensaios 1 e 2	137
Figura 37. Percentuais em massa de água destilada utilizada na remoção do glicerol residual durante os ensaios de purificação com ácido acético glacial	140
Figura 38. Percentuais em massa de água destilada utilizada no ajuste de pH durante os ensaios de purificação com ácido acético glacial	141
Figura 39. Curva TGA do glicerol padrão analítico obtido a $10^\circ\text{C min}^{-1}$	143

Figura 40. Curva TGA da glicerina coletada após reação de transesterificação obtida a 10 °C min ⁻¹	143
Figura 41. Curva TGA da glicerina coletada após tratamento com hexano a 10 °C min ⁻¹	144
Figura 42. Curva TGA da fase de ésteres etílicos após reação de transesterificação obtida a 3°C.min ⁻¹	145
Figura 43. Curva TGA da fase de ésteres etílicos após purificação obtida a 3°C.min ⁻¹	145
Figura 44. Espectro de RMN ¹ H da fase contendo os EE após purificação com hexano ..	146
Figura 45. Gráfico das curvas de nível para a conversão em ésteres etílicos em função dos fatores razão etanol/óleo e da temperatura	151
Figura 46. Superfície de resposta para a conversão de ésteres etílicos em função da razão etanol/óleo e da temperatura	152
Figura 47. Dados cinéticos da etanólise catalisada por KOH a 40°C	157
Figura 48. Gráfico de Arrhenius obtido com os dados apresentados na Tabela 47 para determinação da energia de ativação da etanólise de babaçu com KOH.....	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.....	32
Tabela 2. Prováveis causas e potenciais soluções dos problemas apresentados por motores submetidos ao uso direto de óleos vegetais como combustível.....	34
Tabela 3. Dados da composição de óleos pirolisados.....	35
Tabela 4. Propriedades físicas e químicas de diversos biodiesel.....	37
Tabela 5. Média das constantes de reação a 50°C e $N_{Re} = 6200$. Obtidas nos experimentos com transesterificação do óleo de soja com metanol.....	41
Tabela 6. Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético	63
Tabela 7. Vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol como agente acilante para a obtenção do biocombustíveis	66
Tabela 8. Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel B100	69
Tabela 9. Viscosidades cinemáticas (40°C; mm ² /s) de alguns compostos graxos.....	70
Tabela 10. Equipamentos utilizados nos experimentos	83
Tabela 11. Composição química típica do óleo de babaçu.....	84
Tabela 12. Níveis adotados com os fatores independentes das transesterificações alcalinas pelo método tradicional	91
Tabela 13. Níveis adotados com os fatores independentes das transesterificações alcalinas assistidas por ondas ultrassônicas	91
Tabela 14. Arranjo ortogonal $L16^{\dagger}$ – Procedimento experimental adotado com as transesterificações alcalinas tradicionais	92
Tabela 15. Arranjo ortogonal $L8^{\dagger}$ – Procedimento adotado com as transesterificações alcalinas assistidas por ondas ultrassônicas	92
Tabela 16. Composição das misturas de EEB em óleo de babaçu	97
Tabela 17. Caracterização físico-química do óleo de babaçu.....	102
Tabela 18. Composição de misturas binárias (EEB/OB).....	103
Tabela 19. Conversão em EE obtidas com a realização dos experimentos de transesterificação alcalina pelo método tradicional	109
Tabela 20. Conversão em EE obtidas com a realização dos experimentos de transesterificação alcalina sob a influência de ultrassons.....	109
Tabela 21. ANOVA para as médias de conversão em ésteres etílicos	118

Tabela 22. ANOVA para a conversão em função da razão sinal/ruído	119
Tabela 23. ANOVA para a variabilidade do sistema em presença dos ruídos	120
Tabela 24. Tabela de resposta para a razão sinal/ruído.....	121
Tabela 25. Tabela de resposta para a média de conversão em ésteres etílicos	122
Tabela 26. Tabela de resposta para o logaritmo natural do desvio padrão	122
Tabela 27. Melhores condições de ajuste para os níveis dos principais fatores da reação de transesterificação alcalina tradicional	123
Tabela 28. Principais combinações de ajuste propostas para o modelo estatístico elaborado para a transesterificação alcalina tradicional	124
Tabela 29. Resultados previstos com o modelo estatístico	124
Tabela 30. ANOVA dos fatores e interações com relação aos percentuais médios de conversão em ésteres etílicos – via sonólise	130
Tabela 31. ANOVA para a variabilidade do sistema em função dos fatores e interações avaliados – via sonólise.....	130
Tabela 32. Tabela de resposta para a média de CEE – via sonólise	131
Tabela 33. Tabela de resposta para o logaritmo natural do desvio padrão em função da CEE – via sonólise	131
Tabela 34. Resumo das melhores condições de ajuste dos níveis dos respectivos fatores avaliados na transesterificação alcalina na presença de ondas ultrassônicas.....	131
Tabela 35. Principais combinações de ajuste de níveis propostas para o modelo estatístico obtido – via sonólise	132
Tabela 36. Resultados previstos com o modelo estatístico - via sonólise.....	133
Tabela 37. Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina	134
Tabela 38. Quantidades de solução HCl 0,1 M em relação ao peso de EE bruto, empregadas nos ensaios 1 e 2 de purificação para remoção do glicerol livre e ajuste de pH	136
Tabela 39. Resultados obtidos durante a realização dos experimentos de transesterificação clássica	139
Tabela 40. Delineamento experimental utilizado para a otimização da reação de transesterificação alcalina tradicional - Metodologia da Superfície de Resposta (MSR)..	148
Tabela 41. ANOVA da conversão em ésteres etílicos em função da temperatura e razão estequiométrica	149

Tabela 42. Coeficientes de correlação gerados pelo modelo estatístico para CEE – Transesterificação alcalina tradicional.....	150
Tabela 43. Dados experimentais obtidos com os ensaios de confirmação do modelo estatístico MSR – Transesterificação alcalina clássica.....	152
Tabela 44. Massas molares dos ésteres etílicos de babaçu correspondentes aos principais constituintes graxos.....	153
Tabela 45. Rendimentos mássicos obtidos com os experimentos de otimização – Transesterificação alcalina tradicional.....	155
Tabela 46. Rendimentos mássicos obtidos com os ensaios de confirmação do modelo estatístico MSR proposto para transesterificação alcalina tradicional.....	155
Tabela 47. Conversão em EE obtidas com os respectivos ensaios cinéticos da etanólise do óleo de babaçu a 40°C.....	157
Tabela 48. Dependência da temperatura em função das taxas iniciais de conversão em EE obtidas por RMN ¹ H	158

LISTA DE ABREVIACÕES

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível

ANOVA – Análise de variância (Analysis of variance)

AOCS – Sociedade Americana de Óleo e Química (American Oil Chemistry's Society)

ASTM – Padrões Americanos de Teste para Materiais (American Standards Tests for Material)

CBF – Fundo Bio de Carbono (Carbon Bio Fund)

%CEE – Percentual de conversão em ésteres etílicos

CEE – Conversão em ésteres etílicos

CSTR – Reator Tanque de Agitação Contínua (Continuous Stirred Tank Reactor)

DG – Diglicerídeos ou diacilglicerídeos

DTG – 1ª derivada da curva de degradação térmica

EE – Ésteres Etílicos

%EE – Percentual em ésteres etílicos

EEB – Ésteres etílicos de óleo de babaçu

EN – European Normalizations

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (Fatty Acid Methyl Esters)

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance (High Performance Liquid Chromatography)

IC – Índice de Cetanos

% m/m – Percentual mássico de uma substância em relação a outra

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MG – Monoglicerídeos ou monoacilglicerídeos

MME – Ministério das Minas e Energia

MSR – Metodologia da Superfície de Resposta

NC – Número de Cetanos

OB – Óleo de babaçu

PCF – Fundo Protótipo de Carbono (Prototype Carbon Fund)

PFR – Reator de Fluxo Pistonado (Plug Flow Reactor)

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear do Próton de Hidrogênio (o índice 1 refere-se ao número de prótons).

S/N – Relação Sinal-Ruído (Signal to Noise Ratios)

TG – Triacilglicerídeos ou triglicerídeos

TGA – Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. Matriz energética mundial e brasileira.....	26
1.2. Vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira.....	28
1.3. Motores de combustão interna.....	29
1.4. Óleos e Gorduras	31
1.5. Uso direto de óleos vegetais como combustível.....	33
1.5.1 – Microemulsões.....	34
1.5.2 – Pirólise	35
1.5.3 – Transesterificação	36
1.6. Biodiesel	37
1.6.1. Síntese de biodiesel por transesterificação	38
1.6.2. Transesterificação por catálise heterogênea	43
1.6.3. Transesterificação por catálise enzimática	44
1.6.4. Transesterificação por catálise homogênea	45
1.6.4.1. Catálise homogênea em meio ácido.....	45
1.6.4.2. Catálise homogênea em meio alcalino.....	47
1.6.4.3. Fatores que influenciam na transesterificação homogênea em meio alcalino	49
1.6.5. Transesterificação sob influência de ondas ultrassônicas.....	55
1.7. Tipos de processos empregados na transesterificação e operações de purificação	58
1.7.1. Processamento em bateladas.....	58
1.7.2. Processamento contínuo	59
1.7.3. Outros processos	61
1.8. Escolha da matéria-prima	62
1.9. Escolha do álcool.....	65
1.10. Propriedades, Especificações e Qualidade do Combustível	67
1.10.1. Propriedades dependentes da matéria-prima	70
1.10.2. Propriedades dependentes do processo de conversão.....	73
1.11. Metodologias de análise utilizadas na quantificação das conversões em ésteres etílicos.....	74

2. OBJETIVOS.....	81
3. MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1. Reagentes	83
3.2. Equipamentos.....	83
3.3. Análise da matéria-prima	84
3.3.1. Índice de Acidez (I.A.).....	84
3.3.2. Índice de Peróxido (I.P.)	85
3.3.3. Índice de Iodo (I.I.)	86
3.3.4. Índice de Saponificação (I.S.)	87
3.4. Análise do glicerol livre e ligado	87
3.5. Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN ¹ H)	88
3.6. Análises Termogravimétricas	88
3.7. Catálise alcalina homogênea.....	89
3.7.1. Procedimento geral utilizado nas transesterificações – Método clássico	89
3.7.2. Procedimento geral utilizado nas transesterificações – Assistida por ondas ultrassônicas	89
3.7.3. Procedimento geral adotado com os experimentos de cinética das transesterificações alcalinas.....	90
3.7.4. Delineamento experimental	90
3.8. Ensaios de purificação dos ésteres etílicos	93
3.9. Síntese do padrão de ésteres etílicos do óleo de babaçu	95
3.10. Quantificação das conversões em ésteres etílicos por RMN ¹ H	96
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1. Análise da matéria-prima	101
4.2. Análises dos ésteres etílicos.....	102
4.2.1. Curva de calibração.....	102
4.2.2. Metodologia de cálculo adotada com os espectros de RMN ¹ H	104
4.3. Delineamento experimental como ferramenta de otimização.....	106
4.3.1. Transesterificação alcalina tradicional.....	108
4.3.1.1. Efeito dos fatores independentes na média de conversões em EE e na razão sinal/ruído.....	110
4.3.1.2 Avaliação estatística dos resultados.....	117
4.3.1.3 Elaboração do modelo.....	120

4.3.2. Transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas.....	125
4.3.2.1 Efeito dos fatores principais na média de conversão de ésteres etílicos.....	125
4.3.2.2. Análise estatística	129
4.3.2.3. Elaboração do modelo	131
4.3.3. Comparação entre os métodos de transesterificação	133
4.5. Otimização da transesterificação alcalina tradicional.....	147
4.5.1. Avaliação estatística e elaboração do modelo	148
4.5.2. Avaliação do rendimento global da reação.....	153
4.6. Avaliação da cinética de transesterificação	156
5. CONCLUSÕES.....	161
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
REFERÊNCIAS.....	167

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de óleos vegetais, como fonte energética, vem se tornando uma potencial alternativa para a substituição ou mesmo na complementação de uma importante fração dos destilados do petróleo. A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustível é conhecida desde o início dos motores diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado na compressão-ignição: o motor diesel. Naquela época, não havia um combustível específico para abastecimento do motor e ele utilizou óleo de amendoim em seu primeiro teste. O próprio inventor escreveu que o motor poderia ser abastecido com óleos vegetais e que esta possibilidade poderia ajudar no desenvolvimento da agricultura onde seriam utilizados estes motores.

Atualmente, a maior parte da demanda energética mundial é suprida por fontes petroquímicas, de carvão, gás natural, hidroeletricidade e da energia nuclear. Com exceção das duas últimas todas estas fontes são finitas e às atuais taxas de uso serão consumidas brevemente (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Os combustíveis diesel têm um papel essencial na economia industrial e agrícola, havendo uma relação direta entre crescimento econômico e demanda por transporte e, consequentemente, por estes combustíveis. Sob este aspecto, os principais constituintes da matriz energética mundial são os combustíveis fósseis, e uma das razões para o amplo emprego destas fontes não renováveis é o estruturado e consolidado mercado de exploração e distribuição. Energias renováveis como a eólica, solar entre outras fontes, apesar de indubitavelmente constituírem a opção mais adequada do ponto de vista ambiental e sustentável, não são amplamente exploradas, em parte devido à ausência de incentivos governamentais e também pelo difícil acesso a estas tecnologias.

O consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em uma proporção maior que o ritmo de produção. Isso ocorre principalmente devido ao crescimento econômico mundial, em razão das demandas geradas pelo crescimento de economias como as da China, Índia e Estados Unidos (MAIA, 2005). De acordo com estimativas feitas pelo *The Oil and Gas Journal* em 2008, nas atuais taxas de consumo, que são de 85 milhões de barris de óleo por dia e 260 milhões de metros cúbicos de gás por dia, a reserva mundial que em 2004 era de 1,27 trilhões de barris de óleo e 6,10 trilhões de metros cúbicos de gás natural, irá se esgotar em 40 e 64 anos respectivamente. Com os recentes aumentos nos preços do petróleo, as incertezas acerca da disponibilidade desta fonte e os problemas

ambientais causados pela poluição, tornou-se crescente o interesse por alternativas que possam substituir os combustíveis fósseis na matriz energética mundial.

Diante deste contexto, o biodiesel que é um substituto natural do diesel de petróleo e pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos descartados pelo setor alimentício (frituras), tem se tornado uma excelente alternativa para substituição destes combustíveis fósseis na matriz energética mundial. Além disso, o biodiesel oriundo de fontes vegetais naturalmente fixa a energia solar e o carbono através de seus ciclos de produção, o que ajudaria consideravelmente na redução dos níveis de CO₂, além do fato de que estes combustíveis não contêm enxofre em sua composição.

1.1. Matriz energética mundial e brasileira

A matriz energética mundial é composta de fontes não renováveis de carbono fóssil, como: petróleo, carvão e gás natural (Figura 1). A possibilidade de esgotamento e escassez dessas fontes, ainda nesse século, pode se tornar um dos principais problemas a serem superados pelo atual modelo de desenvolvimento sócio-econômico. Além disso, estas fontes são responsáveis pela poluição decorrente da emissão de gases como dióxido de carbono, derivados nitrogenados (NO_x), dióxido de enxofre, entre outros.

Figura 1. Matriz energética mundial (MME, 2009)

No Brasil, há uma variedade de fontes primárias de energias renováveis, como a hidroeletricidade e as advindas da exploração da biomassa. O gráfico da Figura 2 traz a composição percentual da matriz energética brasileira. Juntas, as energias renováveis somam quase 45% do total produzido. Em contraste, na matriz energética mundial este percentual é de apenas 12,7%.

Figura 2. Matriz energética brasileira (MME, 2009)

Desenvolver formas de garantir a energia necessária, sem comprometer aspectos ambientais e, ao mesmo tempo, conseguir suprir as necessidades básicas, segundo critérios racionais e sustentáveis, é parte fundamental do processo de desenvolvimento, no qual a adequação de fontes alternativas de energia é primordial (CARTONI, 2009). Diante disso, o biodiesel figura como a alternativa mais viável e imediata à substituição dos combustíveis fósseis, que ainda são os principais constituintes das fontes primárias de geração de energia.

Acompanhando o movimento mundial e baseado em suas experiências anteriores, Pró-Álcool (1975) e Pró-Óleo (1980), o Brasil dirigiu sua atenção, no final dos anos 90, para projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel. Em julho de 2003, o Ministério das Minas e Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinados ao mercado interno e à exportação. O objetivo deste programa era diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação de diesel e ainda criar emprego e renda no campo (LIMA, 2004).

1.2. Vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira

i) Ambientais

O uso do biodiesel em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente. Um deles relaciona-se às menores emissões de gases poluentes, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos aromáticos de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e CO₂. Essas reduções, embora em menores proporções, persistem mesmo quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias.

A utilização do biodiesel permite o estabelecimento de um ciclo de carbono mais balanceado, isto é, o CO₂ liberado quando o combustível é queimado no motor é absorvido integralmente pela fotossíntese, durante o crescimento das próximas safras de biomassa das quais se produzirão o biodiesel e o álcool (PETERSON; HUSTRULID, 1998).

ii) Econômicas

O País poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de “sequestro de carbono”, através do Fundo Bio de Carbono (CBF), administrados pelo Banco Mundial.

Outra vantagem econômica é a possibilidade de redução das importações de petróleo e diesel refinado. Segundo estatísticas da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 42,5%, no período de 1992 a 2001. Para suprir a demanda crescente, foi necessário aumentar o volume importado do combustível (MEIRELLES, 2003).

Outro aspecto positivo de sua utilização refere-se ao aumento da oferta de espécies oleaginosas, que podem além do biodiesel gerar co-produtos que constituem importantes insumos para a indústria, especialmente a de ração animal, além de funcionarem como fonte de nitrogênio para o solo. Não obstante, a exploração do glicerol, que é um

subproduto da reação de transesterificação, pode vir a constituir um importante fator de redução nos custos de produção do biodiesel.

1.3. Motores de combustão interna

Os motores de combustão interna são máquinas térmicas que transformam a energia química dos combustíveis em energia mecânica. O seu funcionamento está baseado nos princípios da termodinâmica, ou seja, da conservação de energia e da conversão do calor em trabalho mecânico. Controlando-se a expansão dos gases aquecidos após a combustão, pode-se obter pressão, a qual será utilizada para movimentar um conjunto de pistões (STONE, 1992).

A Figura 3(a) é uma representação esquemática e simplificada das partes principais de um motor de combustão interna do ciclo diesel.

(a)

(b)

Figura 3. Motor de combustão interna¹: (a) Principais componentes de um motor do ciclo Diesel e (b) seção transversal de um motor de quatro tempos do ciclo Otto².

A Figura 3(b) apresenta os quatro tempos de uma máquina térmica do tipo Otto. A característica fundamental das máquinas Otto é a de, na admissão (primeiro tempo), aspirar uma mistura gasosa de ar e combustível (gasolina, álcool, gás ou outro combustível).

¹Pelas figuras observa-se que a principal diferença entre os motores de combustão interna do ciclo Diesel e ciclo Otto (gasolina ou explosão) é respectivamente a válvula injetora e a vela de ignição.

² Figuras adaptadas do site <http://howstuffworks.org.br>

Depois que o cilindro está cheio com esta mistura, a válvula de admissão, que estava aberta durante o primeiro tempo, fecha-se. Na sequência, a mistura de ar e combustível sofre a compressão (segundo tempo). A seguir, uma centelha elétrica na vela de ignição dispara a explosão e, conseqüentemente, ocorre a expansão (terceiro tempo) da mistura gasosa. O ciclo é concluído quando a válvula de escape se abre liberando os gases queimados para a atmosfera (quarto tempo).

As máquinas do ciclo Diesel diferem das máquinas do tipo Otto principalmente por admitirem somente ar no primeiro tempo. Logo, no ciclo Diesel não há necessidade de centelha elétrica para produzir a ignição do combustível. O óleo diesel é injetado na câmara de combustão somente ao final da compressão adiabática (segundo tempo), neste momento, a temperatura é suficientemente alta para promover a ignição espontânea da mistura gasosa (STONE, 1992).

Os motores diesel são máquinas térmicas básicas para veículos utilizados em aplicações que demandam elevada potência, neste conjunto estão inclusas as máquinas de grande porte como tratores, caminhões, ônibus e as utilizadas na mineração e na construção civil. Nos países Europeus, toda a frota de veículos pesados, cerca de 60% dos de carga leve, e ainda 20% dos carros de transporte de passageiros são movidos a diesel (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003). No Brasil o transporte de cargas é essencialmente feito por via rodoviária sendo que os motores diesel consomem 35,7% da energia proveniente de fontes fósseis, das quais 75% é consumida no setor rodoviário, 15% no agropecuário e 5% no de geração de energia (CARTONI, 2009).

Mesmo com os problemas relacionados à composição de suas emissões e ao nível de poluentes, os motores diesel apresentam uma durabilidade dez vezes maior do que a de um motor a gasolina (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996). Esta poderia ser a principal razão da utilização destes motores em condições que exigem elevada durabilidade, torque e potência mecânica.

1.4. Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são formados por diversos compostos simples. Quimicamente eles são ésteres. O componente alcoólico é invariavelmente o glicerol e o componente ácido é formado pelos ácidos monocarboxílicos não ramificados (ácidos graxos).

Figura 4. Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3)

O glicerol pode formar mono, di ou tri-ésteres. Tais ésteres são designados como mono, di ou triglicerídeos (MG, DG e TG). Portanto óleos e gorduras são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos cuja composição varia de acordo com a origem da matéria-prima. O ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações contidas em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos à temperatura ambiente são referidos como gorduras com a predominância de ácidos graxos saturados. A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos das principais fontes de óleos vegetais e gordura animal.

Tabela 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
mamona	-	-	0,8 - 1,1	0,7 - 1,0	2 - 3,3	4,1 - 4,7	0,5 - 0,7
coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1 - 2,6	-
milho	-	-	7	3	43	39	-
algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
linhça	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 28
oliva	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4 - 6,3	38 - 53	6 - 12	-
amendoim	-	0,5	6 - 11,4	3 - 6	42,3 - 61	13 - 33,5	-
colza	-	1,5	1 - 4,7	1 - 3,5	13 - 38	9,5 - 22	1 - 10
soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
sebo	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

FONTE: GUNSTONE, 1994

* O primeiro número refere-se à quantidade de átomos de carbono na molécula de ácido graxo, já o número após os dois pontos faz menção à quantidade de duplas ligações na molécula, ou seja, as insaturações.

Óleos vegetais naturais e gorduras animais são extraídos ou prensados para obtenção do óleo bruto ou gordura. Os óleos vegetais usualmente apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis, água e outras impurezas. Até mesmo os óleos refinados e gorduras contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água.

Durante o processo de refino do óleo bruto os fosfolipídeos são removidos facilmente por lavagens com água e os resíduos, dele proveniente, são ricos em lecitina, um importante tensoativo natural utilizado nas indústrias alimentícias. Os tocoferóis são empregados como estabilizantes naturais na indústria alimentícia, conferindo ao óleo bruto maior estabilidade à oxidação, contudo durante as etapas do refinamento estes compostos são removidos e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação (MATTIL et al., 1964).

O teor de ácidos graxos livres e de água tem efeito significativo nos processos de transesterificação alcoólica usando catalisadores alcalinos ou ácidos. Eles também interferem na separação dos ésteres de ácidos graxos e glicerol formado (MA; HANNA, 1999).

1.5. Uso direto de óleos vegetais como combustível

O uso de óleos vegetais como um combustível alternativo renovável que pudesse competir com o petróleo foi proposto no início da década de oitenta (BARTHOLOMEW, 1981). A primeira Conferência Internacional sobre o uso e industrialização de óleos vegetais como combustíveis aconteceu em 1984 nos Estados Unidos. As principais questões abordadas foram o custo do combustível, os efeitos do uso de óleos vegetais no desempenho e durabilidade de motores diesel, especificações e aditivos.

As vantagens dos óleos vegetais como combustíveis diesel são: ocorrência natural em forma líquida, melhor poder calorífico inferior³, disponibilidade e renovabilidade. Entre as desvantagens, as principais são: alta viscosidade, baixa volatilidade e a reatividade das cadeias carbônicas insaturadas (PRYDE, 1983).

No Brasil, já foram desenvolvidas pesquisas com os óleos vegetais de macaúba, pinhão-manso, dendê, mamona, babaçu, entre outras espécies. Os testes mostraram-se satisfatórios para as metas propostas em relação à quilometragem percorrida. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de alguns problemas operacionais, como a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, a diluição parcial do combustível no lubrificante, o comprometimento da durabilidade do motor, e um aumento considerável em seus custos de manutenção (RAMOS et al., 2003).

Os problemas com o uso direto de óleos vegetais como combustíveis aparecem somente após períodos prolongados de funcionamento dos motores. Geralmente o uso direto de óleos vegetais e/ou o uso de misturas destes óleos com diesel não é considerado satisfatório para motores que operam em regime de funcionamento variável, como os do setor de transportes. Dentre os maiores problemas estão a alta viscosidade, a formação de gomas durante a estocagem e a combustão e a diluição do combustível no lubrificante (MA; HANNA, 1999).

A Tabela 2 traz uma síntese das prováveis razões e possíveis soluções para alguns problemas causados pelo uso direto de óleos vegetais como combustíveis. Várias alternativas têm sido estudadas para superar os problemas causados pela viscosidade

³O Poder Calorífico Inferior (PCI) mede diretamente a quantidade de energia liberada na queima dos combustíveis ou compostos ao passo que o Poder Calorífico Superior (PCS) é a soma da energia necessária para a vaporização do combustível mais o PCI.

excessiva e para melhorar as qualidades de ignição destes combustíveis. Entre elas estão a microemulsão, o craqueamento térmico e a transesterificação.

Tabela 2. Prováveis causas e potenciais soluções dos problemas apresentados por motores submetidos ao uso direto de óleos vegetais como combustível

Problema	Causa	Potenciais Soluções
A curto prazo		
1. Ausência de partida em temperaturas baixas	Alta viscosidade, baixo número de cetanos, e baixo ponto de ignição dos óleos vegetais	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção, transesterificação .
2. Entupimento de filtros, linhas e injetores	Gomas naturais (fosfatídeos) de óleos vegetais, cinzas	Refinamento dos óleos, filtragem para 4-microns.
3. Trepidação do motor	Número de cetanos muito baixo, tempo de injeção impróprio	Ajuste da injeção, uso de motores de alta compressão, pré-aquecimento antes da injeção, transesterificação .
Longo prazo		
4. "Carbonificação" de injetores em pistões e na cabeça do motor	Alta viscosidade de óleos vegetais, combustão incompleta. Combustão incompleta durante operação parcial de carga.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção, alternar para diesel durante o regime parcial de carga, transesterificação .
5. Depósito de carbono em pistões e na cabeça do motor	Alta viscosidade de óleos vegetais, combustão incompleta. Combustão incompleta durante operação parcial de carga.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção, alternar para diesel durante o regime parcial de carga, transesterificação .
6. Desgaste excessivo do motor	Alta viscosidade de óleos vegetais, combustão incompleta. Possível ocorrência de ácidos graxos livres. Diluição do combustível no lubrificante.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção, alternar para diesel durante o regime parcial de carga, transesterificação , Aditivos.
7. Falha na lubrificação do motor devido a polimerização	Aglomeração de moléculas polinsaturadas em razão do vazamento da mistura ar-combustível na camisa do motor.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção, alternar para diesel durante o regime parcial de carga, transesterificação , Aditivos.

FONTE: MA; HANNA, 1999

1.5.1 – Microemulsões

Para solucionar o problema da elevada viscosidade dos óleos vegetais estudos com microemulsões preparadas com solventes como o metanol, o etanol e 1-butanol foram propostos. As microemulsões são definidas como uma dispersão coloidal em equilíbrio, oticamente isotrópicas e com dimensões na faixa de 1-150 nm, originadas espontaneamente de dois líquidos geralmente imiscíveis com a adição de um surfactante (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987; MA; HANNA, 1999).

As microemulsões foram capazes de melhorar as características de atomização⁴ do óleo vegetal como combustível. No entanto, testes de longa duração, para avaliar o desempenho de motores, mostraram que são frequentes problemas como a formação de depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento na viscosidade do lubrificante (MA; HANNA, 1999).

1.5.2 – Pirólise

O craqueamento térmico, ou pirólise, é definido como a conversão de uma substância em outra por meio do calor ou pelo calor assistido de algum tipo de catalisador, na ausência de oxigênio ou ar atmosférico (SONNTAG, 1979). A primeira pirólise de óleos vegetais foi conduzida com o intuito de sintetizar petróleo destes óleos naturais. A Tabela 3 traz informações sobre a pirólise de óleos e mostra que a composição dos produtos gerados por este processo é semelhante aos derivados do petróleo. No entanto algumas desvantagens inviabilizam seu emprego na produção de combustíveis vegetais, entre elas estão: (i) o elevado custo envolvido na compra e manutenção dos equipamentos, (ii) os benefícios ambientais advindos da utilização de um combustível oxigenado são perdidos em razão do processo, (iii) muitas vezes é produzido mais gasolina do que combustível diesel, (iv) o processo apresenta rendimentos modestos (MA; HANNA, 1999). Este processo também apresenta níveis elevados de cinzas, resíduos de carbono e o ponto de ignição não adequado (MACEDO; MACEDO, 2004).

Tabela 3. Dados da composição de óleos pirolisados

	Percentual em peso %			
	Cártamo		Soja	
	Nitrogênio	Ar	Nitrogênio	Ar
Alcanos	37,5	40,9	31,1	29,9
Aquenos	22,2	22	28,3	24,9
Alcadienos	8,1	13	9,4	10,9
Aromáticos	2,3	2,2	2,3	1,9
Não identificados	9,7	10,1	5,5	5,1
Insaturados				
Ácidos Carboxílicos	11,5	16,1	12,2	9,6
Não identificados	8,7	12,7	10,9	12,6

FONTE: SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1984.

⁴ Pulverização da mistura ar e combustível que antecede a compressão e ignição nos motores.

1.5.3 – Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, também denominada alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxido de sódio e de potássio e base de Lewis), ácidos minerais, resinas de troca iônica, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Este processo tem sido amplamente usado para reduzir a viscosidade de óleos vegetais, melhorando as propriedades físicas e químicas destes combustíveis renováveis de forma que eles possam ser utilizados diretamente em motores diesel e sem o inconveniente dos problemas causados pelo uso direto de óleos vegetais refinados. As propriedades de alguns tipos de biodiesel e do diesel do petróleo estão listadas na Tabela 4, mostrando que as características do biodiesel produzido através da transesterificação são muito semelhantes às dos combustíveis diesel de origem fóssil, ficando evidente que este método produz derivados de óleos vegetais com características aceitáveis para a substituição do combustível diesel. Também é importante destacar que o uso deste processo na conversão de óleos vegetais tem como subproduto o glicerol, que pode ser separado por sedimentação ou por centrifugação, este produto após purificação tem importantes aplicações nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos.

Tabela 4. Propriedades físicas e químicas de diversos biodiesel

Óleo vegetal metil éster	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Número de cetano	Poder calorífico inferior (MJ/L)	Ponto de névoa (°C)	Ponto de flash (°C)	Densidade (g/L)	Sulfur. (%m/m)
Amendoim ¹	4,9 (37,8°C)	54	33,6	5	176	0,883	-
Soja ²	4,0 (40°C)	45,7 - 56	32,7	-	178	0,880	-
Babaçu ¹	3,6 (37,8°C)	63	31,8	4	127	0,879	-
Palma ¹	5,7 (37,8°C)	62	33,5	13	164	0,88	-
Girassol ¹	4,6 (37,8°C)	49	33,5	1	183	0,86	-
Gordura vegetal ¹	-	-	-	12	96	-	-
Colza ²	4,2 (40°C)	51 - 59,7	32,8	-	-	0,882	0,002
Óleo de milho usado ³	9,48 (30°C)	63,9	42,3	-	166	0,884	0,0013
Óleo diesel ²	6,23 (30°C)	51	35,5	-	-	0,830-0,840 (15°C)	0,05
gasolina ³	2,8 (30°C)	58	58	-	59	0,833	-

FONTE: ¹CLARK et al., ²SMITH, 1949; ³SPRULES; PRICE, 1950.

1.6. Biodiesel

O biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta (geralmente etanol ou metanol), em presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; RAMOS et al., 2003). Embora esta definição tenha sido amplamente aceita desde a publicação dos primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores também preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, incluindo: (i) óleos vegetais refinados (puros ou em misturas), (ii) bioóleos produzidos pela pirólise, e (iii) microemulsões (MA; HANNA, 1999; RAMOS et al., 2003).

A definição adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel é: “um combustível obtido de misturas, em diferentes proporções, de diesel de origem fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais”. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel (PARENTE, 2003). As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, em que X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Como exemplo, o B5 que é uma

mistura que vem sendo utilizada no setor público de transporte nacional, é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 5%.

Para os efeitos desta dissertação, o termo biodiesel será empregado para designar o produto da transesterificação de óleos vegetais de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução número 7 de 19/03/2008 da ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis), que estabelece as especificações para o biodiesel puro (B100) e as metodologias para sua caracterização.

1.6.1. Síntese de biodiesel por transesterificação

Transesterificação ou alcoólise é a quebra de uma ligação éster e substituição do radical por outro álcool (e.g. metanol ou etanol) em um processo similar à hidrólise (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). A reação de transesterificação está representada pela equação geral da Figura 5. É comum a utilização de algum tipo de catalisador para aumentar a velocidade da reação e os rendimentos em ésteres (e.g. catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos). Esta reação é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry Louis Le Chatelier (1850-1936) e, em razão da sua reversibilidade, um excesso de álcool é utilizado para mudar o equilíbrio para a formação de produtos. Entre os álcoois, os mais utilizados são o metanol e o etanol. Fora do Brasil, o metanol é preferido em razão dos baixos custos de obtenção e das suas características físicas e químicas (polaridade e a menor cadeia carbônica entre os álcoois). Do ponto de vista estequiométrico, a reação se processaria na razão de 3 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerídeos. No entanto, altas conversões somente são alcançadas com o emprego de razões molares que podem variar de 2 até 10 vezes a razão estequiométrica, esta variação depende do tipo de catalisador empregado e das condições reacionais empregadas (e.g. temperatura, agitação). Em processos de síntese com catalisadores alcalinos a razão molar 6:1 álcool / triglicerídeos é comumente utilizada.

Figura 5. Transesterificação de um triglicerídeo (R^1 , R^2 e R^3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos)

Um dos primeiros estudos sobre a cinética da reação de transesterificação foi realizado por Freedman, Butterfield e Pryde (1986). Neste estudo, os autores investigaram a reação de alcoólise do óleo de soja com metanol e butanol, utilizando-se catalisadores básicos (NaOH e NaOCH_3) e ácido sulfúrico, bem como a determinar os efeitos que o tipo de álcool (metanol ou butanol) e sua concentração molar, em relação ao óleo de soja, exercem sobre a conversão nos respectivos ésteres. Importantes correlações entre temperatura, tipo e quantidade de catalisador foram obtidas. As constantes cinéticas de reação foram validadas com auxílio de programas computadorizados fazendo a correlação dos dados obtidos com as curvas teóricas previamente estabelecidas.

Ainda neste trabalho, foi proposto que a conversão de triacilglicerídeos em glicerol aconteceria por meio de reações consecutivas e reversíveis, conforme ilustra a Figura 6. Os resultados mostraram que para catálise ácida, o modelo proposto ajustou-se perfeitamente aos dados, com reações diretas de pseudoprimeira ordem e reações reversas de segunda ordem. Por outro lado, nos estudos com catalisadores básicos, o modelo proposto não foi totalmente satisfatório para explicar os resultados encontrados com o uso do metanol. O modelo de reações de segunda ordem não foi suficiente para explicar o súbito aumento na concentração de ésteres metílicos, sem os respectivos acréscimos e decréscimos nas concentrações de mono- (MG) e diglicerídeos (DG). Para explicar o fenômeno, os autores propuseram um mecanismo de segunda ordem alternando para quarta ordem durante o curso da reação. Outras importantes constatações feitas pelos autores foram: (i) as taxas de reações⁵ aumentam com o incremento de temperatura; (ii) as curvas características das

⁵ O termo taxa de reação refere-se à velocidade de conversão dos reagentes em produtos. Matematicamente, mede velocidade de formação dos produtos quando $\Delta t \rightarrow 0$.

conversões em relação ao tempo e a temperatura apresentaram um formato sigmoidal, ou seja, iniciam a baixas taxas de conversão nos primeiros instantes, sofrem um súbito aumento em estreito intervalo de tempo e finalmente atingem um patamar de equilíbrio (Figura 7); (iii) a utilização de álcoois de cadeia curta favorece altas conversões; (iv) as taxas de conversões dos reagentes em produtos estão relacionadas ao tipo de catalisador, ou seja, com catalisadores alcalinos a reação é notavelmente mais rápida.

Figura 6. Equação geral para transesterificação de triglicerídeos

Figura 7. Efeito do tempo e temperatura na formação dos ésteres butílicos de soja nas seguintes condições: (30:1), 1% H₂SO₄, 77-117°C. Onde: ● 107°C; ▲ 97°C; ■ 87°C; x 117°C; + 77°C (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

Noureddini e Zhu (1997) realizaram novos estudos com a metanólise do óleo de soja, empregando hidróxido de sódio como catalisador. O foco deste trabalho foi a avaliação da influência da turbulência mecânica sobre a conversão dos reagentes em produtos. Fixando-se alguns dos parâmetros reacionais, como a razão molar álcool/óleo,

temperatura e quantidade de catalisador, e promovendo a variação das intensidades de agitação, os autores puderam comprovar que este fator exerce uma influência significativa nos primeiros estágios da transesterificação. Uma vez que no início da reação, o sistema é bifásico (metanol-óleo), sendo pobre a difusão entre reagentes, baixas conversões são esperadas. Desta forma, incrementos na intensidade de agitação resultam em maiores conversões e na redução do intervalo de tempo gasto com a difusão entre fases. Nos ensaios realizados com temperatura, notaram que com seu aumento ocorre uma redução do tempo gasto com a difusão entre reagentes, este fato foi explicado como sendo uma consequência do aumento do número de colisões efetivas entre as moléculas, em parte devido à maior solubilidade dos reagentes nestas temperaturas. Segundo estes autores, altas temperaturas favorecem as reações com maiores energias de ativação, especialmente quando o sistema é composto por reações múltiplas. Desta forma, as duas primeiras reações diretas ($TG \leftrightarrow DG$ e $DG \leftrightarrow MG$) são favorecidas pelo aumento da temperatura, ao passo que, com a terceira reação ($MG \leftrightarrow GL$) ocorre o inverso. De um modo geral, temperaturas mais elevadas influenciaram a conversão no sentido da formação dos produtos (glicerol e ésteres metílicos). A Tabela 5 apresenta as constantes de reações diretas e reversas de acordo as Equações 1 e 2, que representam o mecanismo que melhor se adequou à cinética de transesterificação do óleo de soja com metanol.

Tabela 5. Média das constantes de reação a 50°C e $N_{Re}^6 = 6200$. Obtidas nos experimentos com transesterificação do óleo de soja com metanol

Constante reacional	Sem mecanismo de troca (2ª para 4ª ordem)	Com alternância de mecanismo (2ª para 4ª ordem)
k1	0,050	0,049
k2	0,110	0,102
k3	0,215	0,218
k4	1,228	1,280
k5	0,242	0,239
k6	0,007	0,008
k7	-	0,002
k8	-	-

FONTE: NOUREDDINI; ZHU, 1997

⁶ N_{Re} representa o número de Reynolds ao qual o sistema foi submetido. Através do número de Reynolds é possível avaliar o tipo escoamento ao qual o sistema está submetido. Admite-se que escoamentos turbulentos ocorrem acima de $N_{Re} = 4000$.

Outras importantes constatações feitas por Nouredini e Zhu (1997) foram: (i) a forma sigmoidal proposta para as curvas de concentração dos ésteres metílicos e glicerol foi confirmada; (ii) a inibição devido à formação do glicerol, mesmo nos estágios finais da reação, não foi um fator de relevância; (iii) o mecanismo de troca ou alternância de reações de segunda para quarta ordem, proposto por Freedman, Butterfield e Pryde (1986), mostrou-se desnecessário, uma vez que este fenômeno foi explicado à luz da transferência de massa e dos efeitos da turbulência nos estágios iniciais, esta constatação torna-se evidente diante dos dados apresentados na Tabela 5.

O mecanismo, em etapas, sugerido para a cinética de transesterificação do óleo de soja com metanol é apresentado na Equação 1, nesta equação k_{1-8} representam as constantes de velocidade da reação. Ao passo que, a Equação 2 apresenta a forma geral das equações diferenciais envolvidas na alcoólise.

Equações Gerais:

Equação global da conversão:

Equações diferenciais:

$$\begin{aligned}
 d \frac{[TG]}{dt} &= -k_1[TG][A] + k_2[DG][A] - k_7[TG]^3[A] + k_8[A][GL]^3 \\
 d \frac{[DG]}{dt} &= -k_1[TG][A] + k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[E][MG] \\
 d \frac{[MG]}{dt} &= k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[E][GL] \\
 d \frac{[E]}{dt} &= k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[E][MG] \\
 &\quad + k_5[MG][A] - k_6[GL][E] + k_7[TG]^3[A] - k_8[GL]^3[E] \\
 d \frac{[A]}{dt} &= -\frac{d[E]}{dt}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 2}$$

Em que: A = álcool; E = éster metílico; MG = monoglicerídeos; DG = diglicerídeos; TG = Triglicerídeos; k = constante de velocidade das reações.

1.6.2. Transesterificação por catálise heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e consequentemente, reduz o custo do processo de produção (CHOUDARY, 2000).

Schuchardt, Vargas e Gelbard (1996), pesquisaram uma família de bases não-iónicas, as guanidinas, inicialmente utilizadas em catálise homogênea e que, posteriormente foram heterogeneizadas em polímeros e reutilizadas em reatores químicos. Neste estudo, os autores relatam que a perda da atividade catalítica ocorre em um curto período de tempo. A protonação irreversível deste catalisador e/ou sua lixiviação, além do arraste do suporte polimérico durante o processo, são as razões mais prováveis da sua perda de atividade.

Esta rota tecnológica apresenta vantagens com relação à rota homogênea, principalmente com as etapas de purificação dos ésteres. No entanto, problemas como os relatados por Schuchardt, Vargas e Gelbard (1996), são comuns quando se emprega este tipo de catálise, e muitas vezes isto pode tornar inviável a sua utilização do ponto de vista econômico.

1.6.3. Transesterificação por catálise enzimática

Em processos enzimáticos, são amplamente utilizadas as lipases, que são enzimas cuja função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com a posterior liberação de ácidos graxos livres, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol. As lipases são facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis e frequentemente tolerantes a solventes orgânicos, regiosseletivas e/ou enantiosseletivas. Devido a essas características, esses biocatalizadores são ferramentas valiosas em síntese orgânica e há muitas pesquisas sobre a produção de biodiesel catalisado por lipases (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Comparando-se os processos de produção de biodiesel por catálise enzimática e química, o processo biocatalítico apresenta algumas vantagens: a reação ocorre em temperaturas mais brandas (30-40°C), não requer purificação dos ésteres e o glicerol formado é facilmente recuperado (MACEDO; MACEDO, 2004). Particularmente, os ácidos graxos presentes em gorduras animais e óleos usados são totalmente convertidos em ésteres etílicos, por este processo (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Como desvantagens, as enzimas apresentam importantes limitações tecnológicas como o custo e a disponibilidade no mercado (CARTONI, 2009). Em comparação aos processos catalisados por bases a catálise enzimática apresenta rendimentos e tempos de conversão muito elevados, geralmente em torno de 48 a 72 horas (ISO et al., 2001; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Recentes estudos nesta área têm concentrado esforços na melhoria das condições reacionais, tais como pH, temperatura, solvente e tipo de microorganismo gerador da enzima com o intuito de estabelecer condições favoráveis para a aplicação em escala industrial (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

1.6.4. Transesterificação por catálise homogênea

A catálise homogênea tem sido o processo de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis mais utilizado e difundido, em parte pela disponibilidade de insumos, tecnologia relativamente simples, e também pelos rendimentos elevados, muitas vezes obtidos em curtos períodos de tempo. A catálise homogênea pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico.

1.6.4.1. Catálise homogênea em meio ácido

Ácidos de Brønsted-Lowry são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais se incluem HCl, H₂SO₄ e ácidos sulfônicos (VICENTE et al., 2004). Estes catalisadores fornecem altos rendimentos em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas superiores a 100°C, elevadas razões molares de álcool em relação à quantidade de óleo e normalmente mais de 3 horas para obtenção de altas conversões. Freedman, Butterfield e Pryde (1986), demonstraram que a metanólise do óleo de soja na presença de 1% de H₂SO₄ e razão molar álcool/óleo de 30:1 a 65°C, levou 50h para converter 99% do óleo, enquanto que a butanólise (a 117°C) e a etanólise (a 78°C), nas mesmas condições, duraram 3 e 18h respectivamente. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 8.

O primeiro passo é a ativação da carbonila, o que a torna suscetível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intramolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

Figura 8. Mecanismo da transesterificação ácida dos óleos vegetais (STREITWIESER; HEATHCOCK; KOSOWER, 1992)

Ácido carboxílico em presença de água no meio reacional pode ser formado durante a reação, isto sugere que a reação deve ser conduzida na ausência de água evitando a competitiva formação de ácidos carboxílicos o que pode vir a reduzir o rendimento em ésteres (SCHUCHARDT; VARGAS; GELBARD, 1996). Esta reação constitui uma das reações paralelas que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais (Figura 9, reação 1).

Figura 9. Reações paralelas que podem ocorrer durante transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres

Além do elevado tempo de conversão e razões molares de álcool empregadas neste processo, outra desvantagem é a possível corrosão causada por ácidos residuais às partes metálicas dos motores que farão uso do combustível. Estes ácidos devem ser completamente eliminados o que torna estas etapas de purificação dispendiosas (MA; HANNA, 1999), além disso, o emprego de razões molares elevadas de álcool leva a dificuldades na purificação dos ésteres, elevando os custos para recuperação do álcool (FILLIÈRES; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 1995).

1.6.4.2. Catálise homogênea em meio alcalino

A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante na conversão de óleos vegetais em biocombustíveis. Pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido a sua maior rapidez, conversão de triglicerídeos em biodiesel e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (MA; HANNA, 1999; ZAGONEL; RAMOS, 2001; RAMOS et al., 2003).

O mecanismo proposto para a transesterificação alcalina está ilustrado na Figura 10. Ainda que represente a rota tecnológica mais viável e imediata, essa transesterificação apresenta o inconveniente de gerar sabões durante a reação, seja pela neutralização dos

ácidos graxos, seja pela saponificação dos glicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos formados (Figura 9, reação 2 e 3). Qualquer uma destas reações paralelas leva ao consumo do catalisador alcalino e conseqüentemente à redução dos rendimentos em ésteres monoalquílicos, dificultando as etapas de purificação devido à formação de emulsões.

A primeira etapa é a reação de uma base com álcool, produzindo um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico, a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é regenerado e reage novamente com outra molécula de álcool, completando o ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura contendo ésteres e glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; GUTHRIE, 1991).

Figura 10. Mecanismo da transesterificação homogênea de óleos vegetais catalisadas por bases (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; GUTHRIE, 1991)

A despeito dos possíveis problemas que podem advir da utilização desta rota sintética, a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos é uma reação relativamente simples que ocorre à pressão atmosférica e em temperaturas amenas (25 a 80°C aproximadamente). Alguns parâmetros como: tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo, temperatura, turbulência e pureza dos reagentes influenciam tanto no curso da reação quanto no processo de separação entre glicerol e os ésteres monoalquílicos formados. Contudo, podem ser feitos ajustes no processo para que a separação de fases aconteça espontaneamente, sendo que a eficiência do processo de decantação (fração glicerínica) pode ser acelerada com o uso de centrífugas contínuas, auxiliadas ou não pela adição de compostos tensoativos (RAMOS et al., 2003).

A seguir os principais parâmetros serão discutidos em função dos catalisadores mais utilizados comercialmente.

1.6.4.3. Fatores que influenciam na transesterificação homogênea em meio alcalino

i) Influência do teor de água e ácidos graxos livres

Estes são alguns dos fatores que podem determinar se esta rota sintética é viável ou não para a transesterificação de uma determinada gordura ou óleo vegetal. Para transesterificação em meio alcalino, os triglicerídeos e o álcool devem ser substancialmente anidros, pois a água leva a reações paralelas de saponificação. A formação de sabões consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, como também aumenta a viscosidade e induz a formação de gel, o que torna extremamente difícil as etapas de purificação (WRIGHT et al., 1944).

Feuge e Grose (1949) relataram a importância dos óleos e gorduras utilizados na transesterificação serem substancialmente anidros e com teores de ácidos graxos livres inferiores a 0,5%. Freedman, Pryde e Mounts (1984) relataram que o rendimento em ésteres é significativamente menor se os reagentes não atenderem a estas especificações.

Em estudos com a transesterificação de gordura bovina, Ma, Clements e Hanna (1998) constataram que o teor de água é a variável mais crítica do processo e sugerem que tanto os teores de água quanto os teores de ácidos graxos livres (índice de acidez) devem ser mantidos em 0,06% e 0,5%, respectivamente.

Fillière, Benjelloun-Mlayah e Delmas (1995), em estudos com a etanólise de oleaginosas da família mostarda, demonstraram que os efeitos são dramáticos quando se utilizou etanol não anidro (95%). Nas mesmas condições de reação, a conversão em ésteres etílicos não alcançou mais do que 30% em contraste com os 94-95% obtidos com o uso de etanol anidro.

Do exposto, fica evidente que a catálise homogênea em meio alcalino possui limitações quanto ao emprego da matéria-prima. Óleos vegetais usados e gorduras animais contendo elevados índices de ácidos graxos livres devem ser previamente tratados ou neste caso, a catálise homogênea em meio ácido seria a opção mais adequada.

ii) Influência da razão molar

Devido ao equilíbrio dinâmico existente nesta reação, entre reagentes e produtos, é esperado que o excesso de álcool aumente a conversão em ésteres, deslocando o equilíbrio da reação para a formação de produtos. Freedman, Butterfield e Pryde (1986) apontaram a razão molar como uma das variáveis mais importantes para o rendimento de ésteres monoalquílicos, sendo que esta razão molar está associada ao tipo de catalisador. A razão molar de álcool não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003). Contudo, uma quantidade excessiva de álcool deve ser evitada, pois dificulta a separação do glicerol.

Feuge e Grose (1949), em estudos com etanólise do óleo de amendoim, concluíram que a quantidade de glicerina produzida foi substancialmente maior quando se utilizou uma razão molar etanol/óleo de 6:1 ao invés de 3:1. Embora a quantidade de glicerina formada não possa ser utilizada como indicador direto da conversão, essa quantidade está qualitativamente ligada à condução de uma boa conversão em ésteres monoalquílicos.

Fillière, Benjelloun-Mlayah e Delmas (1995) examinaram cinco razões molares de 3:1 a 12:1 etanol/óleo, os melhores resultados foram obtidos com razão 6:1, além de relatarem que o excesso de álcool pode favorecer a formação de di-glicerídeos e monoglicerídeos. Os autores evidenciaram que o glicerol presente na fase dos ésteres recombina-se com estes para formar monoglicerídeos, pois sua concentração aumenta suavemente durante o curso da reação.

Na literatura são reportadas varias razões molares álcool/óleo vegetal e as mais citadas variam de 6:1 até 30:1 (MA; HANNA, 1999). No caso do etanol, as razões de 6:1 a 12:1 apresentam resultados satisfatórios (KUCEK, 2004).

iii) Efeito da temperatura, turbulência⁷ e do tempo

Os trabalhos de Nouredдини e Zhu (1997) sobre a influência dos efeitos da turbulência e temperatura na conversão de ésteres metílicos de soja mostra que existe uma interação significativa entre estes fatores. As curvas de formato obtidas através dos dados de concentrações dos ésteres em função do tempo, da temperatura e da intensidade de turbulência mostram que, tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da turbulência promovem maiores conversões em menores intervalos de tempo (Figura 11).

Figura 11. Efeitos da turbulência e do tempo na conversão de ésteres metílicos à 50°C.

(■) $N_{Re}=3100$, (▲) $N_{Re}=6200$, (□) $N_{Re}=12400$; (Δ) $N_{Re}=18600$
(NOUREDDINI; ZHU, 1997)

⁷ O termo turbulência descreve melhor fisicamente o fenômeno envolvido com o alongamento e posterior contato das partículas fluidas, aumentando a área de contato entre os reagentes e, conseqüentemente, as taxas de reação. Desta forma, este termo será utilizado com frequência, ao invés de agitação, para descrever o efeito causado pela rotação do motor responsável pela agitação do sistema.

Existe um consenso entre diversos autores (MA; HANNA, 1999; NOUREDDINI; ZHU, 1997; FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1984) que a temperatura claramente influencia as taxas de conversão e o rendimento em ésteres. Elevadas temperaturas permitem rendimentos superiores em menores tempos, contudo alguns parâmetros físicos e químicos dos reagentes devem ser levados em consideração. Fillière, Benjelloun-Mlayah e Delmas (1995), estudaram a influência da temperatura na conversão dos ésteres etílicos, que variaram de 2,5 a 100°C, e concluíram que temperaturas acima do ponto de ebulição do álcool não promovem aumentos significativos na conversão, que ficou limitada a 10% em comparação às temperaturas inferiores.

Este fato implica a necessidade da utilização de um eficiente sistema de condensação e refluxo do álcool para o meio reacional. Desta forma, a viabilidade econômica comparada aos rendimentos deve ser, no mínimo, avaliada. Em temperaturas muito baixas, a solubilidade do álcool e o estado de agregação física do óleo podem ser comprometidos o que aumentaria demasiadamente o tempo de conversão. Os relatos sugerem que a temperatura é um parâmetro que deve estar relacionado a um ponto ótimo de operação e que irá depender das condições e do tipo de matéria-prima empregados no processo.

A agitação mecânica é geralmente empregada na produção de biodiesel para promover o contato entre óleo e álcool. Vários tipos de reatores têm sido estudados com a finalidade de melhorar o rendimento em ésteres ou mesmo diminuir o tempo reacional, tais como reatores com dois agitadores paralelos e um impelidor central de alta mistura (NOUREDDINI; HARVEY; MEDIKONDURU, 1998) ou reatores de fluxo oscilatório (HARVEY; MACKLEY; SELIGER, 2003). Nouredini e Zhu (1997) demonstraram que o efeito da turbulência é significativo nos primeiros instantes da reação de transesterificação, dominado pela transferência de massa. À medida que uma única fase vai sendo formada, a turbulência torna-se insignificante e a conversão em ésteres passa a ser primariamente influenciada pela temperatura.

Stamenkovic et al. (2007), estudaram o efeito da agitação mecânica na metanólise de óleo de girassol com e sem o emprego de catalisador alcalino, e concluíram que agitações acima de 200 rpm já eram suficientes para promover conversões satisfatórias em ésteres. Estes autores também confirmaram que independentemente da intensidade de agitação as curvas de concentração dos ésteres metílicos no tempo obedecem ao formato sigmoidal, anteriormente proposto por outros autores, além de evidenciarem a existência

de uma função que relaciona a conversão dos ésteres metílicos com o volume do reator, a intensidade de agitação e o tempo reacional.

Estes resultados mostram que a turbulência desempenha um importante papel na transesterificação dos óleos vegetais, sendo que sua influência é máxima durante os primeiros minutos da reação. Gerpen et al. (2004), mencionam que agitações vigorosas podem causar a dispersão de gotículas do glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode também levar a uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, aumentar o tempo requerido para separação de fases. Estas importantes informações sugerem que o sistema de agitação reacional deve ser projetado para funcionar em regimes descontínuos de operação.

O formato típico das curvas de concentrações dos ésteres monoalquílicos sugere que o tempo é um fator dependente da turbulência nos primeiros estágios da transesterificação, ou seja, eficientes agitações reduzem o intervalo de tempo gasto na difusão entre os reagentes. Uma vez que o contato entre as fases é estabelecido, o tempo passa a ser dependente da cinética da reação e, logo que o equilíbrio dinâmico entre produtos e reagentes é atingido, posteriores acréscimos no tempo não geram aumentos significativos para conversão em ésteres.

iv) Efeitos do tipo e concentração do catalisador

Na maioria dos processos industriais o catalisador tem alto custo quando comparado aos reagentes, além de acrescentar custos adicionais para sua remoção do produto final.

Recentemente, tem ocorrido um aumento no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na produção de ácidos graxos de ésteres metílicos, uma vez que suas utilizações em reações de transesterificação simplificam consideravelmente o pós-tratamento. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões. Entretanto, alguns catalisadores heterogêneos requerem extremas condições de reações, e os rendimentos e tempos reacionais ainda são desfavoráveis quando comparados aos catalisadores básicos (VICENTE et al., 1998).

Como catalisadores de processos alcalinos, preferivelmente hidróxido de sódio ou de potássio têm sido amplamente utilizados, ambos em concentrações que variam de 0,4 a 2% em relação ao peso de óleo vegetal. Óleos refinados ou em estado bruto com 1% de

catalisadores, tanto de hidróxido de sódio quanto de potássio, resultam em conversões satisfatórias. Metanólise de óleo de soja com 1% de hidróxido de potássio resultam nos melhores rendimentos e viscosidades em ésteres (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

As atividades catalíticas do óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, metóxido de cálcio, hidróxido de bário, e para efeitos de comparação hidróxido de sódio, foram avaliadas durante a transesterificação de uma oleaginosa da família da mostarda, em uma investigação realizada por Gryglewicz (1999). Hidróxido de sódio apresentou a maior atividade catalítica no processo, atingindo 85% da conversão após 30 min. A conversão obtida com hidróxido de bário foi levemente menor, atingindo 75% após 30 min. Metóxido de cálcio foi mediantemente ativo, com 55% de conversão após 30 min. As conversões foram as menores com o óxido de cálcio e os óxidos de magnésio e hidróxido de cálcio não mostraram atividade catalítica neste processo.

Vicente et al. (2004), utilizaram a transesterificação do óleo de girassol para estudar a influência dos catalisadores básicos mais utilizados comercialmente (metóxidos e hidróxidos de sódio e potássio), levando em consideração a pureza e o rendimento mássico em ésteres metílicos. Estes pesquisadores concluíram que o uso destes catalisadores proporcionou concentrações em ésteres metílicos próximos a 100%. Os rendimentos em biodiesel, após as etapas de purificação, ficaram em torno de 98% m/m com o emprego dos metóxidos, uma vez que foram insignificantes as perdas de rendimento devido às reações de saponificação e à dissolução de ésteres metílicos no glicerol.

Entretanto, estes catalisadores são mais caros e mais difíceis de manipular, uma vez que são muito higroscópicos, além de tóxicos. Os rendimentos com os hidróxidos de sódio e potássio foram levemente menores, 85,9 e 91,67%, respectivamente. Estas perdas foram atribuídas primariamente às reações paralelas de saponificação. A produção de sabões foi maior empregando o hidróxido de sódio como catalisador ao invés de hidróxido de potássio e a dissolução dos ésteres no glicerol, por sua vez, também foi maior.

A preparação destes catalisadores geralmente emprega etapas de dissolução alcoólica destes hidróxidos previamente a seu uso, o que acarreta a geração de água para o meio reacional (Figura 12). Freedman, Pryde e Mounts (1984), também relataram que tanto o hidróxido de sódio quanto o metóxido de sódio reagem com a umidade e o dióxido de carbono atmosférico, reduzindo a sua atividade.

Figura 12. Reação de alcoxidação

Stavarache, Vinatoro e Maeda (2006), relataram pequenas diferenças de rendimentos em ésteres metílicos a respeito da utilização dos catalisadores NaOH e KOH. Esta diferença pode ser explicada pela menor reatividade dos íons sódio. O elétron reativo nos íons Na pertencem ao orbital 3s e portanto sua ligação é mais forte, ao passo que nos íons K o elétron está no orbital 4s, logo os íons hidroxila estão mais disponíveis para o meio reacional. Outra explicação é a maior dissolução de ésteres metílicos no glicerol com a formação de sabões sódicos (VICENTE et al., 2004).

Fillière, Benjelloun-Mlayah e Delmas (1995), examinaram o emprego das razões mássicas entre catalisadores e óleo. Variando-se de 0,15 a 1,5% as concentrações do etóxido de sódio durante os ensaios, os pesquisadores concluíram que concentrações acima de 1% além de não promoverem aumento na conversão dificultam as etapas de purificação.

1.6.5. Transesterificação sob influência de ondas ultrassônicas

As aplicações da sonólise vêm sendo desenvolvidas em diversas áreas da química desde a constatação dos fenômenos da sonoluminescência⁸ em 1933 (ANDO et al., 1984). Ultrassons referem-se à propagação de ondas mecânicas de pressão, em frequências superiores à faixa audível pelos ouvidos humanos. A energia ultrassônica é capaz de ativar vários mecanismos físicos e químicos do meio por onde se propaga, no entanto, devido à complexidade na descrição dos fenômenos e as próprias variáveis envolvidas nas reações, muitas vezes estes mecanismos não são totalmente conhecidos.

Entretanto, a maioria dos pesquisadores da área concorda com a existência de 3 mecanismos principais, responsáveis pelos efeitos causados em reações químicas. O primeiro está relacionado com as interações físicas causadas pelo campo alternante de

⁸ O fenômeno da sonoluminescência consiste na emissão de luz durante o colapso das bolhas de cavitação.

pressões, que causam a compressão e a rarefação do solvente⁹. O segundo, e de longe o mais importante, está relacionado ao fenômeno da cavitação sonora que consiste na geração de pequenas bolhas no interior de um líquido à medida que as ondas sonoras se propagam. Estas bolhas se submetem a um violento colapso, durante o qual focam a baixa densidade energética do campo sonoro em mais de 11 ordens de magnitude (BARBER; PUTTERMAN, 1991). Estes colapsos também causam a ruptura das superfícies de contornos entre as fases promovendo a emulsificação através de micro-jatos de um líquido no outro (MASON; LORIMER, 2002). O terceiro efeito está relacionado justamente com esta capacidade de emulsificação das interfaces líquido-líquido. Emulsões ultrassônicas são mais estáveis termodinamicamente, aumentam consideravelmente a área interfacial disponível para as reações químicas, aumentam a concentração das espécies reativas e melhoram a transferência de massa entre reagentes (MASON, 1999; KUMAR; KUMAR; SINGH, 2010).

Estes mecanismos, isolados ou em conjunto, levam a um notável aumento nas taxas de certas reações químicas, especialmente aquelas sujeitas às limitações impostas pela transferência de massa. Além disso, a cavitação é responsável pelo surgimento de condições locais extremas com elevadas temperaturas ($\sim 7000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressões. Devido a estas condições extremas, é possível a geração de intermediários reacionais iônicos ou radiculares, no interior da fase gasosa das bolhas de cavitação, os quais podem promover a reação instantaneamente.

Stavarache, Vinatoru e Maeda (2006), investigaram as alterações no perfil dos ésteres de ácidos graxos metílicos (FAME) obtidos com a metanólise assistida por ondas ultrassônicas. Os ensaios foram realizados tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, sendo que o óleo empregado neste estudo foi sinteticamente preparado em presença de 5% de ácido esteárico. Os autores relataram não haver diferença significativa entre o perfil de ésteres obtidos com a transesterificação assistida por ondas sonoras, em comparação ao método tradicional com agitação mecânica. Outra importante constatação foi a pequena, quase inexistente, interação com a via ácida. Uma vez que o mecanismo primário desta rota está ligado ao ataque da carbonila ao próton, a homogeneidade do sistema é fator chave destas reações. Já nas reações catalisadas por base, cuja transferência de fases é um fator primordial, e de acordo com os mecanismos descritos, a reação é significativamente

⁹ Considera-se que o comprimento de onda associado ao campo ultrassônico é milhares de vezes maior do que as ligações entre as moléculas do solvente, desta forma o meio de propagação pode ser considerado contínuo e todas as leis da fluidodinâmica podem ser aplicadas na descrição dos fenômenos.

mais rápida e eficiente. Conversões acima de 98% em ésteres metílicos foram obtidas em 30 min, a temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica. As condições reacionais foram: razões molares metanol/óleo de 6:1 e 0,5% de catalisadores básicos em relação ao peso de óleo.

Kumar, Kumar e Singh (2010), promoveram a etanolise do óleo de côco, utilizando KOH como catalisador. Através de um transdutor do tipo sonda, o meio reacional foi submetido à sonólise, um dos objetivos deste trabalho foi a investigação da influência que fatores como a amplitude das ondas ultrassônicas, a razão molar álcool/óleo, e a quantidade de catalisadores (em relação ao peso de óleo) exercem sobre as conversões e sobre o tempo de reação. Notáveis resultados foram obtidos com o tempo de reação, conversões superiores a 98% em ésteres etílicos foram alcançadas em 7 min (empregando-se 0,75% m/m de KOH e razão molar 6:1 etanol/óleo), em contraste ao tempo de 1-4 h demandado pela agitação mecânica tradicional. Houve também uma significativa redução no tempo gasto com a separação gravimétrica entre as fases glicerínica e de ésteres etílicos, a qual foi reduzida de 5h para 30min. Estes pesquisadores também relataram a redução da quantidade de catalisador, conversões superiores a 98% foram obtidas com 0,75% m/m de KOH, uma redução de 25% em relação ao método tradicional.

Estes relatos sugerem que a utilização da tecnologia ultrassônica, além de promover conversões elevadas (acima de 98%) em tempos consideravelmente menores, quando comparados ao método de agitação tradicional, também é capaz de facilitar os processos de purificação, uma vez que o tempo requerido nestas etapas também é significativamente reduzido. A investigação da viabilidade desta rota tecnológica desponta como potencial alternativa na obtenção de biodiesel de elevada pureza, convertido em curtos intervalos de tempo e, portanto, capaz de suprir elevadas demandas de mercado. Os gastos energéticos são similares aos equipamentos industriais com potências variando de 300 a 1200 W. A única desvantagem seria o investimento que pode ser alto com a aquisição e manutenção dos equipamentos ultrassônicos, porém uma vez difundida a tecnologia é comum a redução destes custos.

1.7. Tipos de processos empregados na transesterificação e operações de purificação

1.7.1. Processamento em bateladas

O método mais simples utilizado na produção de biodiesel é com o uso de reatores tanques, com agitação, operando em batelada. Os catalisadores mais utilizados neste processo são os de hidróxido de sódio ou de potássio, as temperaturas de operação podem variar de 25 a 85°C. Álcool e triglicerídeos são carregados nos reatores em razões molares que variam de 4:1 a 20:1, os reatores são comumente selados e equipados com condensadores de refluxo, que permitem que o álcool evaporado retorne ao sistema. O sistema permanece sob agitação durante o tempo requerido para a reação. Terminada a reação, a agitação é interrompida e a mistura é bombeada para um decantador ou para uma centrífuga. Os tempos de reação variam de 20 min a 1 hora. O álcool residual é comumente evaporado anteriormente às etapas de purificação que consistem basicamente na lavagem dos ésteres obtidos com água, neutralização do catalisador e estocagem (GERPEN et al., 2004).

O principal propósito da lavagem dos ésteres monoalquílicos é a remoção de sabões que podem ser formados durante a reação de transesterificação. Além disso, a água proporciona um meio para adição de ácidos para neutralizar o catalisador remanescente e um meio para remoção dos sais precipitados com o processo. O uso de água morna evita a precipitação de ésteres de ácidos graxos saturados e também retarda a formação de emulsões com o uso de agitações brandas. A Figura 13 apresenta um diagrama de processo para um típico sistema em batelada.

Figura 13. Esquema da produção de biodiesel em processo de batelada

1.7.2. Processamento contínuo

Os processos contínuos também podem ser empregados para a produção de biodiesel. Trent (1945), patenteou um processo de transesterificação contínua. Neste processo, o reator era abastecido com os reagentes através de uma espiral aquecida pela parte superior. A reação tinha início assim que os reagentes atravessavam o aquecedor na parte superior e terminava antes que a mistura de reagentes e produtos deixasse o aquecedor. O álcool evaporado não reagido era retirado e os produtos continuamente neutralizados com uma solução ácida antes de sua entrada na câmara inferior, na qual glicerol e ésteres eram continuamente separados (Figura 14).

Figura 14. Reator de transesterificação contínua (TRENT, 1945)

Os reatores do tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) são constituídos de tanques de agitação interligados em série, e constituem uma variação do processo em batelada. Outro tipo de processo contínuo utiliza um sistema reacional de fluxo pistonado (PFR – Plug Flow Reactor). Nesse sistema, ao invés da mistura reacional permanecer no tanque de agitação durante toda a reação, ela é bombeada continuamente para um reator tubular, com uma pequena mistura na direção axial. Como resultado, cria-se um sistema contínuo que requer um tempo de residência reduzido, entre 6 a 10 minutos, para alcançar boas conversões. Este sistema frequentemente opera em altas temperaturas e sob pressão para aumentar a velocidade de conversão. Quando os substratos apresentam elevados teores de ácidos graxos livres, uma opção é o processamento com etapas de pré-esterificação ácida, e na sequência, a utilização de um processo convencional catalisado

por base. No entanto, estas etapas levam à formação de água como produto paralelo, que deve ser removida do sistema, por evaporação ou centrifugação, previamente à etapa alcalina (GERPEN et al., 2004).

1.7.3. Outros processos

Sistemas não catalíticos também podem ser empregados, um processo bastante interessante faz uso das condições supercríticas de certos reagentes. Quando um fluido é submetido a temperaturas e pressões superiores ao seu ponto crítico, algumas propriedades especiais são exibidas. Em especial, não há distinção entre as fases líquida e vapor, e solvente contendo grupos hidroxilas assumem propriedades de superácidos. Nesta abordagem utilizam-se altas razões molares de álcool e óleo (*e.g.* 42:1), a reação é completa em 4 minutos. Contudo, os custos operacionais, capital envolvido e consumo de energia podem ser consideravelmente maiores (GERPEN et al., 2004).

Stavarache et al. (2007), utilizaram uma câmara de reação sonoquímica com dois cilindros de vidro que proporcionavam dois diferentes volumes ao reator experimental. Uma das câmaras possuía o volume útil de aproximadamente 2,6 L, enquanto a outra consistia num volume útil de aproximadamente 6,3 L. Neste reator um transdutor de ondas ultrassônicas com potência de 600 W operando em 45 kHz e a 40°C foi utilizado (Figura 15). O sistema era inicialmente operado em batelada e assim que o tempo de residência requerido era alcançado, o sistema entrava em regime de operação contínua. Altas conversões puderam ser atingidas com um tempo de residência de 20 min, com o processamento de 7,8 L/h no reator de menor volume e aproximadamente 19 L/h no de maior volume reacional. Este tipo de processamento apresentou-se viável à produção em largas escalas, com tempos e tamanhos de reatores reduzidos.

Figura 15. Reator ultrassônico de transesterificação contínua de óleos vegetais (STAVARACHE et al., 2007)

1.8. Escolha da matéria-prima

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias primas como óleo de dendê, babaçu, milho, girassol, soja, canola, colza, amendoim, mamona, óleos e gorduras residuais de processos domésticos, comerciais e industriais.

O Brasil, pela sua extensão territorial e excelentes condições climáticas é considerado como um dos países mais propícios para a exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Além da extensa área ocupada pelas atividades agropecuárias, o país dispõe, ainda, de cerca de 140 milhões de hectares agricultáveis, o que faz com que seja praticamente o único país do mundo capaz de expandir sua produção, incluindo a de oleaginosas (MEIRELLES, 2003).

Estudos divulgados pela *National Biodiesel Board*, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral. No País, são cultivadas

diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel. Na Tabela 6 são apresentadas algumas características de culturas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos (produtividade, ciclo econômico e rendimento de óleo).

Tabela 6. Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo de Óleo (%)	Ciclo de Máxima Eficiência (anos)	Meses de Colheita	Rendimento (tonelada óleo/ha)
Dendê (Palma)	Amêndoa	20	8	12	3,0 - 6,0
Abacate	Fruto	7 - 35	7	12	1,3 - 1,5
Côco	Fruto	55 - 60	7	12	1,3 - 1,9
Babaçu	Amêndoa	66	7	12	0,1 - 0,3
Girassol	Grão	38 - 48	Anual	3	0,5 - 0,9
Colza/Canola	Grão	40 - 48	Anual	3	0,5 - 0,9
Mamona	Grão	43 - 45	Anual	3	0,5 - 0,9
Amendoim	Grão	40 - 43	Anual	3	0,6 - 0,8
Soja	Grão	17	Anual	3	0,2 - 0,4
Algodão	Grão	15	Anual	3	0,1 - 0,2

FONTE: NOGUEIRA, 2002; MEIRELLES, 2003.

A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (RAMOS et al., 2003).

A Figura 16 representa as principais culturas que podem ser utilizadas de acordo com a região.

Figura 16. Produção de oleaginosas no Brasil e as principais regiões de cultivo (MEIRELLES, 2003)

Óleo de soja e de mamona, em razão das grandes áreas cultiváveis, e dendê (palma), especialmente por causa do alto teor de óleo, representam excelentes opções para a expansão da produção de óleo vegetal no Brasil (PINTO et al., 2005). Embora o óleo de soja seja a matéria-prima com maior potencial para atender à demanda por biodiesel, a matriz de produção deste combustível renovável deve considerar as necessidades de desenvolvimento de cada região (MEIRELLES, 2003).

Entre as alternativas em estudo, está o babaçu, nome genérico dado às palmeiras oleaginosas pertencentes à família *Palmae* e integrantes dos gêneros *Orbignya* e *Attalea*. O primeiro gênero inclui espécies predominantemente nativas da região norte do Brasil (Maranhão, Piauí, Pará e Tocantins), o segundo abrange espécies encontradas principalmente nos estados de Goiás, Minas Gerais e Bahia, só no estado do Maranhão, o maior produtor, 140 mil toneladas de amêndoas são extraídas mensalmente (LIMA et al., 2004). Também é importante destacar que o babaçu apresenta o maior percentual de óleo dentre todas as oleaginosas e sua produtividade é anual (Tabela 6).

Sendo a composição de ácidos graxos dos óleos vegetais um considerável fator a influenciar no desempenho dos biocombustíveis em motores diesel, cadeias carbônicas saturadas de óleos vegetais são especialmente desejáveis (KNOTHE; DUNN, 2001; DORADO et al., 2004). Sob este aspecto, o principal produto do babaçu, o óleo da

amêndoa, constituindo 66% do peso da amêndoa, possui composição predominantemente láurica (C12:0), o que o torna um excelente candidato à produção de biodiesel.

1.9. Escolha do álcool

O metanol e o etanol são álcoois primários mais produzidos em escala industrial e sua utilização nas reações de transesterificação tem sido frequente (GERPEN et al., 2004). Na Europa e Estados Unidos a rota metílica tem sido empregada para produção de ésteres. Também no Brasil, a maior parte do biodiesel industrialmente produzido atualmente segue a rota metílica. A reação de metanólise é bem conhecida em razão do seu extenso uso industrial nos últimos 50 anos, pois simplifica a manufatura de sabões e detergentes. Por outro lado, a reação de etanólise raramente foi mencionada durante este período de tempo.

O uso do metanol, um álcool extremamente tóxico, de origem fóssil que pode causar severos danos à saúde é uma desvantagem do processo (LIMA, 2004). Além disso, aproximadamente metade do metanol consumido no país é importada. Uma alternativa interessante seria a utilização do etanol obtido da cana-de-açúcar, que é 100% renovável e garante maior segurança na manipulação devido a sua menor toxicidade, entretanto a sua utilização demanda aprimoramento da tecnologia de produção. A Tabela 7 traz um resumo das principais vantagens e desvantagens da utilização destes álcoois de cadeia curta.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol como agente acilante para a obtenção do biocombustíveis

Metanol	
Vantagens	Desvantagens
*Comparado ao etanol, seu consumo é aprox. 45% menor nos processos de transesterificação.	*É tradicionalmente de origem fóssil.
*O etanol chega a custar quase o dobro do metanol	*É extremamente tóxico.
*É mais reativo	*É reativo, muito inflamável e produz chamas invisíveis.
*Comparado ao etanol, reduz o tempo de conversão a menos da metade	*Produto controlado.
*As dimensões dos equipamentos industriais são consideravelmente menores com estes álcoois.	*Produção nacional não é capaz de atender à demanda de biodiesel.
Etanol	
Vantagens	Desvantagens
*Produção alcooleira no Brasil já consolidada.	*Grande afinidade com a glicerina, dificultando a separação.
*Biodiesel com maior índice de cetano comparado ao biodiesel metílico.	*Forma azeótropos com a água.
*Sendo feito a partir da biomassa produz um combustível 100% renovável.	*Equipamentos industriais chegam a ser 4x maiores do que os utilizados com metanol.
*Pode gerar economias de divisas.	
*Não é tóxico como o metanol, e menos reativo	

FONTE: GERPEN et al., 2004.

Mesmo diante de algumas desvantagens técnicas, a produção de ésteres etílicos ao invés de ésteres metílicos é de considerável interesse, porque permite toda uma produção agrícola do biocombustível, em adição, o carbono extra da molécula do etanol discretamente aumenta o calor de combustão e o número de cetanos (CLARK et al., 1984).

Deve-se ainda destacar que a produção de biodiesel por esta rota implica a criação de um poderoso elemento de sinergia com agronegócio da cana-de-açúcar, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (RAMOS et al., 2003).

Os estudos comparativos realizados por Lima et al. (2007), deixaram evidente que as propriedades físicas e químicas dos biodieseis metílicos e etílicos são muito semelhantes e ambas estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANP, podendo ser utilizados

diretamente nos motores diesel. Nesse sentido, a utilização da rota etílica apresentou-se como a mais adequada ao contexto técnico e econômico nacional.

1.10. Propriedades, Especificações e Qualidade do Combustível

Após a transesterificação dos triglicerídeos, os produtos são uma mistura contendo ésteres, glicerol, álcool, catalisador e mono-, di- e triglicerídeos não reagidos. O processo de obtenção do biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminantes no produto, como a glicerina livre e ligada, sabões e água. No caso da glicerina, reações de desidratação ocorrem durante a combustão podendo gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento da ocorrência de depósitos de carbono no motor (MITTELBACH; TRITTHART; JUNEK, 1985).

Durante o curso da reação de transesterificação em meio alcalino, emulsões geralmente são formadas. No caso da metanólise, estas emulsões são rápida e facilmente quebradas dando origem à fase inferior contendo glicerol e à fase superior contendo os ésteres monoalquílicos. No caso da etanólise, estas emulsões são mais estáveis e podem complicar a separação e purificação dos ésteres. Elas são causadas em parte pela formação de mono- e di-glicerídeos, intermediários da reação, os quais possuem ambos os grupos hidroxila e cadeias carbônicas não polares, atuando como fortes agentes surfatantes. No processo da alcoólise em meio alcalino, o catalisador, geralmente NaOH ou KOH é previamente dissolvido no álcool, no qual o triglicerídeo deve ser difundido para que a reação ocorra. Toda vez que a concentração destes intermediários atinge um nível crítico, as emulsões são formadas. Entretanto, se a concentração de mono- e diglicerídeos for baixa, estas emulsões se tornam instáveis (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; ZHOU; KONAR; BOOCOOCK, 2003).

Isto enfatiza a necessidade de a reação ser completa o quanto antes, reduzindo a concentração destes intermediários, o que constitui um dos principais desafios à tecnologia de produção química e controle de qualidade para a viabilização da produção de biodiesel.

Glicerol livre pode estar presente no biodiesel como resultado de um procedimento de purificação insuficiente, tanto na separação da fase glicérica quanto na lavagem dos ésteres. Glicerina pode estar presente quando a destilação é utilizada como processo primário de sua remoção. Glicerina livre em combustíveis é um dos principais

contribuintes para formação de depósitos de carbono. Devido a sua alta afinidade por água e monoglicerídeos, a presença deste contaminante pode atrair estes compostos da fase de ésteres concentrando-os no fundo dos tanques de estocagem com o tempo, além de criar misturas viscosas que podem entupir filtros e causar problemas de combustão (GERPEN et al., 1996, 2004). Os efeitos do glicerol ligado (MG e DG) estão relacionados principalmente com o *ponto de cristalização* ou *ponto de névoa* do combustível, que mede a temperatura de início da cristalização do biodiesel, estes contaminantes são um dos principais responsáveis pelo entupimento de filtros e problemas relacionados à deposição de carbono nos motores diesel (GERPEN et al., 1996).

O álcool residual deixado no biodiesel não irá afetar o seu desempenho no motor diesel. Contudo, a presença de álcool no combustível pode contribuir para o abaixamento do *ponto de fulgor* e desta forma constituir um risco a sua utilização e manuseio, considerando que estes combustíveis não são tratados com os mesmos cuidados dados à gasolina (GERPEN et al., 2004).

As especificações para o biodiesel podem ser divididas em: (i) relacionadas com as etapas do processo de produção (conversão, separação e purificação dos ésteres, eliminação do excesso de álcool, entre outros tratamentos); (ii) relacionadas com as características físicas e químicas e algumas vezes à qualidade da matéria-prima do biocombustível. Entretanto, alguns parâmetros podem estar relacionados tanto com o processo de produção quanto com as características da matéria-prima (GARCIA, 2006). A Tabela 8 apresenta as especificações para o biodiesel B100, segundo as normas vigentes da ANP.

Tabela 8. Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel B100

Características	Unidades	Limites	Especificações	
			Típicas do diesel	Exclusivas p/ Biodiesel
Massa específica (20°C) ¹	kg/m ³	850 - 900	X	
Viscosidade cinemática (40°C) ¹	mm ² /s	3,0 - 6,0	X	
Água e sedimentos (máx.) ²	% volume	0,05	X	
Teor de água (máx.) ¹	mg/Kg	500	X	
Ponto de fulgor (mín.) ¹	°C	100	X	
Teor de éster ¹	% massa	96,5		X
Destilação, 90% vol. Recuperados (máx.) ²	°C	360		X
Resíduos de carbono (máx.) ¹	% massa	0,05	X	
Cinzas (máx.) ²	% massa	0,02	X	
Enxofre Total ¹	mg/kg	50	X	
Na + K (máx.) ¹	mg/kg	5		X
Ca + Mg ¹	mg/kg	5		X
Fósforo ¹	mg/kg	10		X
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C, máx.) ¹	-	1	X	
Número de cetanos (mín.) ²	-	47	X	
Índice de Acidez (máx.) ¹	mg KOH/g	0,5	X	
Índice de Ácido Linolênico (máx.) ³	% massa	12		X
Índice de Iodo ³	g/100g	120		
Glicerol livre (máx.) ¹	% massa	0,02		X
Glicerol Total (máx.) ¹	% massa	0,25		X
Metanol ou etanol (máx.) ¹	% massa	0,2		X
Estabilidade à oxidação (a 110°C, mín.) ¹	h	6		X

FONTE: ¹RESOLUÇÃO Nº 7 ANP (03/2008); ²ASTM D6751; ³EN 14214.

1.10.1. Propriedades dependentes da matéria-prima

i) Viscosidade

A viscosidade é definida como a medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle tem como objetivo permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade deve ser tal que assegure o escoamento do produto do tanque até a câmara de combustão, execute a função de lubrificante do diesel em relação aos componentes do sistema de injeção e promova a boa pulverização do diesel injetado na câmara. A viscosidade cinemática do biodiesel aumenta com o aumento da cadeia carbônica e é inversamente proporcional ao número de insaturações nela presentes. Para um mesmo composto insaturado a viscosidade apresenta uma maior dependência da configuração da dupla ligação (*cis* ou *trans*) do que de suas posições.

A presença de ácidos graxos e hidroxilas livres acarretam um aumento acentuado na viscosidade. A Tabela 9 apresenta valores de viscosidade cinemática dos principais constituintes graxos do biodiesel (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

Tabela 9. Viscosidades cinemáticas (40°C; mm²/s) de alguns compostos graxos

Ácido/Éster	Cadeia carbônica do ácido graxo								
	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:1-120H
TG	-	-	-	-	-	32,94	24,91	17,29	-
Ácido	5,63	-	-	-	-	17,53	11,94	-	142,21
Metil	1,72	2,43	3,3	4,38	5,85	4,51	3,65	3,14	15,44
Etil	1,87	2,63	3,52	4,57	5,92	4,78	4,25	3,42	-
Propil	2,3	3,04	4,05	5,3	6,78	5,44	4,39	-	-
Butil	2,6	3,39	4,47	6,49	7,59	5,69	4,8	-	-

FONTE: KNOTHE; STEIDLEY, 2005

ii) Número de Cetano

O número de cetano é o principal indicativo da qualidade de um combustível para motores do ciclo diesel; a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel pode ser medida através dessa propriedade. O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é uma consequência do tempo requerido para que ocorra a pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, sua mistura com o ar seguido das reações químicas precursoras da combustão e, finalmente, da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível (GERPEN et al., 2004).

A qualidade de ignição do diesel e do biodiesel pode ser medida pelo seu número de cetano (NC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, no qual se compara seu atraso com um combustível padrão de número de cetano conhecido. O combustível padrão é uma mistura equivalente de n-hexano (NC = 100) e alfa-metilnaftaleno (NC = 0)¹⁰.

iii) Ponto de Névoa e de Fluides

A tendência à solidificação do combustível é avaliada através das propriedades relacionadas com a estabilidade ao frio, ou seja, o ponto de névoa (temperatura de cristalização dos componentes saturados do combustível) e ponto de fluides (temperatura na qual o combustível não flui mais). Valores de ponto de névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a dificuldades na partida do motor e a perdas de potência devido a obstruções das tubulações e filtros.

A baixa estabilidade ao frio representa um inconveniente para a aceitação do biodiesel como combustível alternativo, especialmente em países de clima temperado. A melhora dessas propriedades leva à diminuição da temperatura inicial de cristalização dos componentes saturados e de solidificação do combustível, o que pode ser alcançado através de aditivos, pela mistura do biodiesel com óleo diesel ou misturas de ésteres graxos de álcoois ramificados com ésteres metílicos (GERPEN et al., 2004; KNOTHE, 2005).

¹⁰ O heptametilnonano (HMN), com NC = 15, foi adotado como o limite inferior da escala, em substituição ao alfa-metilnaftaleno do procedimento original, por ser um produto mais estável.

iv) Índice de Iodo

O índice ou valor de iodo é um parâmetro que determina a quantidade total de insaturações de um óleo ou de seus derivados, é expresso em g de iodo equivalentes as insaturações presentes em 100g de amostra (ANP). O índice de iodo é um dos parâmetros de identidade dos óleos e gorduras e o biodiesel apresenta índice de iodo semelhante ao dos triglicerídeos precursores do combustível (GARCIA, 2006).

Embora o índice de iodo determine a quantidade total de insaturações, esse não é um método adequado para fornecer informações sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel, pois esse índice não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado (RAMOS et al., 2003). Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas.

v) Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada ao grau de insaturação dos ésteres monoalquílicos presentes (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). A concentração de ésteres alquílicos com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas com a formação de depósitos e entupimentos do sistema de injeção do combustível no motor.

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo esta é significativamente afetada quando estes dois fatores são conjugados (MA; HANNA, 1999). A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão. A viscosidade, o índice de peróxido e principalmente o período de indução Rancimat¹¹ são parâmetros de monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (LÔBO; FERREIRA, 2009).

¹¹ O método Rancimat é aceito como padrão na norma europeia EN 14214 e na Resolução ANP 07/08 para monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel.

1.10.2. Propriedades dependentes do processo de conversão

Além da glicerina livre e total e do teor de álcool, outros contaminantes também podem estar presentes no biodiesel. Na sequência serão discutidas algumas propriedades ligadas a eles.

i) Acidez

O índice de acidez, quantidade de hidróxido de potássio (medida em miligramas) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1g de amostra é a medida direta da quantidade de ácidos graxos livres presentes no B100 ou de ácido utilizado como catalisador. O valor do índice de acidez pode aumentar com o tempo de estocagem, sendo agravado pela presença de água no combustível, devido às próprias condições de estocagem ou proveniente do processo produtivo.

ii) Corrosividade ao Cobre

Este parâmetro também monitora a presença de ácidos no combustível e, para o biodiesel, a não conformidade deste parâmetro pode estar ligada ao teor de ácidos graxos livres e ao processo de purificação da rota homogênea em catálise ácida.

iii) Água e Sedimentos

A presença de água e sedimentos em níveis superiores aos prefixados é extremamente prejudicial ao biodiesel, pois além de acelerar a deterioração de tanques de estocagem e partes metálicas dos motores diesel também prejudicam a combustão. Destaca-se ainda que a presença de água durante a estocagem, além dos conhecidos problemas de corrosão, pode hidrolisar os ésteres favorecendo o crescimento de microorganismos (GERPEN et al., 2004).

iv) Resíduos de Carbono

A porcentagem de resíduos de carbono correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo combustível na câmara de combustão. Valores altos de resíduo de carbono podem levar à formação de uma quantidade excessiva de sedimentos na câmara de combustão e causar contaminação do óleo lubrificante por fuligem. A causa mais comum do carbono residual excessivo no biocombustível é o elevado nível de glicerina total, uma vez que estes contaminantes não são completamente queimados durante o processo de combustão (GERPEN et al., 2004). Ácidos graxos livres, sabões e polímeros também resultam em excesso de carbono residual.

v) Cinzas

O teor de cinzas é um indicador importante da quantidade de resíduos metálicos no biocombustível. A maior fonte deste resíduo é oriunda dos catalisadores geralmente empregados no processo (*e.g.* sódio ou potássio). A presença de fosfatídeos, ou seja, um refino incompleto do óleo vegetal é a principal fonte de fósforo no biodiesel. Teor elevado deste elemento pode acarretar uma não conformidade no teor de cinzas (GERPEN et al., 2004). Elevados teores de cinzas estão relacionados ao desgaste excessivo causado às peças internas dos motores diesel por forças de atrito e cisalhamento entre os metais.

1.11. Metodologias de análise utilizadas na quantificação das conversões em ésteres etílicos

Recentemente vários trabalhos têm sido realizados no desenvolvimento de metodologias alternativas que possam prover resultados de maneira rápida, eficiente e confiável no monitoramento da conversão em ésteres monoalquílicos em reações de transesterificação. Entre as técnicas alternativas ao método tradicional adotado como padrão das normas ASTM e européias, os quais fazem uso da cromatografia gasosa, estão os métodos de espectroscopia do infravermelho, da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), métodos termogravimétricos, viscosimétricos, químicos (titrimetria e ponteciométricos) e também a espectrometria de ressonância magnética nuclear. Todos os métodos são virtualmente capazes de prover informações sobre a conversão em ésteres

monoalquílicos, contudo os métodos cromatográficos são capazes de fornecer outras informações importantes como os teores de glicerina livre e ligada entre outros contaminantes. A escolha do método mais adequado depende primariamente do acesso as estas técnicas, do custo envolvido nas análises e manutenção dos equipamentos, que também requerem toda uma infra-estrutura e pessoal técnico especializado.

Gelbard et al. (1995), relataram pela primeira vez a utilização de RMN ^1H como ferramenta analítica para a quantificação de reações de metanólise de óleos vegetais. O método proposto utilizava uma relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênicos α -carbonílico ($--\text{OCOCH}_2--$) e a área dos hidrogênios metoxílicos ($\text{CH}_3\text{OCO--}$), conforme Figura 17. Desta forma, a conversão da metanólise de óleos vegetais pode ser obtida diretamente pela Equação 3.

$$\%Cem = 100 \times [(2 \times A_1) / (3 \times A_2)] \quad \text{Eq. 3}$$

Em que :

A_1 = Área dos hidrogênios metoxílicos

A_2 = Área dos hidrogênios do metileno α -carbonílico

Cem = conversão em ésteres metílicos

Figura 17. Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos

Os coeficientes utilizados na equação 3 são referentes à quantidade de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas dos ésteres metílicos, ou seja, há dois hidrogênios α -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. A relação é estabelecida de maneira que a área do sinal A_2 multiplicado por 3 seja igual à área do sinal A_1 multiplicada por 2.

Gelbard et al. (1995), propuseram que a cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários de cadeia curta poderia ser monitorada por essa metodologia com um erro de 2%. Knothe (2000), propôs outra metodologia para realizar esta quantificação, esta metodologia é descrita pela Equação 4 e Figura 18.

$$\%CE = 100 \times \{(5 \times A_1) / [(5 \times A_1) + (9 \times A_4)]\} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que:

A_1 = Área dos hidrogênios metoxílicos

A_4 = Área dos hidrogênios do triglicerídeo

Figura 18. Picos relativos aos hidrogênios utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos

Morgenstern et al. (2006), demonstraram que a utilização desta metodologia não estava adequada ao cálculo de conversões de ésteres monoalquílicos, pois atribuíam o sinal gerado pelos prótons glicéricos (A_4) na região do 4,2 ppm a 5 hidrogênios, enquanto o sinal desta área correspondia somente a 4 prótons - os prótons metilênicos ($\text{H}_2\text{C--}$) desta molécula.

Garcia (2006), propôs uma nova metodologia para o cálculo de conversões em ésteres monoalquílicos que se ajustou satisfatoriamente às conversões envolvendo ésteres etílicos. No seu trabalho, a autora relata que os métodos baseados na quantificação pelo número de hidrogênios são inadequados para o monitoramento das conversões em função do tempo e para a quantificação de reações cujas conversões não são elevadas. Além disso, para o emprego destes métodos é necessário que o produto esteja puro, ou seja, deve passar por um rigoroso processo de purificação envolvendo muito tempo. O número de átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos presente nos triglicerídeos (TG) é igual a 6, nos diglicerídeos (DG) é igual a 4, nos monoglicerídeos (MG) e nos ésteres monoalquílicos há 2 átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos. Se a transesterificação não for completa fica impossível afirmar em que concentrações estão presentes os TG, DG e MG. Mesmo que as amostras submetidas à análise sejam purificadas e supondo que todos os intermediários (DG, MG) sejam removidos na etapa de lavagem, ainda assim uma quantidade significativa de TG não reagido permanece na fase orgânica.

As análises térmicas vêm se estabelecendo como uma importante ferramenta de análise, capazes de produzir resultados rápidos, confiáveis e reprodutíveis com amostras frequentemente submetidas à análise de forma direta, ou seja, sem a necessidade de etapas de preparação ou purificação. Sua aplicação tem se tornado frequente nas mais diversas áreas da química, especialmente da química orgânica.

Chand et al. (2009), quantificaram biodiesel de soja obtido por transesterificação alcalina em meio homogêneo através da termogravimetria. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma ferramenta analítica alternativa para monitorar as conversões em ésteres metílicos durante as reações de transesterificação. As amostras foram submetidas às análises sem tratamento prévio, empregando taxas de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, dentro de uma faixa de 25 a 600°C . Estes autores concluíram que a termogravimetria é um método efetivo para monitoramento das reações de transesterificação, com um erro de 1,5% em relação ao método de referência (RMN ^1H). Contudo, é imprescindível a remoção do glicerol destas amostras, pois o método não é capaz de distinguir entre a degradação térmica dos ésteres monoalquílicos e a do glicerol.

1.12. Glicerol

Segundo o *National Renewable Energy Laboratory* (NREL-EUA), mais de 97% do volume de glicerol utilizado em aplicações industriais apresenta elevada pureza ($> 97\%$). O custo da purificação deste produto é elevado, em torno de US\$ 400,00/ton e o seu preço varia entre US\$ 1,30 a 2,00/kg. A glicerina bruta (50% a 90% em glicerol) é vendida por preços inferiores, que dependem do conteúdo de glicerol, do tipo e da quantidade de contaminante presente, além da demanda de mercado.

Como o glicerol é um subproduto da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais e, sendo o mercado de biodiesel crescente em todos os continentes, o preço da glicerina bruta pode cair a US\$ 0,15/kg. Se essa previsão for alcançada, o glicerol se tornará uma importante matéria-prima para o setor químico, de modo semelhante ao que os subprodutos do craqueamento do petróleo representam hoje para a indústria química.

Tecnicamente, o glicerol oriundo das reações de transesterificação contém álcoois residuais, resíduos de catalisadores, óleos não reagidos ou ésteres. Além disso, o glicerol obtido dos processos de obtenção de ésteres a partir de gorduras animais e fontes reutilizáveis (óleos de frituras) pode conter, além dos contaminantes descritos, fosfatídeos, compostos sulfúricos, proteínas, aldeídos e cetonas, e insolúveis (fibras, minerais, ossos etc). Os processos envolvidos na purificação do glicerol basicamente incluem uma etapa física e outra química. Primeiro, o catalisador residual deve ser neutralizado, o acerto do pH é extremamente importante, pois baixos valores de pH levam à desidratação e elevados valores de pH conduzem à polimerização. O glicerol também deve ser clarificado com o uso de carvões ativados ou por outro processo de clarificação. As etapas físicas envolvem a separação das gorduras residuais, sólidos precipitados (sais de neutralização) e insolúveis por filtração ou centrifugação. Na sequência a água é retirada por evaporação simples. A purificação final é realizada com destilação a vácuo e injeção de vapor, este processo é uma tecnologia bastante conhecida e estabelecida, contudo os gastos com energia são consideráveis. Uma alternativa de purificação para as etapas finais seria a utilização de resinas de troca iônica que também proporcionam ótimos resultados, além dos equipamentos envolvidos serem consideravelmente menores comparados aos anteriores, contudo este processo requer a frequente regeneração das colunas trocadoras de íons, além de envolver gastos com o tratamento da água utilizada no processo e sua montagem requerer sistemas paralelos para o adequado funcionamento (GERPEN et al., 2004).

Os produtos convencionais derivados do glicerol são obtidos a partir de modificações estruturais muito simples. O desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas que permitam a produção de novos compostos ainda encontra como principal barreira os custos de produção. A queda no preço dessa matéria-prima permitirá o desenvolvimento de polímeros, éteres e outros inúmeros produtos, conforme ilustra a Figura 19 (TYSON et al., 2004).

Figura 19. Aproveitamento da glicerina (TYSON et al., 2004)

Diante das vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética, do enorme potencial de exploração e cultivo de oleaginosas apresentado pelo território brasileiro, além da importância econômica, social e ambiental advindas com o desenvolvimento destas atividades, fica evidente a necessidade de maiores estudos sobre processos que possam viabilizar a produção de biodiesel empregando estas matérias-primas. Como alternativa, o babaçu enquadra-se perfeitamente neste contexto econômico e tecnológico e devido ao seu elevado conteúdo em óleo (66%), a sua produção anual, a sua composição

predominantemente láurica e mirística (C12:0 e C14:0), que fazem dele um excelente insumo à produção de biodiesel, além dos baixos teores de ácidos graxos livres ($< 0,5\%$), esta oleaginosa foi escolhida para o desenvolvimento deste estudo, que juntamente com etanol constituem fontes 100% renováveis de energia limpa. Além disso, a utilização do etanol é vantajosa para o mercado brasileiro, tendo em vista o amplo desenvolvimento da indústria sucro-alcooleira e a disponibilidade deste reagente no mercado nacional.

Dentre todas as tecnologias de conversão de óleos em ésteres, este estudo propõe a utilização da transesterificação homogênea em meio alcalino, que ainda é a rota mais viável do ponto de vista econômico, da disponibilidade de catalisadores e da tecnologia química envolvida. Com relação aos catalisadores, a literatura sugere que a utilização tanto do hidróxido de sódio quanto o de potássio ainda são as opções mais viáveis e acessíveis, do ponto de vista econômico. Espera-se também que ajustes na reação de transesterificação alcalinas sejam capazes de compensar a geração de sabões com a obtenção de rápidas conversões, e consequentemente a manutenção de baixas concentrações de mono- e diglicerídeos no meio reacional. Por fim, os estudos com ondas ultrassônicas mostram que o emprego deste tipo de tecnologia pode tornar esta rota ainda mais atraente do ponto de vista econômico e produtivo, pois a utilização de ultrassons pode reduzir consideravelmente o tempo de reação e facilitar as etapas de purificação.

2. OBJETIVOS

Avaliar o processo de produção de biodiesel etílico com óleo de babaçu e apontar os principais fatores controláveis para uma reação de transesterificação, utilizando-se como ferramenta de análise o delineamento experimental.

Otimizar, em escala laboratorial, a reação de conversão do óleo de babaçu nos respectivos ésteres etílicos, empregando-se para isto a tecnologia mais comumente utilizada - a transesterificação tradicional com agitação mecânica.

Comparar a catálise alcalina homogênea tradicional com a catálise homogênea alcalina sob influência de ondas ultrassônicas.

Investigar a cinética da reação de transesterificação etanólica com óleo de babaçu.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

O óleo de babaçu refinado foi gentilmente cedido pela Cognis® - Jacareí/SP.

Os demais reagentes foram adquiridos em grau analítico (P.A.) e usados sem tratamento prévio:

- Acetona; Hexano (Cromoline); Etanol anidro (Vetec), Etanol 95% (Vetec); Ácido clorídrico (Vetec), Hidróxido de sódio 99% e hidróxido de potássio 85% (Vetec), Ácido acético glacial (Cromoline); CDCl_3 (Sigma-Aldrich); Sulfato de sódio anidro; Tiosulfato de sódio; Clorofórmio (Cromoline); Fenolftaleína; Ácido periódico 99% (Cromoline); Iso-octano (Cromoline); Iodeto de potássio (Cromoline); Al_2O_3 granular ativada com pH neutro (Sigma-Aldrich); Amido para iodometria (Cromoline), Glicerol (Merck).
- Fitas colorimétricas de pH (Sigma-Aldrich).

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Equipamentos utilizados nos experimentos

Equipamentos	Características	Modelo (Marca)
Reator de vidro encamisado de fundo chato, equipado com condensador de refluxo e impelidor de vidro de pás duplas planas e recurvadas	300 mL	(DIST)
Agitador (reator)	2000 rpm	RW20 Digital (IKA)
Banho termostatisado (reator)	-10 a 100 °C; Q=10 L/min; p=0,5 Kgf/cm ²	Criostato 621-3D (Nova Ética)
Balança analítica	0,0001 a 200 gr	BL2200H (Shimadzu)
Termobalança analítica	600 °C	TGA - 50 (Shimadzu)
Espectrômetro de ressonância magnética nuclear	300 MHz	Mercury (Varian)
Banho ultrassônico	600 W, 20 KHz	Kerry Pulsatron (Kerry)

3.3. Análise da matéria-prima

A Tabela 11 apresenta a composição química típica do óleo de babaçu, cuja composição é predominantemente láurica e mirística, ou seja, a maior composição em ácidos graxos envolve as cadeias carbônicas C12:0 e C14:0, sendo que a composição de ácidos graxos com cadeias insaturadas é muito pequena em comparação aos demais óleos vegetais (17%).

Tabela 11. Composição química típica do óleo de babaçu

Ácido graxo	Valores (m/m %) Óleo de babaçu
C8:0 - Octanóico	3,5
C10:0 - Decanóico	4,5
C12:0 - Láurico	44,7
C14:0 - Mirístico	17,5
C16:0 - Palmítico	9,7
C18:0 - Esteárico	3,1
C18:1 - Oléico	15,2
C18:2 - Linoleico	1,8

FONTE: LIMA et al, 2007.

3.3.1. Índice de Acidez (I.A.)

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (AGL). O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessários para neutralizar um grama da amostra. Esta análise foi determinada de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para esta determinação, em um Erlenmeyer pesaram-se cerca de 2,0 g da amostra, seguida da adição de 25mL de uma mistura de éter etílico e álcool etílico (95%) preparada na proporção 2:1 em volume. Em seguida, titulou-se com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0,01 mol/L previamente padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. O resultado foi calculado pela relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama de amostra analisada, conforme as Equações 5(a) e (b).

$$I.A. = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \times MM_{base} \times C_{base}}{m} \quad \text{Eq. 5 (a)}$$

$$\%AGL = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \times MM_{ác.graxo} \times C_{base} \times 100}{m} \quad \text{Eq. 5 (b)}$$

Em que: $V_{amostra}$ = volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL), V_{branco} = volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL), MM_{base} = massa molar do KOH (56,1g/mol), C_{base} = concentração molar da solução de KOH (mol/L), $MM_{ác. graxo}$ = massa molar do ácido oléico (282 g/mol), m = massa da amostra (g), $\%AGL$ = percentual de ácido graxo livre nas amostras.

3.3.2. Índice de Peróxido (I.P.)

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Este índice determina o grau de resistência à oxidação do respectivo óleo e foi realizado de acordo com o método oficial Cd 8b-90 da AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). Para esta determinação, uma massa de aproximadamente 5g de amostra foi submetida à reação com solução saturada de iodeto de potássio por 1 min. O excesso de iodeto de potássio foi então titulado com tiosulfato de sódio 0,01 N. O resultado foi calculado pela relação entre a quantidade em miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra. O cálculo do índice de peróxido foi realizado de acordo com a Equação 6.

$$I.P. = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \times Ctio. \times 1000}{m} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que: $V_{amostra}$ = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL), V_{branco} = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL), $Ctio.$ = concentração molar da solução de tiosulfato de sódio (mol/L), m = massa de amostra (g).

3.3.3. Índice de Iodo (I.I.)

O índice de iodo dos óleos vegetais foi determinado pelo Método de Hübl, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Este índice é utilizado juntamente com os dados de composição química em ácidos graxos dos óleos vegetais para previsões acerca da estabilidade oxidativa, ele mede diretamente o grau de insaturação da matéria-prima. Para esta determinação, uma amostra (cerca de 0,25g) foi submetida à reação com solução de iodo por 30 min ao abrigo da luz e posteriormente titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N. O branco foi realizado com 10 mL de clorofórmio e 20 mL de solução alcoólica de iodo 5%. O cálculo do índice de iodo foi realizado pela Equação 7.

$$I.I. = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \times MM_{Iodo} \times Ctio. \times 0,1}{2 \times m} \quad \text{Eq. 7}$$

Em que: $V_{amostra}$ = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL), V_{branco} = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL), MM_{Iodo} = massa molar do I_2 (253,8g/mol), $Ctio.$ = concentração molar da solução de tiosulfato de sódio (mol/L), m = massa da amostra (g).

3.3.4. Índice de Saponificação (I.S.)

O índice de saponificação é utilizado para avaliar o teor de ácidos graxos de cadeia curta presente nas amostras de óleo vegetal. Este índice foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Para esta medida, 2,5 g da amostra foi saponificada com solução alcoólica de hidróxido de potássio (4% m/v) e titulada com ácido clorídrico (0,5 N). O cálculo do índice de saponificação foi realizado de acordo com a equação 8.

$$I.S. = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times MM_{\text{base}} \times CHCl}{m} \quad \text{Eq. 8}$$

Em que: V_{amostra} = volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL), V_{branco} = volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL), MM_{base} = massa molar do KOH (56,1g/mol), $CHCl$ = concentração molar da solução de HCl (mol/L), m_{amostra} = massa de amostra (g).

3.4. Análise do glicerol livre e ligado

Os teores de glicerol livre e ligado foram determinados pelo método Ca 14-56 da AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). A determinação dos teores de glicerol nas amostras é feita através da iodometria com ácido periódico. Uma amostra, podendo variar de 2 a 10g (este valor é definido de acordo com a tabela estimativa das quantidades de glicerol contida no método), é saponificada com solução etanólica de KOH 4% m/v (álcool 95%). Após a saponificação realizada a 80°C, sob sistema de refluxo, por 30 min a amostra é diluída em clorofórmio (91 a 99 mL) e completada com água destilada até o volume de 1L. Após 30 min, uma alíquota da fase aquosa desta amostra (25 a 100 mL) é misturada com 50 mL de solução de ácido periódico/acético e deixada em repouso por mais 30 min. Finalmente, a amostra é misturada com 20 mL de iodeto de potássio 15% m/v, deixada em repouso por exatamente 1 min e em seguida titulada com solução 0,1 N de tiossulfato de sódio pentaidratado. Os brancos foram determinados por titulação de 50 mL da solução de ácido periódico/acético com solução 0,1N de tiossulfato de sódio. As Equações 9 (a) e (b) apresentam os cálculos utilizados na determinação dos teores de

glicerol livre e total. Os teores de glicerol ligado são calculados pela diferença entre os resultados encontrados com ambos os teores de glicerol, total e livre.

$$\%GL = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times C_{\text{tio.}} \times 2,302}{W} \quad \text{Eq. 9 (a)}$$

$$W = \frac{(m \times V_{\text{amostra}})}{900} \quad \text{Eq. 9 (b)}$$

Em que: V_{amostra} = volume de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra (mL), V_{branco} = volume de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco (mL), $C_{\text{tio.}}$ = concentração molar da solução de tiosulfato de sódio (mol/L), W = peso representativo de acordo com a alíquota retirada da amostra, m = massa de amostra (g).

3.5. Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY (300 MHz), localizado no Laboratório de Espectrometria de Compostos Orgânicos do Departamento de Engenharia Química (LOQ) da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL/USP). Foram utilizados com estas amostras, tubos de vidro de 5mm de diâmetro interno e solvente CDCl_3 com 0,03% de TMS como padrão interno de deslocamento.

3.6. Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas dos produtos da reação de transesterificação alcalina foram realizadas em uma termobalança modelo TGA-50 marca SHIMADZU que mede a degradação térmica de compostos pela perda de massa quando submetidos a uma taxa de aquecimento constante durante um intervalo de temperatura predeterminado, localizado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da EEL-USP. O perfil de degradação térmica foi investigado nas temperaturas de 0 a 600°C, com taxas de aquecimento 3 e 10°C.min⁻¹. O fluxo de nitrogênio utilizado nos cadinhos contendo as amostras foi de 50 mL.min⁻¹.

3.7. Catálise alcalina homogênea

3.7.1. Procedimento geral utilizado nas transesterificações – Método clássico

Em um reator de vidro encamisado com capacidade para 300 mL, tampa de vidro esmerilhada composta de duas bocas também esmerilhadas, equipado com um condensador de refluxo de 300 mm, utilizando um impelidor de vidro com agitador de pás duplas, planas e recurvadas como sistema de agitação, introduziu-se aproximadamente 70g de óleo de babaçu refinado, que permaneceu sob agitação até atingir a temperatura de cada experimento. Paralelamente quantidades adequadas de álcool etílico (99,8%) e catalisador foram misturadas, até a completa dissolução, em um erlenmeyer de vidro equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética moderada durante 20 min a 40°C. Na sequência, a solução preparada contendo etóxido do correspondente catalisador foi adicionada ao óleo previamente aquecido. A contagem de tempo iniciou-se com o selamento do reator e partida na agitação. Os tipos e quantidades de catalisadores, os tempos reacionais, as intensidades da agitação mecânica, bem como as razões molares etanol/óleo empregadas serão apresentadas na Tabela 14 que traz os respectivos níveis adotados com cada um destes fatores. As conversões foram avaliadas tanto em atmosfera ambiente quanto em atmosfera isenta de umidade e CO₂, artificialmente obtida com a passagem de um fluxo constante de nitrogênio para dentro do reator. O fluxo foi controlado por um bolhômetro de vidro na razão de 60 bolhas/min. Os experimentos foram realizados em duplicata para as condições empregando atmosfera de nitrogênio.

3.7.2. Procedimento geral utilizado nas transesterificações – Assistida por ondas ultrassônicas

Em um erlenmeyer de vidro apropriado, de 125 mL de capacidade, foram pesados aproximadamente 22 g de óleo de babaçu refinado. Em paralelo, quantidades adequadas de álcool etílico anidro e catalisador foram misturadas até a completa dissolução em um erlenmeyer de vidro equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética moderada durante 20 min a 40°C. Na sequência a solução contendo etóxido do correspondente catalisador foi adicionada ao erlenmeyer contendo o óleo previamente aquecido a 30°C. A cuba do banho ultra-sônico foi preenchida com 300 mL de água

destilada, em seguida o erlenmeyer contendo os reagentes foi posicionado no seu interior. Tanto a posição quanto a altura do erlenmeyer foram padronizadas com marcações. O equipamento foi projetado para operar a 600 W de potência e na frequência de 20 kHz. Os demais parâmetros, como tempo, temperatura, razão molar etanol/óleo, tipo e quantidade de catalisador serão apresentados na Tabela 15. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.7.3. Procedimento geral adotado com os experimentos de cinética das transesterificações alcalinas

Em um reator de vidro encamisado com capacidade para 300 mL, tampa de vidro esmerilhada composta de duas bocas também esmerilhadas, equipado com um condensador de refluxo de 300 mm, utilizando um impelidor de vidro com agitador de pás duplas, planas e recurvadas como sistema de agitação, introduziu-se aproximadamente 100g do óleo de babaçu refinado, que permaneceu sob agitação até atingir a temperatura de cada experimento. Paralelamente, 35ml de álcool etílico anidro (razão etanol/óleo de 6:1) e 1,0% do catalisador de KOH foram misturadas, até a completa dissolução, em um erlenmeyer de vidro equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética moderada durante 20 min a 40°C. Na sequência, a solução preparada contendo etóxido de potássio foi adicionada ao óleo previamente aquecido. A contagem de tempo iniciou-se com o selamento do reator e partida na agitação. Amostras de aproximadamente 3ml foram retiradas da reação, de acordo com os intervalos de tempo predeterminado para cada temperatura, e imediatamente arrefecidas em tubos de ensaio contendo ácido acético glacial (aprox. 4 gotas), mantidos a 0°C por meio de um banho termostatzado.

3.7.4. Delineamento experimental

As matrizes ortogonais de Taguchi¹² definindo a quantidade de experimentos, os níveis e os fatores independentes investigados no presente estudo, são apresentadas nas Tabelas 12 e 13, que descrevem o procedimento experimental seguido para as reações de transesterificação alcalinas clássicas e assistidas por ondas ultrassônicas. A revisão

¹² Matrizes ortogonais de Taguchi são delineamentos experimentais que geralmente requerem uma fração dos delineamentos experimentais completos. Matrizes ortogonais permitem a estimativa dos efeitos de cada fator na variável resposta, independentemente de outros fatores

bibliográfica norteou a seleção dos níveis alto e baixo empregados nestes arranjos ortogonais, resumidos nas Tabelas 14 e 15. A única ressalva quanto à literatura fica com a escolha do nível baixo de temperatura, pois em temperaturas inferiores a 25°C o óleo de babaçu já se encontra no estado sólido, a 30°C os cristais encontram-se visualmente fundidos.

Tabela 12. Níveis adotados com os fatores independentes das transesterificações alcalinas pelo método tradicional

Fatores	Unidade	Níveis	
		1	2
Turbulência	rpm	200	400
Razão molar etanol/óleo	molar	4:1	6:1
Razão catalisador/óleo	% m/m	0,50	1,00
Tempo de reação	min	30	60
Catalisador	-	NaOH	KOH

Tabela 13. Níveis adotados com os fatores independentes das transesterificações alcalinas assistidas por ondas ultrassônicas

Fatores	Unidade	Níveis	
		1	2
Razão etanol/óleo	molar	3:1	6:1
Razão catalisador/óleo	% m/m	0,5	1,0
Tempo de reação	min	10	20
Tipo de catalisador	-	NaOH	KOH

Tabela 14. Arranjo ortogonal L16[†] – Procedimento experimental adotado com as transesterificações alcalinas tradicionais

Variáveis da reação de transesterificação (fatores Independentes)						
	Turbulência	Temperatura	Razão etanol/babaçu	Razão catal./babaçu	Tempo	Tipo de catalisador
Exp. 01	2	2	2	2	2	2
Exp. 02	2	2	2	2	1	1
Exp. 03	2	2	1	1	2	1
Exp. 04	2	2	1	1	1	2
Exp. 05	2	1	2	1	1	2
Exp. 06	2	1	2	1	2	1
Exp. 07	2	1	1	2	1	1
Exp. 08	2	1	1	2	2	2
Exp. 09	1	2	2	2	2	2
Exp. 10	1	2	2	2	1	1
Exp. 11	1	2	1	1	2	1
Exp. 12	1	2	1	1	1	2
Exp. 13	1	1	2	1	1	2
Exp. 14	1	1	2	1	2	1
Exp. 15	1	1	1	2	1	1
Exp. 16	1	1	1	2	2	2

[†]L16 corresponde a um planejamento fatorial fracionado 2⁴, podendo ser realizado com até 15 fatores com dois níveis de estudo.

*Os números 1 e 2 correspondem aos baixo e alto, respectivamente (Tabela 12).

Tabela 15. Arranjo ortogonal L8[†] – Procedimento adotado com as transesterificações alcalinas assistidas por ondas ultrassônicas

Variáveis da reação de transesterificação (fatores independentes)				
	Razão etanol/babaçu	Razão catal./babaçu	Tempo	Tipo de catalisador
Exp. 01	1	1	1	1
Exp. 02	1	1	2	2
Exp. 03	1	2	1	1
Exp. 04	1	2	2	2
Exp. 05	2	1	1	2
Exp. 06	2	1	2	1
Exp. 07	2	2	1	2
Exp. 08	2	2	2	1

[†]L8 corresponde a um planejamento fatorial 2³, podendo ser realizado com até 7 fatores em dois níveis de investigação.

*Os números 1 e 2 correspondem aos níveis baixo e alto, respectivamente (Tabela 13).

O tratamento dos dados, a geração dos gráficos e matrizes ortogonais foi realizada com auxílio do software estatístico Minitab® versão 15.1.1.0.

3.8. Ensaios de purificação dos ésteres etílicos

A síntese de ésteres etílicos utilizados nos ensaios de purificação foi realizada seguindo os procedimentos gerais descritos no item 3.7.1., exceto pela utilização de 100 g de óleo de babaçu refinado ao invés de 70 g. A reação de transesterificação utilizada para estes ensaios foi conduzida segundo os seguintes parâmetros reacionais: razão molar etanol/óleo de 6:1, temperatura de 30 °C, agitação de 400 rpm, 60 minutos de reação e 1,0% de KOH. Os produtos obtidos logo após o término da reação foram fracionados em duas partes iguais, as quais foram submetidas a procedimentos distintos de purificação.

O primeiro ensaio foi realizado conforme ilustra a Figura 20. Neste procedimento os produtos reacionais foram levados a um funil de decantação para separação gravimétrica das fases contendo o glicerol (inferior) e fase contendo os ésteres etílicos (superior). Após a separação, a fase superior contendo os ésteres etílicos foi submetida à lavagem com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. As águas de lavagem foram descartadas e os ésteres isolados submetidos à secagem com aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro sob agitação magnética branda por 5 min, seguidos de filtração a vácuo em papel de filtro de 25 µm de porosidade. Na sequência, os ésteres lavados e filtrados foram colocados em um rota-evaporador com atmosfera reduzida, a 70°C durante 25 minutos para remoção do álcool residual.

O segundo ensaio foi realizado conforme ilustra a Figura 21. Neste procedimento, 200 mL de hexano foram imediatamente adicionados aos produtos reacionais que em seguida foram levados a um funil de decantação para separação gravimétrica de fases. Após a separação, a fase superior contendo os ésteres etílicos e solvente foi submetida à lavagem com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. As águas de lavagem foram descartadas e os ésteres isolados foram submetidos à secagem com aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio anidro, sob agitação magnética branda por 5 min, seguidos de filtração a vácuo com papel de filtro de 25 µm de porosidade. Na sequência, os ésteres lavados e filtrados foram submetidos a um rota-evaporador com atmosfera reduzida, a 70°C durante 25 minutos para remoção do álcool residual e solvente.

Amostras dos ensaios 1 e 2 foram coletadas para posteriores análises com RMN ^1H , TGA e teores de glicerol livre, logo após a separação gravimétrica e durante as lavagens que se sucederam até o ajuste do pH e remoção do glicerol residual até os limites estabelecidos pela Resolução nº 7 da ANP. Os pontos de coleta foram destacados com a indicação (*) nos respectivos retângulos das Figuras 20 e 21.

Figura 20. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados no primeiro ensaio

Figura 21. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados no segundo ensaio¹³

Um terceiro ensaio de purificação foi realizado durante a purificação dos ésteres etílicos obtidos com o Experimento 3, realizado durante a otimização da transesterificação alcalina tradicional descrita no item 4.5. Este ensaio de purificação consistiu na adição de

¹³ Nas Figuras 20, 21 e 22 as abreviações OB, TAG, MG, DG e EEB referem-se ao óleo de babaçu, triglicerídeos, mono-glicerídeos, di-glicerídeos e ésteres etílicos de babaçu respectivamente. O símbolo indica procedimento de agitação.

aproximadamente 0,5 mL de ácido acético glacial ao meio reacional - suficiente para neutralizar o catalisador básico – imediatamente após o término da reação. Em seguida, o meio reacional foi levado ao funil de separação, após remoção da glicerina bruta, a fase contendo os ésteres etílicos foi coletada e submetida a lavagens com água destilada para remoção de glicerol residual e ajuste do pH. Na sequência, esta fase foi seca com aproximadamente 0,5 g de Na_2SO_4 anidro e levada a um rota-evaporador sob atmosfera reduzida a 70°C para remoção do álcool residual. Finalmente as amostras foram retiradas para avaliação do pH e dos teores de glicerol livre. O procedimento descrito está ilustrado na Figura 22.

Figura 22. Fluxograma dos procedimentos de purificação dos EE adotados com o terceiro ensaio

3.9. Síntese do padrão de ésteres etílicos do óleo de babaçu

Os ésteres etílicos do óleo de babaçu foram sintetizados por catálise básica homogênea, em duas etapas de conversão, segundo o procedimento descrito no item 3.7.1. Os parâmetros reacionais utilizados em ambas as etapas foram: razão molar etanol/óleo de 6:1, agitação em 400 rpm, 60 min de reação e 1,0% de KOH. O produto obtido nesta primeira etapa foi purificado conforme procedimento ilustrado na Figura 21, e descrito no item anterior. Em seguida os ésteres etílicos isolados foram novamente submetidos à reação de transesterificação, nos mesmos parâmetros de conversão seguindo novamente o

procedimento geral descrito no item 3.7.1. O produto reacional obtido foi novamente submetido às etapas de purificação.

Finalmente os ésteres duplamente reagidos e purificados foram levados a uma coluna cromatográfica composta de camadas alternadas de amido e alumina granular ativada (pH neutro), para a completa remoção de traços de MG, DG, triglicerídeos e glicerol não reagido (YATES; CALDWELL, 1993; COSTA NETO et al., 2004). Os ésteres etílicos isolados foram analisados por RMN ^1H e TGA para determinação dos teores de pureza do biodiesel gerado.

3.10. Quantificação das conversões em ésteres etílicos por RMN ^1H

Os ésteres etílicos obtidos de acordo com os procedimentos descritos no item anterior foram utilizados na preparação de um conjunto de misturas binárias de ésteres etílicos e óleo de babaçu refinado e filtrado. Estas misturas foram preparadas variando-se a concentração de EEB (ésteres etílicos de babaçu) em óleo de babaçu. As concentrações estudadas estão na Tabela 16.

As misturas foram preparadas e analisadas por RMN ^1H e a partir dos seus espectros foram calculadas as porcentagens de EEB em óleo de babaçu. Os resultados obtidos por RMN ^1H foram comparados com as porcentagens reais. Os cálculos realizados serão discutidos na sequência. As conversões obtidas neste trabalho foram calculadas conforme a metodologia desenvolvida nestes ensaios.

Tabela 16. Composição das misturas de EEB em óleo de babaçu

Misturas	EEB (%)	OB (%)	EEB + OB (g)
OB	0	100	-
EEB-10	10	90	4
EEB-20	20	80	4
EEB-30	30	70	4
EEB-40	40	60	4
EEB-50	50	50	4
EEB-60	60	40	4
EEB-70	70	30	4
EEB-80	80	20	4
EEB-90	90	10	4
EEB-95	95	5	4
EEB	100	0	4

EEB + OB = massa total de cada mistura binária

EEB = éster etílico de babaçu; OB = óleo de babaçu

A metodologia de cálculo proposta por Garcia (2006), para monitoramento de conversões envolvendo ésteres etílicos, consistiu basicamente na identificação das moléculas presentes, na região do 4,05 – 4,35 ppm, durante uma reação de transesterificação alcalina, através de RMN ^1H , a certificação foi realizada por RMN- ^{13}C ¹⁴. A Figura 23 ilustra estas identificações e atribuições de sinais.

¹⁴ A ressonância magnética dos núcleos de carbono consiste na determinação dos sinais emitidos pelo núcleo dos átomos de carbono através de interações com campos magnéticos e energia de radiofrequência induzidas. Esta é uma das técnicas absolutas utilizadas na determinação de compostos orgânicos.

Figura 23. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos

Como pode ser observado na Figura 23, no quarteto gerado pelos prótons do CH_2 etoxílico o desdobramento em menor deslocamento químico (4,08) é o único pico de ressonância que não apresenta sobreposição com nenhum outro sinal dos mono-, di- ou triglicerídeos. Através do fenômeno denominado desdobramento *spin-spin*, os picos de ressonância sofrem desdobramentos, que podem ser explicados empiricamente pela *regra do $n+1$* . Segundo esta regra, cada tipo de próton “percebe” o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Assim, seu pico de ressonância se desdobra em $(n+1)$ componentes. Esses desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, conforme indicado na Figura 24.

Figura 24. Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do $n+1$

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio metilênicos dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos do quarteto, que possuem uma área igual a $1/8$ da área total, mais os componentes internos, que têm áreas iguais a $3/8$ da área total do quarteto, conforme ilustra a Figura 25.

Em que: Ac_1 = área do componente 1; Ac_2 = área do componente 2; Ac_3 = área do componente 3; Ac_4 = área do componente 4

Figura 25. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos

Desta forma, a metodologia de cálculo proposta pela autora se resume à Equação 10.

$$\%EE = [(Ac_4 \times 8) / (Add + ee)] \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:

Ac_4 = área do componente 4.

A_{dd+ee} = área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm.

%EE = percentual de conversão em ésteres etílicos

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise da matéria-prima

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos com a caracterização do óleo de babaçu realizado nas duas amostras disponíveis para este trabalho. A primeira amostra encontrava-se em estoque por um período superior a 8 meses, e a segunda amostra foi analisada assim que recebida. A análise física e química da matéria-prima é uma etapa primordial a ser realizada previamente às transesterificações em meio alcalino, pois os teores de ácido graxos livres e de água interferem nas conversões por meio das reações paralelas de saponificação e hidrólise. Estas reações reduzem a conversão em ésteres etílicos e também dificultam os processos de separação de fases e purificação.

Os resultados mostram que o óleo de babaçu apresenta um bom comportamento frente à oxidação, o que pode ser avaliado pelos índices de peróxido e de iodo, este último está abaixo dos níveis estabelecidos pela EN 14214 (máx. 120), e o índice de peróxido continuou inferior a 30. Mesmo após o período de armazenamento estes índices exibem valores satisfatórios. Contudo, o resultado apresentado pelo índice de iodo não deve ser interpretado isoladamente, pois a composição química do óleo ou gordura também deve ser considerada (RAMOS et al., 2003), estes dados encontram-se na Tabela 11. Em conjunto, estas duas últimas informações podem ser utilizadas para prever a estabilidade do óleo frente à oxidação, ao passo que o índice de peróxido fornece informações sobre o estado de conservação do óleo. Sob este aspecto, o óleo de babaçu fornece indícios de um excelente comportamento, fazendo dele uma alternativa viável do ponto de vista da estocagem.

Em relação aos índices de acidez e teores de ácidos graxos livres pode ser observado um pequeno aumento em relação à matéria-prima estocada quando comparada àquela prontamente recebida. Um aumento nestes índices é esperado, pois mesmo quantidades pequenas de água livre promovem a hidrólise liberando ácidos graxos livres. Estas reações são agravadas pela temperatura, ou seja, quanto maior a exposição da matéria-prima a temperaturas elevadas maior será a extensão da hidrólise. De qualquer forma, os índices apresentados estão de acordo com o proposto na literatura, ou seja, teores de 0,5 a 1,0% de ácidos graxos livres (AGL), para que seja viável o emprego da transesterificação alcalina na obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos.

Tabela 17. Caracterização físico-química do óleo de babaçu

Óleo de babaçu				
Parâmetro	Unidade	Avaliado em 2008*	Avaliado em 2009 (após 8 meses)	Recém Recebido
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,65	0,74	0,45
Índice de peróxido	mEq/1000g	1,82	1,55	1,79
Índice de saponificação	mg KOH/g	238,2	244,4	238,87
Ácidos graxos livres	(%)	0,85	0,36	0,22
pH	-	5	5,00	6,00
Glicerol total	(%)	-	14,76	12,66
Índice de Iodo	g Iodo/g	25,38	16,73	14,73

*Da RÓS, 2009

4.2. Análises dos ésteres etílicos

4.2.1. Curva de calibração

Para verificar a veracidade do cálculo de conversão através da Equação 10, foram obtidos espectros de RMN ^1H de misturas de ésteres etílicos com óleo de babaçu, em proporções conhecidas variando de 5 a 100%. Os valores das composições reais encontram-se na Tabela 18. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,998 e o respectivo gráfico apresentado na Figura 26.

Tabela 18. Composição de misturas binárias (EEB/OB)

Misturas	% EE real	% EE (RMN)
OB	0,00	0,00
EEB-10	10,00	13,18
EEB-20	20,00	21,18
EEB-30	30,00	31,33
EEB-40	40,00	43,67
EEB-50	49,67	54,40
EEB-60	60,17	60,85
EEB-70	70,06	69,41
EEB-80	79,84	78,71
EEB-90	90,05	89,19
EEB-95	95,00	95,15
EEB	100,00	100,00

Figura 26. Gráfico de correlação dos dados de conversão em ésteres etílicos obtidos experimentalmente *versus* determinados por RMN ¹H segundo a Equação 10

Diante dos resultados obtidos para as condições locais e do coeficiente de correlação apresentado há suficientes evidências que esta metodologia é adequada para o monitoramento das conversões em ésteres etílicos.

4.2.2. Metodologia de cálculo adotada com os espectros de RMN ^1H

A Figura 27 (a) apresenta o espectro obtido com as análises de RMN ^1H para o padrão de ésteres etílicos, sintetizado conforme os procedimentos descritos no item 3.10. Já a Figura 27 (b) apresenta o espectro obtido com o óleo de babaçu refinado. A Figura 28 traz um exemplo dos cálculos de conversão realizados de acordo com a Equação 10 para uma mistura artificialmente preparada com 90% de EE e 10% de óleo de babaçu. Em estudos de conversões de óleos vegetais nos respectivos ésteres, a espectrometria de ressonância magnética do próton de hidrogênio fornece informações diretas sobre a quantidade de ésteres formados a partir da concentração inicial de triacilglicerídeos (MORGENSTERN et al., 2006; KNOTHE, 2000; GELBARD et al., 1995). Portanto o termo percentual de conversão em ésteres etílicos (%CEE) será utilizado para descrever também a concentração de ésteres etílicos presentes em cada amostra avaliada.

Figura 27. Espectros de RMN ^1H para: (a) ésteres etílicos purificados; (b) óleo de babaçu purificado

$$\%EE = (0,995 \times 8) / (0,995 + 7,548 + 0,362) = 89,38$$

Figura 28. Cálculos de conversão utilizando com espectros de RMN ^1H - Mistura contendo 90% de EE em óleo de babaçu

4.3. Delineamento experimental como ferramenta de otimização

A necessidade de desenvolver ou melhorar um processo, ou a formulação de um novo produto, muitas vezes, requer um procedimento experimental para avaliar os efeitos que suas variáveis ou fatores independentes exercem sobre a(s) variável(eis) resposta(s). Parece inerente aos pesquisadores, a opção de avaliar um fator por vez, mantendo as outras variáveis fixadas para “controlar” o processo. Ou seja, determinar as condições ótimas avaliando separadamente os fatores. No entanto, nos últimos 60 anos a procura por métodos científicos que diminuam os números de ensaios e aumentem a precisão dos resultados tem sido cada vez maior (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Box, Hunter e Hunter (1978), apresentaram um estudo de caso comparando os resultados da otimização do rendimento (em gramas) de um processo, tendo como

variáveis independentes a temperatura e o tempo avaliados através de dois procedimentos: estudo de uma variável por vez e usando o planejamento experimental fatorial. No primeiro exemplo o rendimento máximo atingido foi de 75 gramas e no segundo caso 91 gramas. Isto ocorre porque avaliando um fator por vez é como se as variáveis estivessem entrelaçadas umas às outras, enquanto que utilizando o planejamento fatorial os efeitos sinérgicos entre temperatura e tempo foram explorados e determinados, resultando a condição otimizada.

Com o mesmo intuito, as influências das variáveis independentes na reação de transesterificação alcalina foram investigadas através do planejamento experimental, aplicando a metodologia proposta por Genichi Taguchi originalmente desenvolvidas com o propósito de melhorar a qualidade de produtos manufaturados no Japão pós 2ª guerra mundial. O delineamento experimental com matrizes ortogonais de Taguchi tem sido amplamente utilizado como ferramenta da qualidade e também na identificação de fatores de relevância em processos industriais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). A metodologia consiste na avaliação dos efeitos que um conjunto de fatores e suas interações exercem sobre uma variável resposta, dependente deste processo ou sistema. Outra característica importante desta metodologia estatística é a avaliação da influência de variáveis externas, ou seja, das variáveis que não serão controladas durante o processo, seja por limitações ou restrições de ordem técnicas, seja por falta de interesse prático no seu controle (*e.g.* a velocidade de um automóvel pode ser ajustada pelo fabricante para responder à intensidade de pressão no acelerador, contudo o fabricante não pode prever o peso que será utilizado no automóvel que também interfere neste fator resposta). Estas interferências externas podem ser avaliadas juntamente com o fator resposta, através do conhecimento das razões sinal/ruído¹⁵ (S/N - do inglês: “signal to noise ratios”). Em resumo, esta metodologia visa à obtenção de processos “robustos”, ou seja, de processos pouco sensíveis às variáveis externas (ruídos), e ajustados nas melhores condições (níveis de operação) de cada fator independente.

Depois de conhecidos os fatores de maior importância para a reação de transesterificação alcalina segundo o método tradicional (com agitação mecânica), suportada pelos testes de significância estatística (Análise de Variância – ANOVA), pelas

¹⁵ Na prática a razão sinal/ruído avalia o comportamento da variável resposta (neste caso a conversão em ésteres etílicos) diante dos fatores não controláveis, tidos como ruídos do processo ou do sistema em avaliação. O cálculo é realizado em função da variável resposta, de acordo com a seguinte Equação:
 $SN = -10\log[\Sigma(1/Y^2)/n]$ onde: n = num. de observações e Y = variável resposta.

análises gráficas dos fatores e interações em função da média de conversão e do comportamento destas variáveis diante dos ruídos, procedeu-se a realização de um novo procedimento experimental, cujo intuito foi otimizar, em escala laboratorial, a reação de transesterificação alcalina tradicional. Quanto às transesterificações alcalinas assistidas por ondas ultrassônicas, este procedimento de otimização não foi adotado, uma vez que este estudo de escala laboratorial tem por objetivo a comparação entre os dois métodos e a transferência de escala visando a uma aplicação industrial, implicaria condições diferentes das adotadas (tipo de reator, transdutor de ondas ultrassônicas e condução do processo). Isto demandaria novos estudos e pesquisas, que estariam além do escopo deste trabalho.

4.3.1. Transesterificação alcalina tradicional

O desenvolvimento dos ensaios apresentados no planejamento experimental mostrado na Tabela 12, seguindo os níveis apresentados na Tabela 14, permitiu a obtenção e coleta de dados sobre a conversão em ésteres etílicos. Estes dados foram processados através do software Minitab[®]. A seguir, serão apresentados e discutidos os principais resultados gerados através desta metodologia estatística.

Observações quantitativas sobre os rendimentos globais não foram realizadas nesta etapa, em razão da quantidade de experimentos e, também, em razão do objetivo deste estudo, que foi primariamente o conhecimento do grau de conversão¹⁶ em ésteres etílicos. A lavagem e purificação dos ésteres podem contribuir para a discrepância entre os valores reais destas conversões e os valores obtidos após as etapas de purificação. A literatura também permite concluir que elevadas conversões conduzem aos melhores rendimentos. Observações qualitativas em relação a cada ensaio serão feitas no item 4.4. As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados obtidos com os experimentos realizados segundo os arranjos ortogonais propostos pela metodologia de Taguchi.

¹⁶ Numa reação de transesterificação, o rendimento global, ou seja, a quantidade em massa de ésteres recuperados (comparados a um valor teórico), considera para os respectivos cálculos, as perdas por arraste provenientes do processo de purificação e lavagem. Já o grau de conversão, ou simplesmente a conversão em ésteres, mede a quantidade de ésteres obtidos a partir da massa inicial do óleo vegetal.

Tabela 19. Conversão em EE obtidas com a realização dos experimentos de transesterificação alcalina pelo método tradicional

Variáveis da reação de transesterificação (fatores Independentes)							Conversão ésteres etílicos - CEE (fator dependente)	
	Turbulência	Temperatura	Razão etanol/babaçu	Razão catal./babaçu	Tempo	Tipo de catalisador	Média %CEE com N ₂	%CEE sem N ₂
Exp. 01	2	2	2	2	2	2	96,53	94,88
Exp. 02	2	2	2	2	1	1	98,56	98,71
Exp. 03	2	2	1	1	2	1	59,15	73,77
Exp. 04	2	2	1	1	1	2	59,10	55,36
Exp. 05	2	1	2	1	1	2	94,35	89,73
Exp. 06	2	1	2	1	2	1	87,24	87,14
Exp. 07	2	1	1	2	1	1	69,11	60,45
Exp. 08	2	1	1	2	2	2	91,29	77,67
Exp. 09	1	2	2	2	2	2	87,40	79,19
Exp. 10	1	2	2	2	1	1	99,30	99,05
Exp. 11	1	2	1	1	2	1	74,02	72,10
Exp. 12	1	2	1	1	1	2	67,52	69,21
Exp. 13	1	1	2	1	1	2	79,81	84,55
Exp. 14	1	1	2	1	2	1	89,66	85,31
Exp. 15	1	1	1	2	1	1	31,97	32,36
Exp. 16	1	1	1	2	2	2	83,09	78,22

*1 e 2 representam os níveis baixo e alto, respectivamente.

Tabela 20. Conversão em EE obtidas com a realização dos experimentos de transesterificação alcalina sob a influência de ultrassons

Variáveis da reação de transesterificação (fatores independentes)					Conversão ésteres etílicos (fator dependente)	
	Razão etanol/babaçu	Razão catal./babaçu	Tempo	Tipo de catalisador	Média %CEE	
Exp. 01	1	1	1	1	38,65	
Exp. 02	1	1	2	2	70,08	
Exp. 03	1	2	1	1	40,56	
Exp. 04	1	2	2	2	66,86	
Exp. 05	2	1	1	2	65,31	
Exp. 06	2	1	2	1	66,18	
Exp. 07	2	2	1	2	99,29	
Exp. 08	2	2	2	1	99,62	

*1 e 2 representam os níveis baixo e alto, respectivamente.

4.3.1.1. Efeito dos fatores independentes na média de conversões em EE e na razão sinal/ruído

As Figuras 29 e 30 apresentam os efeitos da cada fator controlável na média de conversão em ésteres etílicos e na razão sinal/ruído, respectivamente. Nestas duas figuras, os efeitos de cada fator são avaliados sem a influência das interações.

*1 e 2 referem-se aos níveis baixo e alto respectivamente.

Figura 29. Gráfico dos efeitos dos fatores controláveis na média de conversão em ésteres etílicos – transesterificação alcalina tradicional

*1 e 2 referem-se aos níveis baixo e alto respectivamente.

Figura 30. Gráfico dos efeitos dos fatores controláveis na média de conversão em ésteres etílicos diante dos ruídos – transesterificação alcalina tradicional

Ambos os gráficos mostram o comportamento dos fatores ajustáveis da reação da transesterificação alcalina em função da variável resposta. Contudo, o gráfico da Figura 30 representa a conversão em ésteres etílicos diante dos fatores não controláveis (os ruídos). Na prática, este gráfico representa a conversão realizada na ausência de atmosfera de nitrogênio.

As interações entre os fatores controláveis avaliados encontram-se nos respectivos gráficos das Figuras 31 e 32. Constatada a existência de interações relevantes, estes gráficos são utilizados para avaliar o quanto o efeito de um fator depende do nível de outro fator controlável, bem como o efeito desta interação na variável resposta. Diante de interações significativas, a influência dos fatores controláveis envolvidos não deve ser considerada de forma independente. Se as linhas plotadas nestes gráficos, que relacionam dois fatores em níveis distintos, forem paralelas umas às outras é indicativo da não existência de interação. A interação significativa existe quando há o cruzamento entre estas linhas dentro da região avaliada (entre os níveis adotados).

Figura 31. Gráfico de interações dos fatores principais em função da média de conversão em ésteres etílicos – transesterificação alcalina tradicional

Figura 32. Gráfico de interações dos fatores principais em presença dos ruídos – transesterificação alcalina tradicional

i) Razão molar etanol/óleo de babaçu

Tanto a média de conversão em ésteres etílicos, quanto a razão sinal/ruído foram favorecidas com o emprego da razão molar 6:1, ou seja, o dobro da razão estequiométrica. Este fator mostrou-se bastante sensível à variação dos níveis e apresentou uma acentuada inclinação para elevadas conversões quando se adotou o nível mais alto. De acordo com a literatura, a razão estequiométrica álcool/óleo é o fator mais importante envolvido numa reação de transesterificação. Devido a esta reação constituir-se num equilíbrio dinâmico entre reagentes e produtos, o excesso de álcool aumenta a conversão em ésteres, deslocando o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. Os resultados mostrados com este trabalho estão de acordo com o previsto por outros autores, mostrando que a razão estequiométrica é também o principal fator controlável a influenciar na conversão de ésteres etílicos. Com relação às interações, este fator apresentou somente uma interação significativa com o tempo de reação (Figura 31), mostrando que, independentemente do nível adotado (30 ou 60 minutos), as conversões são maiores quando empregado o dobro da razão molar etanol/óleo.

ii) Turbulência

A turbulência apresentou-se como um fator de efeito mediano para as conversões em ésteres etílicos. Pelos gráficos da Figura 29 pode-se constatar que o emprego de turbulência em nível alto, obtidas com o ajuste da agitação mecânica em 400rpm, resultou em melhores conversões. De forma semelhante, na Figura 30 percebe-se que a relação sinal/ruído também foi maximizada. Na revisão bibliográfica destacou-se a importância da turbulência nos estágios iniciais de uma reação de transesterificação em meio alcalino, e em função de uma pobre difusão entre reagentes nos primeiros instantes da reação é esperado que sistemas turbulentos promovam maiores conversões em menores intervalos de tempo. Numa outra abordagem, assim que a fase controlada pela transferência de massa é superada, a manutenção de sistemas com elevados níveis de turbulência pode favorecer as reações reversas, em razão da recombinação do glicerol com mono- e di-glicerídeos nos estágios finais da reação (FILLIÈRE; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 1995). Outro problema que pode advir da manutenção de vigorosas taxas de agitação, e consequentemente na manutenção de altos níveis de turbulência, durante o curso da reação

de transesterificação é a elevação do tempo gasto na separação gravimétrica entre os ésteres e o glicerol formado. Os resultados sugerem que os níveis de turbulência adotados neste estudo são suficientes para uma boa conversão em ésteres etílicos, hipoteticamente se fosse escolhido um nível inferior a 200rpm, os resultados seriam mais evidentes quanto à importância da turbulência. Outra hipótese, que também poderia auxiliar na compreensão dos dados, seria que a faixa adotada para estes estudos pode estar inserida numa região ótima de trabalho, ou seja, a adoção de regimes turbulentos que excedam aos níveis avaliados não promove acréscimos significativos no grau de conversão.

Por se tratar de um fator que frequentemente está em sinergia com os demais fatores controláveis, as interações entre turbulência, temperatura e tempo foram primariamente investigadas. Os gráficos de interações mostram que o ajuste da turbulência em nível alto, ou seja, agitação mecânica em 400rpm, e ajuste da temperatura em nível baixo (30°C) resultaram em maiores conversões. Esta constatação sugere que o mecanismo cinético descrito para a transesterificação com metanol, na qual a conversão de um modo geral é favorecida por altas temperaturas, difere em algum aspecto do mecanismo cinético da transesterificação com etanol. Outra hipótese que poderia ajudar na compreensão deste comportamento, é que pode estar havendo uma espécie de compensação entre as energias mecânica e térmica cedidas ao sistema reacional. No entanto, a completa compreensão deste comportamento depende do desenvolvimento de estudos sobre a cinética de transesterificação da reação com etanol. A turbulência do sistema reacional também apresentou uma pequena interação com o tempo, o que pode ser avaliado cruzando-se os dados destes dois fatores controláveis nos respectivos gráficos das Figuras 31 e 32. Embora a extensão desta interação seja pequena, pode-se notar que a conversão é melhor quando o sistema é ajustado em elevadas turbulências, ou seja, agitação mecânica em 400rpm. Esta constatação reforça as comprovações experimentais realizadas por Nouredдини e Zhu (1997) e Stamenkovic et al. (2007), de que a manutenção de elevados níveis de turbulência contribuem para redução do tempo de conversão. Por indução do comportamento apresentado pelas retas destes fatores, pode-se prever que agitações menores que 200rpm levariam ao cruzamento das retas destes fatores, o que caracterizaria a existência de forte interação. De fato, o nível baixo de turbulência selecionado para este estudo considerou as recomendações feitas pela literatura, ou seja, agitações maiores do que 200rpm.

iii) Temperatura

Quando avaliada de forma independente, a temperatura pode ser interpretada como parâmetro pouco sensível para a etanolise do óleo de babaçu dentro dos intervalos adotados com estes experimentos (30 a 60°C). As Figuras 29 e 30 mostram que o efeito deste fator na conversão em ésteres etílicos foi bastante modesto. Em estudos semelhantes com transesterificação etanólica, Fillières, Benjelloun-mlayah e Delmas (1995), chegaram a conclusões semelhantes, ou seja, que este fator não é um parâmetro sensível para a reação, sendo o seu efeito relevante apenas para os 30 primeiros minutos de reação. Os autores relataram também que temperaturas muito altas, próximas do ponto de ebulição do etanol, têm efeito negativo na conversão e em temperaturas muito baixas ($< 2,5^{\circ}\text{C}$) a reação é possível, porém a solubilidade do etanol em óleo fica comprometida.

Com relação às interações, a temperatura apresentou modesta interação com a turbulência do sistema, mostrando que melhores conversões são obtidas quando a temperatura é ajustada em nível baixo (30°C) e a turbulência em nível alto (400rpm). Já com relação ao tempo, a interação foi significativa sendo que o cruzamento das retas é acentuado, mostrando que a 30°C e 60min obtêm-se as melhores conversões, da mesma forma, a razão sinal/ruído foi favorecida por esta configuração. Embora este fator tenha uma influência relativamente pequena no processo, quando avaliado de forma individual, as interações mostram que as melhores conversões são obtidas com temperaturas ajustadas em nível baixo, ou seja, 30°C. Estas constatações podem ser um indicativo de que a faixa de temperatura adotada está sob uma região de interação quadrática entre estes fatores, ou seja, existe um ponto de trabalho onde a conversão é máxima. Este comportamento peculiar não estaria em evidência se o fator fosse avaliado de forma individual. De qualquer forma, os dados mostram que temperaturas próximas às condições ambientes locais (27 a 30°C) favorecem as conversões em ésteres etílicos.

iv) Tipo e razão ponderal catalisador/óleo

A Figura 29 mostra que a conversão em ésteres etílicos não é afetada pela escolha do catalisador (NaOH ou KOH), restando como critérios de escolha, o custo envolvido na sua aquisição e utilização, especialmente durante as etapas de purificação. Entretanto, quando o processo é conduzido na ausência de nitrogênio, nota-se uma pequena inclinação

na reta, mostrando que melhores conversões são favorecidas com o uso de KOH (Figura 30). Existem relatos na literatura que atestam a superioridade dos catalisadores de hidróxido de potássio em relação aos catalisadores de hidróxido de sódio (STAVARACHE; VINATORU; MAEDA, 2006; VICENTE et al., 2004), especialmente com relação às operações de purificação, nas quais a formação de sabões empregando este catalisador é menor. Experimentalmente, condições semelhantes foram encontradas com o desenvolvimento deste trabalho, que baseado nos resultados, também sugere a utilização de KOH nas reações de transesterificação.

Estatisticamente, pode-se afirmar que conversões satisfatórias são obtidas com o emprego de ambos os catalisadores. No entanto, resguardados os custos envolvidos na aquisição, a utilização de KOH é preferível, pois facilita as etapas de purificação formando menores quantidades de sabões e emulsões, mesmo que este catalisador tenha pureza menor (neste estudo o catalisador potássico foi utilizado com 85% de pureza, em contraste aos 99 % do catalisador NaOH). Também deve ser destacado que a concentração molar do catalisador de potássio é menor comparada ao catalisador de sódio - 1% em massa de ambos os catalisadores equivale a 0,0125 mols de KOH contra 0,0175 mols de NaOH. Em função da reação de formação dos alcóxidos básicos, que gera um mol do alcóxido para cada mol de etanol e catalisador, fica evidente que o uso de KOH é mais efetivo para a reação de transesterificação. Como este fator não apresentou interações significativas, a interpretação dos seus efeitos na variável resposta pode ser feita de forma direta.

Com relação às quantidades mássicas destes catalisadores, os dados mostram que existe uma pequena inclinação ao uso de 1% de catalisadores com relação à massa de óleo de babaçu. As relações sinal/ruído mostram que praticamente não há interação com a conversão em ésteres etílicos. Com relação às interações, os dados mostram que duas interações foram fortemente significativas. Uma delas, em função da turbulência, mostra que o emprego de 1% de catalisadores conduz aos melhores resultados quando a turbulência é ajustada em nível alto. Considerando que o catalisador é constantemente regenerado no sistema, este fato pode ser explicado pelo aumento do número de colisões efetivas devido à maior disponibilidade de catalisadores para a reação e também pela melhora nas condições de transferência de massa sob elevadas agitações. A outra interação de relevância deu-se com o tempo, mostrando que 1% de catalisadores também promove melhores conversões quando o tempo é ajustado para 60min. Os resultados sugerem que a quantidade de catalisadores utilizada com o nível alto é suficiente para obtenção de

conversões satisfatórias, ou seja, conversões acima de 96,5% segundo ANP. De fato, alguns autores como Fillière, Benjelloun-mlayah e Delmas (1995), mostraram que valores superiores a 1% não promovem aumentos significativos no grau de conversão. Além disso, quantidades excessivas de catalisadores (acima de 1,5%) resultam na formação de maiores quantidades de sabões dificultando o processo de purificação.

v) Tempo

Neste estudo, o tempo apresentou-se como sendo um fator de relevância. Entretanto, sua análise deve ser feita levando em consideração suas interações, uma vez que o tempo frequentemente apresenta-se como um fator cujo efeito depende de outros fatores controláveis. De uma forma ampla, a literatura permite concluir que na ausência de otimização dos principais fatores controláveis, tais como a turbulência, a temperatura e quantidade mássica de catalisadores, conversões satisfatórias são obtidas com 60 minutos nas transesterificações alcalinas. Os dados apresentados nos gráficos de interação mostram que para a maioria dos fatores avaliados em função do tempo (turbulência, temperatura, razão mássica catalisador/óleo e razão molar etanol/óleo), as melhores conversões foram obtidas com 60min de reação. Contudo, o comportamento apresentado pelas retas que representam o nível baixo dos fatores turbulência, razão molar etanol/óleo e temperatura mostra que existe uma inclinação positiva diante da variação de níveis, sugerindo que através da otimização do processo é possível reduzir o tempo de reação.

4.3.1.2 Avaliação estatística dos resultados

Em análises estatísticas, quando uma hipótese nula é verdadeira, e durante a tomada de decisão ela é rejeitada, um erro do tipo I é cometido. Esta probabilidade de cometer um erro do tipo I é chamada de alfa (α) e, muitas vezes, refere-se ao nível de confiabilidade de uma distribuição normal de dados. É comum o emprego do valor de alfa variando de 0,05 a 0,10 que corresponde à adoção de um intervalo de confiança entre 95 e 90%, respectivamente, desta forma o *teste p* de hipóteses assume o mesmo valor de alfa. Se o valor de alfa encontrado é maior do que o alfa estabelecido, este dado é considerado estatisticamente não significativo; caso contrário, se o valor for menor que o α adotado, o dado é considerado estatisticamente significativo. Quando o alfa é escolhido para um

determinado experimento, deve ser considerada a importância de se detectar uma associação significativa quando esta na realidade não existe. Quanto maior a seriedade do erro de tipo I, menor deve ser a probabilidade de que este erro ocorra. Desta forma, menores valores de alfa devem ser atribuídos ao experimento. As tabelas de análise de variância (ANOVA) permitem a identificação dos fatores estatisticamente significativos para o sistema avaliado, diante do p-valor previamente adotado. A seguir serão apresentadas as Tabelas 21, 22 e 23 que trazem a análise de variância para os efeitos dos fatores e interações em função da conversão em ésteres etílicos, da razão sinal/ruído e da variabilidade do sistema.

Tabela 21. ANOVA para as médias de conversão em ésteres etílicos¹⁷

Fatores	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Turbulência	1	100,7	100,7	100,7	1,6	0,275
Temperatura	1	59,91	59,91	59,91	0,95	0,384
Razão Etanol/Óleo	1	2462,89	2462,89	2462,89	39,13	0,003
Razão Catal./Óleo	1	38,67	38,67	38,67	0,61	0,477
Tempo	1	254,08	254,08	254,08	4,04	0,115
Tipo Catalisador	1	76,52	76,52	76,52	1,22	0,332
Turbulência*Temperatura	1	168,12	168,12	168,12	2,67	0,178
Turbulência*Razão Catal./Ól	1	199,37	199,37	199,37	3,17	0,15
Turbulência*Tempo	1	28,77	28,77	28,77	0,46	0,536
Temperatura*Tempo	1	337,96	337,96	337,96	5,37	0,081
Razão Etanol/Óleo*Tempo	1	630,83	630,83	630,83	10,02	0,034
Resíduo	4	251,74	251,74	62,94		
Total	15	4609,57				

¹⁷Os termos **GL**, **Seq. S.Q.**, **S.Q. Ajust.**, **M(SQ) Ajust.** e **F** apresentados com as Tabelas ANOVA significam respectivamente: O Grau de Liberdade; Soma Sequencial dos Quadrados; Soma dos Quadrados Ajustada; Média da Soma de Quadrados Ajustada (S.Q. Ajust. dividida pelo GL) e Fator estatístico utilizado para avaliar a significância da fonte de variabilidade e base de cálculo dos p-valores.

*Seq. S.Q. mede a variabilidade na resposta em função da adição do respectivo termo no modelo de forma sequencial de acordo com a descrita na coluna dos Fatores/Fonte, já S.Q. Ajust. mostra a variabilidade de cada termo de forma independente.

** A soma de quadrados também é conhecida como soma dos desvios quadráticos.

Nas tabelas ANOVA os valores para alfa são apresentados na última coluna, o valor de alfa adotado com estes ensaios foi de 0,10, este valor é plausível diante dos resultados e as consequências de um erro do tipo I não justificam a adoção de um valor alfa menor, que excluirá a tomada de decisões acerca de alguns fatores e interações cujo valor é bem próximo e de relevância para este tipo de reação. Assim, diante dos dados apresentados na Tabela 21, somente o fator razão etanol/óleo, e as interações entre temperatura*tempo e razão etanol/óleo*tempo são significativas com o p-valor adotado. No entanto, outros fatores e interações apresentam valores muito próximos do limite considerado (turbulência*razão catal./óleo e tempo), isto é um indicativo de que estes fatores e interações devem ser incluídos em posteriores estudos de otimização. Como regra geral, fatores ou interações com valores muito distantes do p-valor adotado podem ser desconsiderados. Conclusões semelhantes podem ser feitas para os dados da Tabela 22 que apresenta a análise de variância para os efeitos dos fatores controláveis e suas interações sobre a média de conversão na presença dos ruídos.

Tabela 22. ANOVA para a conversão em função da razão sinal/ruído

Fatores	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Turbulência	1	2,2305	2,2305	2,2305	1,18	0,339
Temperatura	1	1,6393	1,6393	1,6393	0,87	0,405
Razão Etanol/Óleo	1	38,1805	38,1805	38,1805	20,19	0,011
Razão Catal./Óleo	1	0,0006	0,0006	0,0006	0	0,986
Tempo	1	6,5776	6,5776	6,5776	3,48	0,136
Tipo Catalisador	1	2,7446	2,7446	2,7446	1,45	0,295
Turbulência*Temperatura	1	4,6902	4,6902	4,6902	2,48	0,19
Turbulência*Razão Catal./Ól	1	5,1883	5,1883	5,1883	2,74	0,173
Turbulência*Tempo	1	1,4635	1,4635	1,4635	0,77	0,429
Temperatura*Tempo	1	6,7819	6,7819	6,7819	3,59	0,131
Razão Etanol/Óleo*Tempo	1	11,7482	11,7482	11,7482	6,21	0,067
Resíduo	4	7,5635	7,5635	1,8909		
Total	15	88,8087				

A Tabela 23 mostra a ANOVA para a variabilidade dos resultados em presença dos ruídos. Estatisticamente, os dados mostram que nenhum dos fatores ou interações contribui diretamente para a variabilidade do sistema. Consequência direta desta constatação é que o

ruído avaliado, representado pelas variações de umidade diárias e níveis de CO₂ não são relevantes para o processo de conversão em ésteres etílicos. Pode-se afirmar também que a conversão, de uma forma geral, se processa de forma constante, ou seja, a fonte de variabilidade dos resultados não está nos fatores controláveis investigados. De fato alguns autores realizaram estudos com atmosferas inertes e concluíram que os gastos envolvidos na sua manutenção não justificam as melhoras no grau de conversão.

Tabela 23. ANOVA para a variabilidade do sistema em presença dos ruídos

Fatores	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Turbulência	1	0,0673	0,0673	0,06733	0,02	0,895
Temperatura	1	0,6253	0,6253	0,62534	0,18	0,69
Razão Etanol/Óleo	1	5,0762	5,0762	5,07623	1,49	0,289
Razão Catal./Óleo	1	0,4558	0,4558	0,45584	0,13	0,733
Tempo	1	2,5903	2,5903	2,59027	0,76	0,432
Tipo Catalisador	1	7,9715	7,9715	7,97152	2,35	0,2
Turbulência*Temperatura	1	0,0091	0,0091	0,00909	0	0,961
Turbulência*Razão Catal./Ól	1	0,5588	0,5588	0,55882	0,16	0,706
Turbulência*Tempo	1	2,0115	2,0115	2,01147	0,59	0,485
Temperatura*Tempo	1	4,3284	4,3284	4,32841	1,27	0,322
Razão Etanol/Óleo*Tempo	1	0,3898	0,3898	0,38984	0,11	0,752
Resíduo	4	13,5972	13,5972	3,3993		
Total	15	37,6814				

4.3.1.3 Elaboração do modelo

As tabelas de respostas são utilizadas na seleção dos melhores níveis de ajuste para cada fator e consequentemente na elaboração de um modelo de processo que tem por objetivo a seleção das melhores condições de operação (níveis de cada fator). Em geral, a otimização do processo ou do sistema avaliado é feita buscando-se a redução da variabilidade, quando esta é significativa, e a maximização das razões sinal/ruído (o que torna o processo robusto frente às variações externas) e da variável resposta (neste caso a CEE). Os valores *delta* e *ranking* são utilizados na escolha dos fatores de maior impacto na variável resposta. Estes valores medem o efeito que a variação dos níveis causa à variável resposta, sendo que as respectivas ordens de importância são dadas pelo ranking,

ordenados de forma crescente. Durante esta etapa, as tabelas de ANOVA ajudam na seleção dos fatores que podem ser desconsiderados do modelo. Entretanto, em função de suas interações, fatores controláveis cuja relevância foi considerada não significativa durante as avaliações individuais devem ser incluídos no modelo.

Diante deste contexto, embora os fatores temperatura e turbulência, quando avaliados isoladamente, possam ser considerados estatisticamente irrelevantes, existem importantes interações com os demais fatores, além do que os valores de alfa apresentados por estes fatores estão muito próximos do p-valor adotado. Desta forma estes dois fatores foram incluídos no quadro de seleção dos melhores níveis. A seguir são apresentadas as tabelas de resposta para os respectivos níveis, para a média de conversão, para a razão sinal/ruído e para o logaritmo natural do desvio padrão¹⁸ (Tabelas 24 a 26).

Tabela 24. Tabela de resposta para a razão sinal/ruído

Nível	Turbulência	Temperatura	Razão Etanol/Óleo	Tipo de Catalisador	Tempo
2	37,95	37,90	39,13	37,99	38,22
1	37,21	37,26	36,04	37,17	36,94
Delta	0,75	0,64	3,09	0,83	1,28
Ranking	4	5	1	3	2

Na Tabela 24 estão posicionados em ordem crescente os fatores de maior impacto na razão sinal/ruído. A razão etanol/óleo, seguida do tempo e tipo de catalisador são os fatores com maior variação diante da alternância dos níveis alto e baixo, o que pode ser avaliado pela dimensão exibida pelos respectivos *delta*. Os dados contidos nesta tabela refletem os efeitos dos fatores sobre a média de CEE na presença dos ruídos. Na Tabela 25 novamente a razão etanol/óleo aparece como o fator de maior impacto, seguida do tempo e turbulência. Esta tabela mostra os efeitos dos fatores principais em função da conversão em ésteres etílicos sem a influência dos ruídos.

¹⁸Logaritmo natural do desvio padrão é adotado no lugar do desvio padrão em razão de seu melhor ajuste à modelos de predição de resultados. O logaritmo natural do desvio padrão é uma medida direta da variabilidade do sistema.

Tabela 25. Tabela de resposta para a média de conversão em ésteres etílicos

Nível	Turbulência	Temperatura	Razão Etanol/Óleo	Tipo de Catalisador	Tempo
2	80,81	80,24	90,71	80,49	82,29
1	75,80	76,37	65,90	76,12	74,32
Delta	5,02	3,87	24,81	4,37	7,97
Ranking	3	5	1	4	2

A Tabela 26 mostra a contribuição de cada fator controlável para a variabilidade do sistema em presença dos ruídos. Os fatores de maior impacto na variabilidade são o tipo de catalisador, seguido pela razão etanol /óleo e o tempo.

Tabela 26. Tabela de resposta para o logaritmo natural do desvio padrão

Nível	Temperatura	Razão Etanol/Óleo	Razão Catal./Óleo	Tempo	Tipo de Catalisador
2	0,22	-0,15	0,24	0,82	1,12
1	0,61	0,98	0,58	0,01	-0,29
Delta	0,40	1,13	0,34	0,80	1,41
Ranking	4	2	5	3	1

Após uma análise preliminar dos dados contidos nestas tabelas, podem ser desconsiderados da estruturação do modelo de ajuste, fatores cujos ranking são superiores a terceira posição. Embora a temperatura e a turbulência, se enquadrem nesta abordagem, os resultados obtidos com as interações mostram que estes fatores devem compor a estruturação do modelo. A Tabela 27 resume as melhores condições de ajuste para os respectivos níveis avaliados, esta tabela foi montada com base nos dados apresentados nas Tabelas 24 e 25, os fatores propostos pela Tabela 26, em função dos resultados apresentados na respectiva tabela de ANOVA, não foram considerados relevantes para a estruturação deste modelo.

Tabela 27. Melhores condições de ajuste para os níveis dos principais fatores da reação de transesterificação alcalina tradicional

Principais respostas	Turbulência	Temperatura	Razão Etanol/Óleo	Tempo	Tipo de Catalisador
Sinal/ruído	2	2	2	2	2
Média	2	2	2	2	2
Ln Desvio Padrão	2	1	1	2	2

Uma vez definidos os fatores que devem compor o modelo, a escolha do melhor ajuste de processo é feita com base na simulação das principais combinações apresentadas na Tabela 27 que inclui os fatores de turbulência, temperatura, razão etanol/óleo, tempo e tipo de catalisador. Estas simulações, realizadas com auxílio do software estatístico, foram obtidas através de um modelo estatístico constituídos destes fatores e suas interações, levantadas com as tabelas de resposta e gráficos de interações. Além das combinações propostas, que visam à redução da variabilidade e a maximização da média de CEE e da razão S/N, outras combinações podem ser feitas e simuladas almejando algum objetivo específico. As combinações propostas são apresentadas na Tabela 28 e os respectivos resultados da simulação encontram-se na Tabela 29. Os fatores tempo e tipo de catalisador foram excluídos desta montagem, uma vez que os níveis destes fatores apontam para o mesmo ajuste, ou seja, para o nível alto. Na Tabela 28, a 2ª combinação corresponde àquela obtida através das combinações de ajuste sugeridas pelas tabelas de resposta, e a 4ª combinação foi inserida em função dos resultados obtidos experimentalmente e do comportamento mostrado pelas interações temperatura*tempo e temperatura*turbulência que se mostraram favoráveis a melhores conversões a 30°C, as demais combinações foram propostas em função da redução dos gastos envolvidos na reação.

Tabela 28. Principais combinações de ajuste propostas para o modelo estatístico elaborado para a transesterificação alcalina tradicional

Arranjos	Turbulência	Temperatura	Razão Etanol/Óleo
1ª Combinação	1	1	1
2ª Combinação	2	2	2
3ª Combinação	1	1	2
4ª Combinação	2	1	2
5ª Combinação	1	2	2

Tabela 29. Resultados previstos com o modelo estatístico

Valores Estimados Arranjos/Modelo	S/N	Média %CEE	Ln (DP)
1ª Combinação	36,93	74,34	0,79
2ª Combinação	39,53	93,35	0,50
3ª Combinação	38,30	86,60	-0,65
4ª Combinação	40,19	98,67	-0,14
5ª Combinação	37,64	81,27	-0,001

Segundo a Tabela 29, o melhor ajuste para obtenção dos melhores resultados é a quarta combinação, isto é, agitação em 400rpm, temperatura em 30 °C e razão etanol/óleo de 6:1. Embora a segunda combinação se apresente como sendo a escolha mais balanceada, em função dos objetivos gerais, a quarta combinação atende um dos principais objetivos deste estudo que é a obtenção de conversões em ésteres etílicos cujos valores estejam dentro do limite estabelecido pela ANP ($> 96,5\%$). Além disso, estatisticamente, os dados de análise de variância dos termos, mostram que as tomadas de decisões podem ficar restritas à média de conversão em ésteres etílicos, uma vez que a variabilidade e as razões sinal/ruído mostraram-se pouco significativas. Diante destas considerações, a combinação proposta pelo quarto arranjo foi adotada como modelo de ajuste e a realização de um novo ensaio de confirmação dos resultados simulados foi realizada de acordo com os níveis propostos por esta combinação. Como resultado deste ensaio, as conversões em ésteres etílicos alcançadas foram superiores a 99%, confirmando a veracidade do modelo. O coeficiente de correlação envolvido nesta simulação é de 94,7%. Este ensaio foi utilizado como base para realização dos procedimentos de purificação que serão descritos

no item 4.4 juntamente com os cálculos envolvendo o rendimento mássico das etapas de purificação em ésteres etílicos.

4.3.2. Transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas

O principal objetivo destes experimentos foi avaliar o comportamento da reação de transesterificação alcalina com etanol e óleo de babaçu, obtendo dados suficientes para a comparação com a metodologia tradicional. O delineamento experimental foi utilizado para avaliar a influência dos fatores controláveis, bem como a influência de suas interações nas conversões em ésteres etílicos na presença de ondas ultrassônicas. A sonólise é conhecida por promover a especificidade das reações e, de acordo com a literatura, é capaz de promover intensa transferência de fases entre os reagentes, o que é primordial para obtenção de boas conversões em ésteres durante transesterificações alcalinas em meio homogêneo. A seguir, serão apresentados os principais resultados obtidos com esta metodologia. Estes dados serão discutidos de forma análoga à discussão realizada com a transesterificação alcalina tradicional, tendo em mente que estes dados visam à avaliação da viabilidade da tecnologia de ultrassons com estas reações. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25 a 30°C) não sendo necessários os ajustes iniciais de temperatura para condução das reações.

4.3.2.1 Efeito dos fatores principais na média de conversão de ésteres etílicos

A Figura 33 mostra os efeitos da cada fator controlável na média de conversão em ésteres etílicos de forma individual. A Figura 34 apresenta as interações investigadas com estes experimentos, os dados mostram que não existem interações de relevância para o sistema, desta forma a interpretação dos fatores controláveis pode ser feita de maneira direta. Interações sinal/ruído não foram avaliadas para estas reações em função dos objetivos propostos.

*2 e 1 referem-se aos níveis alto e baixo respectivamente.

Figura 33. Gráfico dos efeitos dos fatores independentes na média de conversão em ésteres etílicos – via sonólise

*2 e 1 referem-se aos níveis alto e baixo respectivamente.

Figura 34. Gráfico de interações entre os fatores independentes com relação à média de conversão em ésteres etílicos – via sonólise

i) Razão etanol/óleo

Pelo gráfico da Figura 33 nota-se que a razão etanol/óleo foi o fator que mais influenciou na etanólise sob ondas ultrassônicas, mostrando que tanto a transesterificação alcalina de óleos vegetais conduzida pela via tradicional quanto a transesterificação alcalina conduzida na presença de ondas ultrassônicas são primariamente dependentes deste fator, não importando o quão intensas sejam as condições físicas a que o meio esteja submetido. Resultados semelhantes com relação a este fator foram relatados nos trabalhos de Kumar, Kumar e Singh (2010), na etanólise do óleo de coco.

ii) Razão Catalisador/óleo

A razão catalisador/óleo, diferentemente da via química tradicional, foi um dos fatores de maior relevância para a sonólise de óleos vegetais, o grau de conversão respondeu sensivelmente à variação dos níveis, mostrando que melhores conversões são obtidas quando se emprega a razão mássica de 1,0% de catalisadores em relação ao peso de óleo de babaçu. Este resultado já era esperado, pois quanto maior a disponibilidade de catalisador maior será a geração do ativo da reação, neste caso, o etóxido do correspondente catalisador e devido aos fenômenos da cavitação sonora e sonoluminescência, que são responsáveis pela geração de condições únicas de transferência de massa, esta maior quantidade de ativos reacionais teve seu efeito potencializado. A combinação dessas condições é a hipótese mais plausível diante dos resultados. Os dados experimentais sugerem que as reações paralelas, que de um modo geral são agravadas pelo aumento da quantidade de catalisadores, tiveram sua influência reduzida diante desta rota de transesterificação alcalina, pois a separação de fase foi imediata durante a realização de alguns experimentos. A literatura mostra que a sonólise é capaz de promover a especificidade das reações levando preferencialmente à formação de alguns compostos, especialmente em sistemas envolvendo reações múltiplas e simultâneas (ANDO et al., 1984).

iii) Tempo

Mesmo diante das condições proporcionadas com a utilização das ondas ultrassônicas, o tempo apresentou-se como um fator de moderada relevância mostrando que a média de conversão em ésteres etílicos foi melhor com a adoção do nível alto, ou seja, 20 minutos. Contudo, comparado ao método clássico, o fator tempo foi consideravelmente reduzido e, pontualmente, conversões superiores a 99% foram também obtidas em 10 minutos. A significativa redução no tempo, em comparação a metodologia tradicional, pode ser explicada pela intensa transferência de massa promovida pela cavitação sonora, implicando redução dos intervalos de tempo gastos com a difusão dos reagentes. De forma indireta, estas constatações permitem concluir que a turbulência contribui significativamente para obtenção de elevadas conversões em curtos períodos de tempo. Além disso, a especificidade das reações advinda da utilização de ondas

ultrassônicas e a geração de condições únicas que permitem o ataque simultâneo dos ativos reacionais às moléculas do triglicerídeo podem estar atuando como um fator paralelo, o que também ajuda na explicação do expressivo ganho de tempo com a utilização desta tecnologia.

v) Tipo de catalisador

Novamente os resultados apontam para superioridade do catalisador de KOH, mostrando que conversões mais elevadas foram obtidas com a utilização deste catalisador. Stavarache, Vinatoru e Maeda (2006), relataram dados semelhantes em um estudo com sonólise de óleos vegetais e uma das hipóteses apresentadas pelos autores para explicar este comportamento reside na configuração eletrônica dos compostos iônicos de potássio, que possuem elétron de valência 4s, com isto os respectivos íons deste metal estão mais disponíveis para o meio reacional, em contrapartida, os compostos iônicos de sódio que possuem elétron de valência 3s. Embora a camada de valência seja a mesma para ambos os cátions, a camada 4s do íon potássio possui maior potencial de ionização, diante disto espera-se que estes íons sejam mais reativos, dissociando-se com maior facilidade e, conseqüentemente, liberando maiores quantidades do precursor da reação (hidroxilas). Experimentalmente constatou-se que o meio reacional submetido à sonólise com NaOH apresentou a formação de pequenas quantidades de emulsões em gel, que ocorreram imediatamente após a mistura do respectivo etóxido ao óleo de babaçu, este fato pode ter influenciado negativamente na conversão. Contudo, a formação de gel foi constatada com todos os experimentos que empregaram o etóxido de sódio, em ambos os níveis investigados e pode, portanto, ser considerada inerente à utilização deste catalisador.

4.3.2.2. Análise estatística

A análise estatística ficou restrita à influência dos fatores na média de conversão em ésteres etílicos, sendo que os desvios padrões apresentados medem diretamente a contribuição de cada fator para a variabilidade da resposta (%CEE). A seguir, são mostradas as Tabelas 30 e 31 que trazem a ANOVA dos fatores independentes, de suas interações e do logaritmo natural do desvio padrão.

Tabela 30. ANOVA dos fatores e interações com relação aos percentuais médios de conversão em ésteres etílicos – via sonólise

Fatores	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Razão Etanol/Óleo	1	1631,63	1631,63	1631,63	619,57	0,026
Razão Catal./Óleo	1	546,48	546,48	546,48	207,51	0,044
Tempo	1	434,24	434,24	434,24	164,89	0,049
Tipo Catalisador	1	399,6	399,6	399,6	151,74	0,052
Razão Etanol/Óleo*Catal./Óleo	1	590,65	590,65	590,65	224,28	0,042
Razão Catal./Óleo*Tempo	1	4,02	4,02	4,02	1,53	0,433
Resíduo	1	2,63	2,63	2,63		
Total	7	3609,25				

A Tabela 30 mostra que dentro da região de estudo adotada, com exceção da interação razão catalisador/óleo*tempo, todos os fatores e interações são estatisticamente significativos ao p-valor de 0,10. Isto sugere que estes fatores e interações devem compor futuros estudos de otimização, bem como a matriz que será utilizada na geração do modelo estatístico de ajuste dos níveis de operação.

Tabela 31. ANOVA para a variabilidade do sistema em função dos fatores e interações avaliados – via sonólise

Fatores	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Razão Etanol/Óleo	1	155,5	155,5	155,5	1,76	0,411
Razão Catal./Óleo	1	153,14	153,14	153,14	1,73	0,414
Tempo	1	173,05	173,05	173,05	1,96	0,395
Tipo Catalisador	1	139,12	139,12	139,12	1,57	0,428
Razão Etanol/Óleo*Catal./Óleo	1	49,07	49,07	49,07	0,56	0,592
Razão Catal./Óleo*Tempo	1	119,25	119,25	119,25	1,35	0,452
Resíduo	1	88,36	88,36	88,36		
Total	7	877,49				

Pela Tabela 31 pode-se concluir, de forma análoga a conclusão obtida com a transesterificação alcalina tradicional, que nenhum dos fatores e interações, dentro do limite de confiança adotado, é significativo para a redução ou aumento da variabilidade do sistema.

4.3.2.3. Elaboração do modelo

As etapas de elaboração do modelo estatístico são idênticas àquelas adotadas na transesterificação alcalina tradicional. Os dados estatísticos das Tabelas 31 e 32 trazem as respostas para os respectivos níveis de ajuste diante da média de conversão em ésteres etílicos e do logaritmo natural do desvio padrão. Já a Tabela 35 é uma síntese das melhores condições de ajuste para os níveis dos fatores que devem compor o modelo de simulação dos resultados.

Tabela 32. Tabela de resposta para a média de CEE – via sonólise

Nível	Razão Etanol/Óleo	Razão Catal./Óleo	Tempo	Tipo de Catalisador
1	54,03	60,05	60,95	61,25
2	82,60	76,58	75,68	75,38
Delta	28,56	16,53	14,73	14,14
Ranking	1	2	3	4

Tabela 33. Tabela de resposta para o logaritmo natural do desvio padrão em função da CEE – via sonólise

Nível	Razão Etanol/Óleo	Razão Catal./Óleo	Tempo	Tipo de Catalisador
1	1,64	1,66	0,08	-0,34
2	-0,92	-0,94	0,64	1,05
Delta	2,56	2,60	0,56	1,39
Ranking	2	1	4	3

Tabela 34. Resumo das melhores condições de ajuste dos níveis dos respectivos fatores avaliados na transesterificação alcalina na presença de ondas ultrassônicas

Principais respostas	Razão Etanol/Óleo	Razão Catal./Óleo	Tempo	Tipo de Catalisador
Média	2	2	2	2
Ln Desvio Padrão	1	1	2	2

Na Tabela 34, embora o fator tipo de catalisador tenha relevância considerável ao sistema ele foi omitido do modelo, a razão deste procedimento é a concordância de que o nível alto (nível 2) promove tanto a redução da variabilidade do sistema quanto a maximização da média de conversão. Conclusão semelhante pode ser feita em relação ao fator tempo, contudo este fator foi mantido no modelo, pois durante a realização dos experimentos constatou-se elevadas conversões com a adoção do nível baixo, ou seja, conversões superiores a 99% obtidas com 10 minutos de reação.

Tabela 35. Principais combinações de ajuste de níveis propostas para o modelo estatístico obtido – via sonólise

Arranjos	Razão Etanol/Óleo	Razão Catal./Óleo	Tempo
1ª Combinação	2	2	2
2ª Combinação	2	1	2
3ª Combinação	1	2	2
4ª Combinação	1	2	1
5ª Combinação	2	2	1

A Tabela 36 mostra que somente a primeira e a quinta combinação trazem os melhores resultados. Estatisticamente, a 1ª combinação seria a mais adequada, pois atende aos objetivos gerais que consistem na redução da variabilidade e maximização da média de conversão em ésteres etílicos. No entanto, com o emprego da quinta combinação é possível não só atender aos objetivos gerais, como é possível também reduzir consideravelmente o tempo de reação, ou seja, conversões quase que totais podem ser obtidas na metade do tempo. Diante deste ajuste, os ganhos de tempo, em comparação a transesterificação tradicional, são expressivos e por esta razão este modelo foi adotado como modelo de transesterificação para reações envolvendo esta tecnologia. A comprovação experimental desta combinação não foi necessária pois, coincidentemente, esta combinação já estava inserida na matriz experimental, através do experimento 7 (Tabela 20). Os resultados obtidos confirmam a veracidade do modelo - média de 99,29% de conversão em ésteres etílicos. O coeficiente de correlação apresentado por este modelo é de 99%.

Tabela 36. Resultados previstos com o modelo estatístico - via sonólise

Valores Estimados Arranjos/Modelo	Média %CEE	Ln (DP)
1ª Combinação	100,00	-2,79
2ª Combinação	80,88	2,90
3ª Combinação	67,43	1,64
4ª Combinação	54,12	2,29
5ª Combinação	99,86	-2,14

4.3.3. Comparação entre os métodos de transesterificação

Os resultados encontrados com este método tornam evidente o potencial de utilização das ondas ultrassônicas na transesterificação de óleo vegetais. Além da significativa redução no tempo reacional que em parte é explicado pelo enriquecimento da transferência de massa, o tempo de separação gravimétrica também foi consideravelmente reduzido. Este fato pode estar relacionado à seletividade de reações, proporcionada com a utilização de ultrassons, fazendo com que os intermediários da reação, responsáveis pela formação de emulsões e sabões, sejam evitados. A rápida conversão a que são submetidos os reagentes implica completa separação de fases entre ésteres etílicos e glicerol, evitando desta forma o acúmulo de intermediários durante o curso da reação. A Tabela 37 apresenta os dados comparativos entre os dois métodos de transesterificação alcalina. É importante destacar, que embora o estudo tenha sido realizado em escala de bancada, a energia envolvida nos dois procedimentos (Tabela 37) mostra que os gastos energéticos (em KJ/mol) envolvidos na transesterificação tradicional são maiores. Este fato está relacionado à manutenção de todo um sistema de aquecimento e resfriamento (muitas vezes superdimensionado), além da energia gasta com bombas de circulação de água e agitadores mecânicos. Já com o método utilizando ultrassons, o único gasto está na manutenção do sistema de conversão da energia elétrica em mecânica (transdutor ultrassônico).

Tabela 37. Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina

	Sem uso de ultrassons	Com uso de ultrassons
Tempo de reação (min)	60	10
Tempo médio de separação gravimétrica (min)*	420	90
Estimativa da Energia Envolvida (KJ/mol)**	324	11
Média dos melhores resultados de CEE	> 97%	> 99%

***O tempo médio de separação gravimétrica foi contado imediatamente após a reação, na ausência de solventes ou qualquer outro composto, a finalização da contagem deu-se com a constatação da aparência translúcida da fase contendo os ésteres etílicos (superior).**

****O cálculo da energia envolvida considerou os gastos com bombas de circulação, sistema de aquecimento/resfriamento, agitação, transdutores ultrassônicos, o tempo envolvido e as quantidades molares envolvidas.**

4.4. Estratégias de purificação dos ésteres etílicos

Um procedimento geral adotado na purificação de misturas oriundas de reações de transesterificação em meio alcalino consiste no resfriamento destas misturas a temperaturas ambientes e separação gravimétrica dos ésteres em um vaso de decantação. Os ésteres obtidos são purificados pela dissolução em éter de petróleo ou outro solvente não polar, neutralizado com ácido acético glacial ou fosfórico para ajuste do pH em torno de 6 - 7, e então submetidos a sucessivas lavagens com água, seguidas da secagem com sais anidros, filtração e evaporação do solvente (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984; MA; HANNA, 1999).

Meher, Sagar e Naik (2006), relataram que em processos catalisados por bases homogêneas, a obtenção de ésteres etílicos é dificultada quando comparada com a obtenção de ésteres metílicos, sendo que o principal motivo é a formação de emulsões termodinamicamente mais estáveis. O metanol e o etanol são imiscíveis nos triglicerídeos em temperatura ambiente e para aumentar a miscibilidade entre os reagentes estas reações de transesterificação são, em sua maioria, promovidas entre 60°C a 70°C e com agitação vigorosa.

Garcia (2006), relatou que nas condições de temperaturas elevadas e vigorosas agitações ocorre a formação de uma dispersão, que no caso da metanólise é rapidamente quebrada apenas com a interrupção da agitação, levando à coalescência do glicerol. Porém na etanólise formam-se emulsões que são mais estáveis e são em grande parte agravadas pela presença de diglicerídeos e monoglicerídios, intermediários da reação de transesterificação, que agem como agentes tensoativos.

A estratégia de purificação escolhida neste trabalho teve como objetivo a obtenção do meio reacional purificado sem a utilização de muitas etapas e lavagens, reduzindo as perdas a um mínimo possível. Embora existam controvérsias quanto à utilização de solventes para extração dos ésteres etílicos, é importante ressaltar que sua utilização no processo reduz significativamente o volume de águas de lavagens e consequentemente o de efluentes a serem tratados após cada ciclo. Diante deste contexto a utilização de solventes no processo merece, no mínimo, uma avaliação. Neste trabalho, o hexano foi empregado como solvente, promovendo a saturação da fase apolar composta primariamente de ésteres etílicos, mono-, di-, e triglicerídeos não reagidos.

A reação de transesterificação alcalina foi realizada de acordo com o experimento proposto pelo modelo estatístico tradicional e os procedimentos de purificação de acordo com o descrito no item 3.8. (Figura 21). Na sequência serão apresentados a Tabela 38 e os gráficos das Figuras 35 e 36, que trazem os teores de glicerol livre e o pH avaliado após as diversas etapas de purificação.

Tabela 38. Quantidades de solução HCl 0,1 M em relação ao peso de EE bruto, empregadas nos ensaios 1 e 2 de purificação para remoção do glicerol livre e ajuste de pH

Glicerol livre		
Sol. HCl 0,1 mol.L ⁻¹ / EE (% m/m)	Amostra simples	Amostra c/ hexano
-	1,17	1,17
12,5	0,83	0,018
25,0	0,54	
37,5	0,34	
pH		
-	11	9
12,5	10	5
25,0	8	
37,5	5

Figura 35. Gráfico dos percentuais de solução de HCl 0,1 M utilizadas na remoção do glicerol livre – Ensaios 1 e 2

Figura 36. Gráfico das percentuais de sol. HCl 0,1 M utilizadas no ajuste do pH – Ensaios 1 e 2

Pelos gráficos das Figuras 35 e 36 fica evidente que a utilização do solvente aumenta a eficiência do processo de lavagem, reduzindo-se as quantidades de água envolvidas no processo para um mínimo de 12,5% em relação ao peso de ésteres isolados. Tanto os valores de pH quanto os valores de glicerol livre após uma única lavagem com solução acidificada, seguida de agitação branda levaram aos melhores resultados. Particularmente, os teores de glicerol livre presente na fase de ésteres etílicos se enquadraram nos limites previstos pela ANP. Uma hipótese que poderia explicar os resultados obtidos, em razão da adição do solvente, está fundamentada no comportamento polar das moléculas, ou seja, tanto o glicerol quanto os resíduos de catalisadores, devido a sua polaridade, se concentram na fase aquosa, sendo prontamente removidos após decantação. A adição de um solvente apolar como o hexano promove a saturação da fase orgânica onde estão os ésteres, desta forma, um gradiente de concentração é criado nesta mistura e o glicerol residual é forçado a sair desta fase, saturada por moléculas apolares e semelhantes. A formação de nova fase glicerínica após a adição de hexano pode ser constatada visualmente durante os ensaios e, posteriormente, confirmada por termogravimetria. O ajuste do pH também é importante, pois elevados valores de pH dificultaram a separação de fases promovendo a formação de emulsões estáveis. Desta forma, o simultâneo ajuste de pH na faixa de 6-7 e a criação do gradiente de concentração

conduziram aos melhores resultados. O álcool residual pode estar disperso em ambas as fases. Segundo a literatura, a evaporação prévia do álcool pode facilitar as etapas de lavagem, a adoção deste procedimento mostrou que esta recomendação é válida e deve ser utilizada sempre que possível. O rendimento mássico envolvido com as etapas de purificação deste ensaio foi de 94,59%, segundo a metodologia de cálculo apresentada pela Equação 11.

$$\eta\% = \frac{mEErecuperada}{mEEbruta} \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

Em que:

$\eta\%$ = rendimento da etapa de purificação.

$mEErecuperada$ = massa (g) de ésteres etílicos isoladas após procedimentos de lavagem.

$mEEbruta$ = massa (g) de EE obtidas logo após decantação.

Algumas observações de ordem qualitativa foram realizadas durante a purificação dos ésteres etílicos realizadas em cada experimento proposto com a matriz ortogonal de Taguchi. A Tabela 39 resume as principais observações realizadas durante estes procedimentos de lavagem e purificação. Embora a quantidade de glicerol bruto não seja quantitativamente um indicador da conversão em ésteres¹⁹, é possível estabelecer uma relação direta entre o grau de dificuldade de purificação, e consequentemente do rendimento global em ésteres, com a quantidade de glicerol bruto obtida logo após a reação. Pelas constatações experimentais é possível afirmar que conversões acima de 90% facilitam consideravelmente o processo de purificação e a quantidade de glicerol formado pode ser qualitativamente utilizada como indicador de boas conversões. Outra importante observação que pode ser feita é sobre o tipo de catalisador, na maioria dos experimentos empregando NaOH como catalisador, a formação de gel e emulsões durante as etapas de purificação foi constante, sendo que as maiores dificuldades foram encontradas nos ensaios 7 e 15, e com ambos empregou-se o NaOH como catalisador. Este fato reforça a preferência pelo uso de KOH nas reações de transesterificação, cujos procedimentos de purificação foram mais fáceis.

¹⁹ Em razão da estequiometria da reação, ou seja, relação massa/mol entre as moléculas de TAG, EE e GL, a quantidade de glicerol bruto recuperada não deve ser relacionada à conversão em ésteres sem o conhecimento da composição química do respectivo óleo vegetal e dos respectivos ésteres.

Tabela 39. Resultados obtidos durante a realização dos experimentos de transesterificação clássica

Fatores controláveis							CEE (N2)	Glicerol recuperado bruto	hexano	Solução HCl 0,1M	Água destilada	Observações
A	B	C	D	E	F	Média %	Média (g)	Média (g)	mL	mL		
E. 01	1	1	1	1	1	1	96,53	13,65	-	25	10	O tempo de decantação foi superior a 7h
E. 02	1	1	1	1	2	2	98,56	19,34	-	25	10	Passível da formação de gel após evaporação do solvente
E. 03	1	1	2	2	1	2	59,15	-	5,429	12,5	25	-
E. 04	1	1	2	2	2	1	59,10	-	9,771	12,5	20	Formação de fases interfaciais esbranquiçadas
E. 05	1	2	1	2	2	1	94,35	8,514	-	25	25	-
E. 06	1	2	1	2	1	2	87,24	10,098	-	12,5	20	-
E. 07	1	2	2	1	2	2	69,11	-	7,891	50	100	Formação de emulsões durante a lavagem e gel após evaporação de solvente
E. 08	1	2	2	1	1	1	91,29	-	8,567	12,5	10	-
E. 09	2	1	1	1	1	1	87,40	-	8,632	12,5	20	-
E. 10	2	1	1	1	2	2	99,30	18,982	3,235	12,5	10	-
E. 11	2	1	2	2	1	2	74,02	-	-	25	300	Formação de emulsão foi extrema, maior consumo de água
E. 12	2	1	2	2	2	1	67,52	-	8,803	25	10	Formação de gel após evaporação do solvente
E. 13	2	2	1	2	2	1	79,81	10,898	-	12,5	10	-
E. 14	2	2	1	2	1	2	89,66	13,02	-	12,5	10	-
E. 15	2	2	2	1	2	2	31,97	-	-	25	100	Formação intensa de gel, a purificação só foi possível após evaporação a 100°C
E. 16	2	2	2	1	1	1	83,09	-	-	12,5	20	Dificuldades na recuperação dos ésteres
E. M.	2	2	2	1	1	1	83,09	17,829	1,676	12,5	-	-

***Os fatores A, B, C, D, E e F referem-se respectivamente a turbulência, temperatura, razão etanol/óleo, razão catal./óleo, tempo e tipo de catalisador. EM. refere-se ao experimento modelo.**

Os ensaios de purificação realizados posteriormente com os experimentos de otimização, conduzidos com a adição de ácido acético glacial, mostram que o ajuste do pH é um fator de primordial importância durante os procedimentos de purificação. Quimicamente, a explicação mais provável é que os prótons livres, gerados com a adição deste ácido, ligam-se às moléculas de glicerol promovendo sua imediata coalescência. As Figuras 37 e 38 trazem os resultados obtidos neste ensaio para os teores de glicerol livre e pH. Do ponto de vista do processo, esta estratégia é vantajosa, pois reduz consideravelmente o tempo de separação de fases, mesmo sem a adição de solventes que também auxiliam na extração dos ésteres. Contudo, do ponto de vista ambiental, os gastos com água e consequentemente a geração de efluentes é maior, pois a quantidade de ácido acético adicionada é calculada com base na quantidade de catalisadores básicos participantes da reação e, muitas vezes, estas quantidades podem exceder o necessário para neutralização. Como consequência, mais água deve ser utilizada no ajuste do pH e na retirada dos íons acetato. Experimentalmente, a quantidade de água de lavagens em relação à massa de ésteres etílicos foi superior aos dois primeiros ensaios. A quantidade empregada para satisfatório ajuste do pH foi de 35,71% em relação à massa de ésteres brutos obtida logo após a separação de fases. O rendimento desta etapa de purificação, segundo a Equação 11, foi de 82,97%.

Figura 37. Percentuais em massa de água destilada utilizada na remoção do glicerol residual durante os ensaios de purificação com ácido acético glacial

Figura 38. Percentuais em massa de água destilada utilizada no ajuste de pH durante os ensaios de purificação com ácido acético glacial

4.4.1. Análises termogravimétricas

No presente trabalho, algumas análises com taxas de aquecimento menores do que as taxas comumente empregadas ($10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) foram realizadas com o objetivo de viabilizar a distinção entre ésteres etílicos e glicerol. O glicerol bruto e o obtido após adição de hexano nas amostras durante os procedimentos de purificação também foram submetidos a análises termogravimétricas para testes de pureza e da eficácia do procedimento de purificação descrito no item 3.8.

Para que se pudesse comparar o glicerol obtido nas purificações com um padrão, foi realizada análise termogravimétrica do glicerol P.A. (MERCK), que pode ser observada na Figura 39. A glicerina bruta coletado após o processo de decantação foi submetido à análise de TGA apresentando um patamar de degradação de 82% com início e término de perda de massa em $162,7$ e $228,4^{\circ}\text{C}$ respectivamente (Figura 40). Este percentual está de acordo com relatos da literatura que afirmam que os teores de pureza do glicerol residual oriundo das reações de transesterificação são iguais ou superiores a 80% (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Nas amostras tratadas com hexano observou-se a formação de uma nova fase glicerínica. A Figura 41 apresenta o gráfico de TGA desta amostra com um patamar de degradação de 64% e temperaturas de início e final de perda de massa de $151,6$ e $222,3^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Os resultados estão muito próximos e semelhantes ao padrão analítico, isto mostra que as fases identificadas e coletadas após a adição de hexano são constituídas primariamente de glicerol. Segundo Gerpen (1996), MG e DG devido a sua polaridade são preferencialmente atraídos para a fase glicerínica e removidos quando esta fase é separada, isto explicaria as duas inflexões que aparecem nas Figuras 40 e 41, uma vez que a degradação térmica destes compostos está numa faixa de temperatura típica de degradação destas moléculas.

Figura 39. Curva TGA do glicerol padrão analítico obtido a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Figura 40. Curva TGA da glicerina coletada após reação de transesterificação obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Figura 41. Curva TGA da glicerina coletada após tratamento com hexano a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

As Figuras 42 e 43 mostram as curvas TGA da fase contendo os ésteres etílicos antes e após a purificação com hexano. Nota-se pela Figura 42, duas pequenas inclinações na curva de DTG no maior patamar de degradação (89% da amostra), uma destas inflexões está na região de degradação do glicerol (em torno de 200°C). O segundo patamar (9% da amostra) é atribuído a impurezas e material não transesterificado durante a conversão em ésteres etílicos. A Figura 43 mostra que as inflexões praticamente desaparecem após o processo de purificação, e o teor de pureza dos ésteres etílicos passou a 96% restando um patamar de 4% de impurezas e material não transesterificado.

Figura 42. Curva TGA da fase de ésteres etílicos após reação de transesterificação obtida a $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Figura 43. Curva TGA da fase de ésteres etílicos após purificação obtida a $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

A Figura 44 mostra espectro de RMN ^1H para a amostra purificada com hexano, a mesma amostra avaliada por termogravimetria (Figura 43). Os cálculos com RMN ^1H mostram que o teor de ésteres etílicos nesta amostra é 99,63%, valor muito próximo ao obtido com TGA que foi 96%. Diante destes dados, pode-se concluir que a termogravimetria é capaz de prover informações satisfatórias sobre a pureza e a conversão de óleos em ésteres etílicos. Contudo, para melhor visualização dos resultados recomenda-se a remoção do glicerol livre (CHAND et al., 2009).

Figura 44. Espectro de RMN ^1H da fase contendo os EE após purificação com hexano

4.5. Otimização da transesterificação alcalina tradicional

O delineamento experimental com matrizes de Taguchi permitiu a identificação das variáveis de maior importância para reação de transesterificação alcalina. Dentre todos os fatores independentes avaliados destacaram-se a temperatura e a razão etanol/óleo, que também foram avaliados com a metodologia da superfície de resposta (MSR), com o objetivo de otimizar a produção de ésteres etílicos de babaçu em escala de bancada. A razão etanol/óleo foi escolhida por se apresentar como o fator mais importante da reação, já a temperatura foi escolhida por demonstrar um comportamento atípico frente à variação de níveis diante de suas principais interações que se mostraram significativas para a reação. Os demais parâmetros foram fixados nas seguintes condições: razão catalisador/óleo de 0,75% de KOH, 45 minutos de reação e agitação em 300 rpm. Estes níveis de ajuste foram selecionados com base nos resultados apontados durante o desenvolvimento deste trabalho, e sem perder de vista o aspecto econômico, ou seja, qualquer redução nas quantidades envolvidas com estes fatores terá impacto positivo na redução dos custos da reação. Diante deste contexto, a razão ponderal catalisador/óleo foi ajustada em um valor intermediário, entre 0,5 e 1,0%, pois os dados obtidos com a metodologia de Taguchi mostram que este fator não é um parâmetro sensível da reação dentro das condições avaliadas, desta forma optou-se pela adoção desse valor com objetivo de garantir conversões satisfatórias empregando-se menores quantidades de catalisador. Procedimento semelhante foi adotado com relação à turbulência, que também se mostrou pouco sensível diante da variação de níveis e foi ajustada em 300 rpm com intuito de reduzir gastos desnecessários de energia, e facilitar o processo de coalescência do glicerol formado durante a reação. Com relação ao tempo, os dados obtidos sugerem que este parâmetro pode ser efetivamente reduzido diante da otimização dos fatores de maior influência na reação, desta forma, propôs-se a adoção de 45min para a condução dos experimentos.

Os ensaios de otimização totalizam 11 experimentos que correspondem a um fatorial completo 2^2 , composto de três réplicas no ponto central, que permitem a estimativa do erro experimental, além de 3 pontos axiais denominados pontos de rotação ou “pontos estrela”, que permitem testar a adequação do modelo para os comportamentos linear ou quadrático dos dados apurados. O limite de confiança adotado foi 95%, este valor foi escolhido em função da proposta de otimização da reação em escala de bancada, estreitando os limites e garantindo maior confiabilidade aos resultados propostos. A Tabela

40 apresenta o delineamento experimental que foi utilizado na otimização da reação de transesterificação alcalina clássica.

Tabela 40. Delineamento experimental utilizado para a otimização da reação de transesterificação alcalina tradicional - Metodologia da Superfície de Resposta (MSR)

Ensaio	Unidades Codificadas			Unidades não codificadas	
	Condição Estatística	Temperatura	Razão Etanol/Óleo	Temperatura (°C)	Etanol equivalente à razão esteq. (mL)
1	1	-1	-1	30,0	23,1
2	1	1	-1	60,0	23,1
3	1	-1	1	30,0	51,9
4	1	1	1	60,0	51,9
5	-1	-1,414	0	23,8	37,5
6	-1	1,414	0	66,2	37,5
7	-1	0	-1,414	45,0	17,1
8	-1	0	1,414	45,0	57,9
9	0	0	0	45,0	37,5
10	0	0	0	45,0	37,5
11	0	0	0	45,0	37,5

* A condição estatística (2ª coluna) refere-se ao ponto experimental avaliado, que pode ser: (-1) sistema ajustado para os níveis baixos, (0) sistema ajustado nas condições centrais e (1) sistema ajustado para os níveis altos.

** O valor $a=|1,414|$ é o valor padrão utilizado por esta metodologia e representa a distância em relação ao ponto central.

4.5.1. Avaliação estatística e elaboração do modelo

A Tabela 41 apresenta a análise de variância dos fatores temperatura e razão molar dos reagentes, assim como de suas interações, em função da conversão em ésteres etílicos. Os *testes-p* de significância estatística para a regressão mostram que os termos incluídos nesta avaliação influenciam consideravelmente a variável resposta (CEE), o que pode ser avaliado pelo *p-valor* de 0,001. Outra importante conclusão que pode ser feita com base nestes dados é que tanto o modelo linear quanto o quadrático de correlação dos fatores são capazes de explicar o comportamento da variável resposta, isto mostra que dependendo das condições adotadas de temperatura e razão molar, a conversão pode se comportar de forma

linear ou quadrática. De acordo com o erro residual apresentado nesta tabela, que é muito pequeno em comparação aos demais valores apresentados na coluna de Seq. SQ, pode-se afirmar que o modelo explica satisfatoriamente o comportamento da CEE, não havendo evidências de que fatores ou interações relevantes estejam fora do modelo. Particularmente, diante do p-valor de 0,538 apresentado para falta de ajuste, que avalia a adequação do modelo, mostra que existem evidências de que o modelo é o mais adequado para descrição do sistema em avaliação. Finalmente, pode-se concluir que a interação entre temperatura e razão molar não é significativa, pois o p-valor está muito acima do $\alpha=0,05$ adotado.

Tabela 41. ANOVA da conversão em ésteres etílicos em função da temperatura e razão estequiométrica

Fonte	GL	Seq. S.Q.	S.Q. Ajust.	M(SQ) Ajust.	F	p - valor
Regressão	5	1643,75	1643,751	328,75	25,4	0,001
Linear	2	1236,18	650,26	325,13	25,12	0,002
Quadrático	2	399,34	399,335	199,668	15,43	0,007
Interações	1	8,24	8,237	8,237	0,64	0,461
Erro Residual	5	64,71	64,715	12,943		
Falta de Ajuste	3	38,69	38,689	12,896	0,99	0,538
Erro Puro	2	26,03	26,026	13,013		
Total	10	1708,47				

A Tabela 42 traz o resumo dos coeficientes, calculados através da metodologia estatística, para futuras previsões com conversões em ésteres etílicos variando-se a temperatura e a razão molar etanol/óleo e ajustando-se os demais fatores nas seguintes condições: agitação mecânica em 300rpm, 0,75% de KOH em relação à massa de óleo de babaçu e 45min de reação. A Equação 12 representa o modelo matemático proposto para a reação de transesterificação alcalina tradicional. Os coeficientes quadráticos de correlação apresentados mostram que o modelo é capaz de explicar 96,21% da variabilidade na CEE e futuras simulações com esta equação são capazes de prever 80,47% dos resultados.

Tabela 42. Coeficientes de correlação gerados pelo modelo estatístico para CEE – Transesterificação alcalina tradicional

Termo	Fatores/interações correspondentes	Coef.	S.Q.* Coef.	p - Valor
Constante	c	54,370	23,041	0,065
Temperatura	θ	-1,863	0,686	0,042
Razão Etanol/Óleo	r	3,020	0,668	0,006
Temperatura*Temperatura	θ^2	0,021	0,007	0,026
Razão Etanol/Óleo*Razão Etanol/Óleo	r^2	-0,025	0,007	0,018
Temperatura*Razão Etanol/Óleo	(θ)x(r)	-0,007	0,008	0,461

*S.Q. (Square error) representa o erro padrão dos respectivos coeficientes de fatores independentes e interações. Estatisticamente, quanto menor o erro padrão maior é a precisão com que o dado é estimado

$$\%CEE = 54,370 - 1,863\theta + 3,020r + 0,021\theta^2 - 0,025r^2 - 0,007(\theta \times r) \quad \text{Eq. 12}$$

$$R^2 = 96,21\%$$

$$R^2 (\text{pred.}) = 80,47\%$$

Os gráficos das Figuras 45 e 46 foram gerados a partir da equação proposta e mostram as melhores condições de ajuste para a reação de etanólise com óleo de babaçu. No gráfico da Figura 45 é possível notar que abaixo de 40°C existe uma estreita faixa de temperatura (faixas azuis) em que as conversões em ésteres etílicos são máximas, esta constatação reforça a hipótese anteriormente proposta, de que temperaturas entre 23 e 30°C, que constituem a faixa de temperatura ambiente para muitas regiões do país, produzem os melhores resultados para conversões em ésteres etílicos de babaçu. A análise gráfica também mostra que existe uma quantidade mínima do álcool reagente ($> 35\text{ml}$) a ser utilizada com estas reações, cujas razões molares correspondentes devem ser maiores do que 6,07:1 etanol/óleo. Outra importante conclusão a ser feita acerca da temperatura é que valores superiores a 30°C demandam maiores quantidades de etanol para obtenção de conversões satisfatórias (96,5%). Uma hipótese que poderia ajudar na explicação deste comportamento, pode estar relacionada com a vaporização do etanol, uma vez que maiores quantidades de moléculas de etanol (componente mais volátil) passam a integrar esta fase gasosa com o aumento da temperatura, contudo novos estudos envolvendo a pressão de vapor do sistema e o aumento da temperatura podem ajudar na compreensão destes dados. A Figura 46 apresenta as mesmas informações, porém de forma tridimensional, nela o

comportamento misto do sistema reacional fica evidente, ou seja, de acordo com as condições de temperatura e razão molar etanol/óleo é possível identificar comportamentos típicos tanto de funções lineares quanto de funções quadráticas.

Figura 45. Gráfico das curvas de nível para a conversão em ésteres etílicos em função dos fatores razão etanol/óleo e da temperatura

Figura 46. Superfície de resposta para a conversão de ésteres etílicos em função da razão etanol/óleo e da temperatura

Experimentos de confirmação do modelo proposto pela Equação 12 foram realizados na temperatura de 27°C e razão estequiométrica de 6,94:1 (40 mL de etanol). A Tabela 43 traz os resultados obtidos com estes experimentos (Experimento 11 e 12). Os valores de conversão em ésteres etílicos obtidos com os experimentos estão dentro do intervalo previsto pela equação, ou seja, conversões entre 90 e 100%.

Tabela 43. Dados experimentais obtidos com os ensaios de confirmação do modelo estatístico MSR – Transesterificação alcalina clássica

EXP.	%CEE	%CEE
	Equação 12	¹ H-RMN
12	92,79	90,92
13		95,27

4.5.2. Avaliação do rendimento global da reação

Para que a otimização em escala de bancada fosse completa, os experimentos também foram avaliados em função do rendimento global, ou seja, a quantidade de ésteres etílicos recuperados após o processo de purificação, que foram comparados a um valor teórico estimado a partir da estequiometria desta reação e da composição em ácidos graxos do óleo de babaçu e respectivos ésteres etílicos. A Tabela 44 apresenta as massas molares dos ésteres etílicos e correspondentes percentuais de composição química, que são os mesmos percentuais apresentados para a composição graxa do óleo de babaçu.

Tabela 44. Massas molares dos ésteres etílicos de babaçu correspondentes aos principais constituintes graxos

i	X		Y	
	Principais Ácidos Graxos - Babaçu	% Ácido Graxo (AG)	Éster Etílico Correspondente	Massa Molar Correspondente (g/mol)
1	C8:0 - Octanóico	3,5	Octanoato de Etila	172,21
2	C10:0 - Decanóico	4,5	Decanoato de Etila	200,26
3	C12:0 - Láurico	44,7	Laurato de Etila	228,37
4	C14:0 - Mirístico	17,5	Miristato de Etila	256,42
5	C16:0 - Palmítico	9,7	Palmitato de Etila	284,42
6	C18:0 - Esteárico	3,1	Estearato de Etila	312,48
7	C18:1 - Oléico	15,2	Oleato de Etila	310,46
8	C18:2 - Linoléico	1,8	Linoleato de Etila	308,45

As Equações 13 e 14 trazem os cálculos utilizados na obtenção da massa teórica de ésteres para uma conversão a partir da massa inicial do óleo de babaçu. A massa molar média do óleo de babaçu considerada nos cálculos estequiométricos foi de 709,4 g/mol (Da RÓS, 2009).

$$MM_{eeb} = \frac{\sum_{i=1}^{i=8} (Y_i \times X_i)}{\sum X_i} \quad \text{Eq. 13}$$

$$m_{EE} = \frac{3(mb \times MM_{eeb})}{MM_b} \quad \text{Eq. 14}$$

Em que: MM_{eeb} = massa molar média dos ésteres etílicos de babaçu (g/mol); m_{EE} = massa teórica em gramas dos ésteres etílicos de babaçu; MM_b = massa molar média do óleo de babaçu (709,4 g/mol); mb = massa inicial do óleo de babaçu; X e Y correspondem aos valores da 3ª e 5ª coluna na Tabela 42.

O valor teórico encontrado através da Equação 14 para massa de ésteres etílicos, partindo de 70g de óleo de babaçu, foi de 74,601g. Este valor foi utilizado como referência mássica na Tabela 45, que traz os rendimentos globais obtidos após a purificação da fase contendo os ésteres etílicos e os respectivos percentuais de CEE para os experimentos de 1 a 11. Nestes experimentos de otimização, a purificação foi realizada conforme descrição experimental apresentada no item 3.8 adotada com o terceiro ensaio. Pelos resultados mostrados, é possível afirmar que independentemente da temperatura ajustada, razões molares inferiores a 3:1 etanol/óleo conduzem aos piores rendimentos mássicos em ésteres etílicos (Exp. 1, 2 e 7). Os resultados apresentados pelos experimentos dos pontos centrais (Exp. 9, 10 e 11) mostram que existe uma grande variabilidade envolvida no procedimento de purificação e, portanto, os dados obtidos com esta mesma matriz experimental não são adequados para elaboração de um modelo semelhante para o rendimento mássico.

Simulações para o rendimento global usando o modelo obtido para CEE mostraram que o coeficiente de correlação não foi satisfatório, portanto, o modelo apresentado não é capaz de prever a variabilidade com esta variável resposta, ou seja, o rendimento mássico. Isto sugere que novos estudos devam ser realizados envolvendo outras variáveis do procedimento de purificação, além das apresentadas para CEE.

Tabela 45. Rendimentos mássicos obtidos com os experimentos de otimização – Transesterificação alcalina tradicional

EXP.	%CEE ¹ H-RMN	Massa recuperada (g)	Massa de EE* (g)	Rendimento** (%)
1	72,3	40,5	29,3	39,3
2	68,6	17,2	11,8	15,8
3	96,7	54,6	52,8	70,7
4	87,1	61,2	53,3	71,4
5	92,0	37,7	34,7	46,5
6	83,3	76,8	63,9	85,7
7	48,8	26,9	13,1	17,6
8	86,5	73,1	63,2	84,7
9	76,4	73,3	56,0	75,1
10	79,7	45,6	36,4	48,8
11	83,6	61,1	51,1	68,4

*A massa de ésteres etílicos foi calculada multiplicando-se a massa recuperada pelo percentual de pureza encontrado através das análises de RMN ¹H.

**O Rendimento mássico foi calculado em função do valor teórico de 74,601g considerado como padrão para uma conversão total em ésteres etílicos a partir de 70 g do óleo de babaçu.

Os mesmos procedimentos de cálculo do rendimento mássico em ésteres etílicos e de purificação foram adotados para os ensaios de confirmação do modelo estatístico, proposto pela Equação 12 e mostrado na Figura 45. Os dados obtidos com estes experimentos encontram-se na Tabela 46.

Tabela 46. Rendimentos mássicos obtidos com os ensaios de confirmação do modelo estatístico MSR proposto para transesterificação alcalina tradicional

EXP.	%CEE Equação 12	%CEE ¹ H-RMN	Massa recuperada (g)	Massa de EE (g)	Rendimento (%)
12	92,79	90,92	69,40	63,09	84,58
13		95,27	64,26	61,22	82,06

4.6. Avaliação da cinética de transesterificação

A cinética da etanolise do óleo de babaçu foi avaliada em função das temperaturas de 30 e 40°C, o intuito destes experimentos foi investigar o comportamento da reação ao longo do tempo e obter dados que possam ajudar na compreensão dos resultados obtidos com a metodologia estatística. A reação foi realizada de acordo com o procedimento geral descrito no item 3.7.3 e a purificação das amostras de acordo com o procedimento adotado com o terceiro ensaio de purificação descrito no item 3.8. Durante as transesterificações alíquotas de aproximadamente 3mL foram retiradas de tempos em tempos com o auxílio de uma seringa, o intervalo mínimo de retirada das amostras foi de 30s (Tabela 46). A Figura 47 apresenta os dados obtidos com o ensaio a 40°C, por meio deste gráfico, que mostra a conversão em ésteres etílicos por unidade de tempo (M/s), fica evidente que a reação é extremamente rápida aproximando-se do equilíbrio em torno de 600s. Nota-se ainda que a conversão em ésteres etílicos é de 55,8% nos primeiros 30s de reação nesta temperatura. Após 3000s (50min), posteriores acréscimos de tempo parecem não promover significativos aumentos na conversão. As conversões foram avaliadas por RMN ¹H segundo a metodologia proposta por Morgenstern et al. (2006). De acordo com os estudos destes autores, somente com a formação de glicerol livre no meio reacional é que os sinais dos prótons metilênicos diminuem, pois mono- e diglicerídeos, intermediários da reação, ainda contribuem para integração do sinal na região do 4.10 a 4.35ppm. Desta forma, a concentração de ésteres etílicos é obtida diretamente da integração dos picos de hidrogênio etoxílicos, utilizando-se a equação proposta por Garcia (2009). A seguir são apresentadas a Tabela 47, que traz os dados obtidos para as velocidades iniciais de conversão nas temperaturas de 30 e 40° e a Figura 48 que mostra o gráfico de Arrhenius obtido com os dados desta tabela.

Tabela 47. Conversão em EE obtidas com os respectivos ensaios cinéticos da etanólise do óleo de babaçu a 40°C

EXP.	Tempo		%EE
40°C	(s)	(min)	¹ H-RMN
1	30	0,5	55,8
2	60	1	63,3
3	90	1,5	66,0
4	180	3	74,9
5	300	5	76,5
6	420	7	83,0
7	660	11	86,1
8	780	13	87,3
9	1140	19	87,9
10	1440	24	86,5
11	1800	30	85,3
12	2400	40	83,2
13	3000	50	89,1
14	3600	60	87,6

Figura 47. Dados cinéticos da etanólise catalisada por KOH a 40°C

Tabela 48. Dependência da temperatura em função das taxas iniciais de conversão em EE obtidas por RMN ^1H

Temperatura (°C)	Catalisador	Velocidade inicial de formação dos EE (M/s)
30	KOH	0,0138
40	KOH	0,0002

Figura 48. Gráfico de Arrhenius obtido com os dados apresentados na Tabela 47 para determinação da energia de ativação da etanolise de babaçu com KOH

Energias de ativação de 23,8 e 34,7 kJ/mol foram obtidas com a Equação 15 para as temperaturas de 30 e 40°C, respectivamente. Para a metanolise do óleo de soja, energias de ativação em torno de 27,2 kJ/mol foram reportadas (MORGENSTERN et al., 2006; FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986), estas energias referem-se à conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos, que correspondem à etapa determinante da reação de acordo com o mecanismo proposto (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

Diante dos resultados obtidos com a energia de ativação para as taxas iniciais de CEE, nota-se que o aumento da temperatura implica aumento destas energias. Embora este resultado seja preliminar, e mais estudos envolvendo outras condições de temperaturas sejam necessários para elaboração de valores precisos, pode-se inferir que temperaturas mais baixas favorecem as conversões em ésteres etílicos, isto ajudaria a explicar a constatação experimental de que temperaturas na faixa de 23 a 30°C conduzem aos

melhores resultados, considerando também o caráter exotérmico das reações de transesterificação (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

$$\ln(v_i) = -\frac{Ea}{RT} + C \quad \text{Eq. 15}$$

Em que: $\ln(v_i)$ = logaritmo natural da velocidade inicial de formação de EE (M/s); R é a constante universal dos gases ideais (8,31 J/mol.K); T é a temperatura absoluta em Kelvin e C uma constante obtida a partir do ajuste linear da curva do gráfico de Arrhenius.

5. CONCLUSÕES

- O óleo de babaçu demonstrou excelentes qualidades como matéria-prima. Devido a sua composição química, que é predominante composta por ácidos graxos saturados, apresentou boa estabilidade à oxidação, fazendo desta matéria-prima um excelente insumo para estocagem. Além disso, este óleo também apresentou satisfatórios teores de ácidos graxos livres ($< 0,5\%$) o que certamente contribuiu para os resultados alcançados.
- Os resultados mostram que a transesterificação com etanol comporta-se de forma muito semelhante às transesterificações com metanol, não havendo indícios que a escolha deste álcool seja a principal fonte de problemas como baixas conversões e rendimentos. O delineamento experimental mostrou que os ajustes no processo são capazes de promover conversões e rendimentos em ésteres etílicos satisfatórios, que podem ser adequados nas principais normas de regulamentação vigentes.
- A aplicação do delineamento experimental permitiu a avaliação dos fatores de forma conjunta, mostrando que algumas interações são tão importantes quanto os próprios fatores quando avaliados de forma independente. Esta é a principal vantagem da aplicação do delineamento experimental. A metodologia de Taguchi também mostrou que a influência dos ruídos de processo, neste caso, a utilização de atmosfera inerte ou não, não exercem influência significativa nas conversões e a reação se processa de maneira muito semelhante às condições proporcionadas com atmosfera de nitrogênio.
- Dentre os fatores e interações, destacou-se a temperatura que se mostrou favorável a elevadas conversões empregando-se valores próximos à temperatura ambiente local (30°). Esta constatação foi confirmada com os experimentos de otimização (MSR) que avaliaram o comportamento da conversão em EE diante deste fator e da razão molar etanol/óleo, através dos resultados mostrados com a superfície de contorno (Figura 40).
- Entre os demais fatores, a turbulência apresentou-se como um fator de influência mediana dentro da região avaliada, porém dependente de outros fatores, sugerindo que sua atuação é máxima nos primeiros intervalos da reação e que, portanto, futuros projetos de equipamentos e reatores em batelada devem considerar um regime de operação variável, ou seja, agitações vigorosas nos primeiros estágios decaindo com o tempo.

- A quantidade de catalisador empregada nas conversões sugere que valores entre 0,75 a 1,0% são suficientes para obtenção de boas conversões e rendimentos, evitando desta forma a geração excessiva de sabões. Os catalisadores alcalinos de KOH mostraram-se química e tecnologicamente superiores aos de NaOH, uma vez que melhores conversões foram obtidas e as etapas de purificação foram consideravelmente facilitadas.
- O tempo reacional mostrou-se como um fator dependente dos demais, especialmente da temperatura e da turbulência, e sua interpretação deve ser feita considerando suas interações. De qualquer forma, pode-se afirmar com base nos resultados obtidos, que na ausência de otimização do processo conversões satisfatórias são alcançadas com 60 minutos de reação.
- Finalmente, com relação aos fatores, a razão estequiométrica etanol/óleo foi o fator que mais influenciou nas reações sendo que pequenas variações nos níveis deste fator modificam dramaticamente as conversões e também as etapas de purificação.
- A purificação dos ésteres etílicos com o uso de solventes apresentou-se como uma boa alternativa aos métodos tradicionais de purificação, reduzindo o tempo de separação entre glicerina e ésteres e também os gastos com água para um mínimo de 12,5% em relação ao peso de ésteres recuperados. Isto implica diretamente redução dos efluentes que devem ser tratados após cada ciclo do processo. Não obstante, os solventes podem ser recuperados após evaporação e voltar a integrar o processo. Os ensaios de purificação deixam evidente que o ajuste do pH é um fator primordial para o processo de coalescência do glicerol e que os tempos de decantação são consideravelmente reduzidos com a adição de ácido acético glacial.
- A sonólise de óleos vegetais mostrou consideráveis ganhos de tempo em relação à transesterificação alcalina clássica, principalmente durante as etapas de separação gravimétrica, que foram substancialmente facilitadas. Os notáveis resultados obtidos com os tempos de reação podem ser explicados pela intensa transferência de massa proporcionada pelas condições únicas geradas através da cavitação sonora. Além disso, possíveis reduções nas concentrações de mono- e diglicerídeos durante o curso da reação podem explicar a redução no tempo de separação de fases. Desta forma, o método apresenta-se como uma potencial rota tecnológica de produção capaz de atender elevadas demandas em curtos períodos de tempo. Ajustes em relação ao tipo de reator ultrassônico (ou transdutor) e o regime de condução do processo podem

fazer da sonólise de óleos vegetais uma excelente alternativa para produção de biodiesel com gastos energéticos que podem ser inferiores aos gastos envolvidos com o método tradicional com agitação mecânica.

- Para as condições de transesterificação alcalina sob influência de ondas ultrassônicas adotadas com este estudo (600 W e 22 kHz), o modelo proposto pela metodologia estatística mostrou que os melhores resultados são obtidos com razão estequiométrica de 6:1, com 1,0% de KOH durante 10 minutos de reação à temperatura ambiente (27 a 30°C).
- O modelo tecnológico obtido com a metodologia MSR mostra que conversões satisfatórias (>96,5%) são obtidas quando se empregam temperaturas que variam de 23 a 30°C e razões etanol/óleo que variam de 6,93:1 a 8,67:1. Sendo que os demais fatores devem ser ajustados nas seguintes condições: 0,75% de KOH, 300 rpm de agitação e 45 minutos de reação.
- A técnica de ressonância magnética do núcleo de hidrogênio foi satisfatoriamente capaz de monitorar as conversões em ésteres etílicos, sem a necessidade de tratamentos e etapas de purificações demoradas e dispendiosas. Esta técnica é capaz de prover informações diante das mais variadas conversões, sendo a metodologia de cálculo apresentada neste trabalho a que melhor se adequou às transesterificações com etanol. A termogravimetria foi igualmente capaz de prover informações sobre a pureza dos ésteres, da glicerina e do grau de conversão das reações.
- As avaliações preliminares sobre a cinética da etanólise com óleo de babaçu mostram que a reação é extremamente rápida dentro dos primeiros minutos de reação, aproximando-se do equilíbrio a partir dos 600s de reação, os dados também mostram que a reação atinge um patamar de equilíbrio após 50min e posteriores acréscimos no tempo não promovem melhoras na conversão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A avaliação da relação entre a pressão de vapor do sistema reacional em função da temperatura, pois os dados mostram que existe uma possível relação.
- A realização de novos experimentos utilizando a ferramenta MSR que avaliem o rendimento da etanólise do óleo de babaçu em função de variáveis do processo de purificação, além das variáveis que foram utilizadas para o modelo de conversão em EE.
- A realização de novos estudos envolvendo a sonólise do óleo de babaçu e outros tipos de transdutores ultrassônicos (*e.g.* variando-se a potência e a frequência).
- A realização de mais experimentos cinéticos que possam confirmar os valores de energia de ativação e o comportamento da etanólise de óleos vegetais obtidos com estes estudos preliminares. Propõe-se também a utilização de ferramentas analíticas que possam prover informações sobre as concentrações dos intermediários reacionais (MG e DG) ao longo da reação e a validação de modelos cinéticos que possam descrever os fenômenos envolvidos.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5 th. Champaign, 2004.
- ANDO, T.; SUMI, S.; KAWATE, T.; ICHIHARA, J.; HANAFUSA, T. J. Sonochemical switching of reaction pathways in solid-liquid two phase reactions. **Chem. Soc. Commun.** v.7, p.439-440, 1984.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008, Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml. Acesso em: 08/05/2010.
- BARBER, B. P.; PUTTERMAN, S. J. Observation of synchronous picosend sonoluminescence. **Nature**, v. 352, p.318-20, 1991.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na indústria**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
- BARTHOLOMEW, D. Vegetable oil fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.58, p.286A-288A, 1981.
- BIROL, F. The investment implications of global energy trends. **Oxford Rev. Econ. Pol.** v. 21, p.145, 2005.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building**. New York: Wiley, 1978.
- BRAUN, S.; APPEL, L. G. ; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel. **Quim. Nova**; v.24, p.247, 2001.
- CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-USP. Lorena-SP, 2009.
- CHAND, P.; REDDY, C. V.; VERKADE, J. G.; WANG, T.; GREWELL, D. Thermogravimetric quantification of biodiesel produced via alkali catalyzed transesterification of soybean oil. **Energy & Fuels**, v.23, n.2, p.989-992, 2009.
- CHOUDARY, B. M. Mg – Al – O – Bu – Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.159, p.411-416, 2000.
- CLARK, S. J.; WANGNER, I.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G.; Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, p.1632-1638, 1984.

COSTA NETO, P. R.; CARO, M. S. B.; MAZZUCO, L. M.; NASCIMENTO, M. G.; Quantification of soybean oil ethanolysis with H-NMR, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.81, n.12, p.1111-14, 2004.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-37, 2000.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, **Energy Conversion and Management**, v.44, p.2093-2109, 2003.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v.18, p.77-83, 2004.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLET, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acids oils. **Trans ASAE**, v.45, n.3, p.525-9, 2002.

FEUGE, R. O.; GROSE, T.; Modification of vegetable oils VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.26, p.97-102, 1949.

FILLIÈRES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl ester, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.4, p.427-432, 1995.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.63, n.10, p.1375-1379, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, p.1638, 1984.

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

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. H. Nuclear magnetic resonance determination yield of transesterification of rapeseed oil with methanol, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.10, p.1239-1241, 1995.

GERPEN, J. H. V.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; MARLEY, S. J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A. **Determining the influence of contaminants on biodiesel properties**. Iowa, Iowa State University: Publicação do Iowa Soybean Promotion Board, 1996.

GERPEN, V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Production Technology**, Golden, Colorado: Publicação do National Renewable Energy Laboratory, 2004.

GRYGLEWICZ, S.; Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technol.**, v.70, p.249-53, 1999.

GUTHRIE, J. P. Concerted mechanism for alcoholysis of esters: an examination of the requirements. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.113, p.3941, 1991.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, P. **The Lipid Handbook** 2. ed. London: Chapman and Hall, 1994.

HARVEY, A. P., MACKLEY, M. R., SELIGER, T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.78, p.338–341, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz.**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p.245-246. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **J. Mol. Catal. B-Env.**, v.16, p.53, 2001.

FRENCH PATENT OFFICE. H. **Junek and Martin Mittelbach**. FR 2.603.296, 1987.

KNOTHE, G.; Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to H nuclear magnetic resonance spectroscopy, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.77, n.5, p.489-493, 2000.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O., **Biofuels Derived from Vegetable Oils and Fats. In Oleochemical Manufacture and Applications**. Sheffield, U.K.: Academic Press, 2001. p.107-163.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL. **The Biodiesel Handbook**; Champaign, IL: Am. Oil Chem. Soc. Press, 2005.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. **Fuel Process. Technol.**, v.84, p.1059, 2005.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuels properties on the structure of fatty methyl acid esters. **Fuel Process. Technol.**, v.86, p.1065, 2005.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; SINGH, P. C. P. Fast easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.17, p.555-59, 2010.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social, Consultoria Legislativa**. Brasília: Gráfica da Câmara dos Deputados, 2004.

LIMA, J. R.; DA SILVA, R. B.; DA SILVA, C. C. M.; DOS SANTOS, L. S. S.; DOS SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; DE MOURA, C. V. R. Biodiesel from babassu synthesized via ethanolic route. **Química Nova**, v.30, n.3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, **Quim. Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.3768-71, 1998.

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

MACEDO, G. A. e MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.32, p.38-46, 2004.

MAIA, C. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

MASON, T. J. Sonochemistry: current uses and future prospects in the chemical and processing industries. **Philos. Trans. R. Soc.**, v.A357, p.355-69, 1999.

MATTIL, K. F.; NORRIS, F. A.; STIRTON, A. J.; SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. 3rd ed. London: John Willey & Sons, 1964.

MEIRELLES, S. F. **Viabilidade e utilização de óleo vegetal-biodiesel**. Brasília, 2003. Disponível em: <http://www.faespsenar.com.br>. Acesso em: 08/2009.

MEHER L. C., SAGAR D. V., NAIK S. N. Technical aspects of biodiesel production by Transesterification - A review. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v.10, p.248-268, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional**, Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br> Acesso em: 12/2009.

MITTLEBACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emissions tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.4, p.207-215, 1985.

MORGENSTERN, M.; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (H NMR). **Energy & Fuels**, v.20, n.4, p.1350-53, 2006.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Catalyst for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. **Applied Catalysis B – Env.**, v.47, n.1, 1996.

NOGUEIRA, L. A. H. Biodiesel: novas perspectivas de sustentabilidade. **Conjuntura & Informação**, n.19, p.2-4, 2002.

NOUREDDINI, H., HARVEY, D.; MEDIKONDURU, V. A continuous process for the conversion of vegetable oils into fatty acid methyl esters. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.75, p.1775–1783, 1998.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.74, p.1457–1463, 1997.

PARENTE, E. J. S. **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PETERSON, C. L.; AULD, D. L., KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: recovery and utilization. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1579-1587, 1983.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, n.2, p.91-101, 1998.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.** v.16, p.1313, 2005.

PRYDE, E. H. Vegetable oil as diesel fuel: overview. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, p.1557-1558, 1983.

RAMOS, L. P., DOMINGOS A. K., KUCEK K. T., WIHELM, H. M. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. v.31, p.28-37, 2003.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1ª ed. Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

Da RÓS, P. C. M. **Etanolise de óleos vegetais por catálise enzimática acelerada por irradiação de micro-ondas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-USP. Lorena-SP, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M; GELBARD, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. **J. Mol. Catal.**, v.109, n.37, 1996.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v.66, p.1372-1378, 1987.

SONNTAG, N. O. V. **Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat products**. 4th ed., New York: John Wiley and Sons, 1979.

SRIVASTAVA, A; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v.4, p.111-33, 2000.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed Methanolysis, **Bioresource Technology**, v.98, p.2688-2699, 2007.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.13, p.401-407, 2006.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y., BANDOW, H. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.14, p.413-417, 2007.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to organic chemistry**, 4th ed. New York: Macmillan, 1992.

STONE, R. **Introduction to internal combustion engines**. 2nd ed. Society of Automotive Engineers, 1992.

TOMASEVIC A. V.; MARINKOVIC S. S. Methanolysis of used frying oils. **Fuel Process Technol.**, v.81, p.1-6, 2003.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Malcolm Kent Smith. **Process of producing ester**. US Patent 2.444.486, 1949.

UNITED STATES PATENT OFFICE. Francis J. Sprules and Donald Price. **Production of fatty esters**. US Patent 2.494.366, 1950.

US GOVERNMENT PATENT. W. R. Trent. **Process of treating fatty glycerides**. US Patent 2, p.383-632, 1945.

TYSON, K. S.; BOZELL, J.; WALLACE, R.; PETERSEN, E.; MOENS, L. **Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations**. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Ind. Crops Prod.**, v.8, p.29-35, 1998.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297-305, 2004.

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

YATES, R. A.; J. D. CALDWELL. Regeneration of oils used for deep frying: a comparison of active filter aids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.70, p.507– 511, 1993.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. V. Ethyl ester from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.80, n.4, p.367-71, 2003.