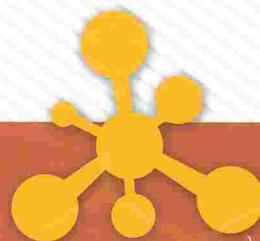


PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção
de biodiesel



APOIO:

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

 **CNPq**
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

 **RBTB**

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

PARA OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL

APOIO:

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

 **CNPq**
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

 **RBTB**

Copyright © 2015

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS. É permitida a reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio, desde que mencionada a fonte.

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA,
TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

MINISTRO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
José Aldo Rebelo Figueiredo

SECRETÁRIA EXECUTIVA
Emília Ribeiro

**SECRETÁRIO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E
INOVAÇÃO**
Armando Zeferino Milioni

COORDENAÇÃO GERAL DE TECNOLOGIAS SETORIAIS
Eduardo Soriano Lousada
Gustavo de Lima Ramos
Rafael Silva Menezes

**REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA
DE BIODIESEL - RBTB**

EDITORES

Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez (Instituto de
Química, UnB)
Profa. Simoni Margareti Plentz Meneghetti (Institu-
to de Química e Biotecnologia, UFAL)

PROJETO FISQUIBIODIESEL

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda (Co-
ordenador local, Escola de Química, UFRJ)
Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcante
(Coordenador local, Divisão de Corrosão e
Proteção, INT)
Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez (Coordena-
dor geral e local, Instituto de Química, UnB)
Profa. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Coordenadora local, Instituto de Química e
Biotecnologia, UFAL)

REVISÃO

Prof. Maxwell Gomes Miranda (Curso de
Letras, ICHS/CUA/UFMT)

DIAGRAMAÇÃO E PROJETO GRÁFICO

Roberto Cassemiro Alves

P939p Parâmetros físico-químicos para os processos de produção
de biodiesel / editor-técnico, Paulo Anselmo Ziani Suarez;
Simoni Margareti Plentz Meneghetti. - Brasília,
DF: CNPq 2015.

216 p. ; il. color.

ISBN: 978-85-62539-28-2

1. Biodiesel. 2. Parâmetros físico-químicos.
3. Agroindústria.

CDD - 540

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

PARA OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO
DE BIODIESEL

Doutor Arde

APOIO:

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

 **CNPq**
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

 **RBTB**



>> Sumário

PREFÁCIO	29
1- CAPÍTULO I: O BIODIESEL	
1.1 Introdução	33
1.2 O biodiesel como energia alternativa.....	34
1.3 Processos tradicionais de obtenção de biodiesel.....	37
1.4 Esterificação	41
1.5 Processos conjugados de produção de biodiesel	44
1.5.1 Esterificação e Transesterificação	44
1.5.2 Hidroesterificação	45
1.6 Bibliografia	47
2- CAPÍTULO II: PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: ESTUDOS ENVOLVENDO BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE SOJA	
2.1 Introdução.....	51
2.2 Metodologia.....	52
2.2.1 Estudo dos parâmetros físico-químicos do processo reacional.....	53
2.2.1.1 Massa específica.....	54
2.2.1.2 Viscosidade cinemática.....	54
2.2.1.3 Teor de água.....	55
2.2.1.4 Teor de éster.....	55
2.2.1.5 Teor de mono-, di- e triacilglicerídeos.....	56
2.2.1.6 Índice de acidez.....	58
2.2.1.7 Teor de álcool.....	58
2.2.1.8 pH.....	58

2.3 Resultados e discussão.....	59
2.3.1 Correlações entre a composição do meio reacional e os parâmetros físico-químicos.....	59
2.3.1.1 Biodiesel de soja metílico.....	59
2.3.1.1 Biodiesel de soja metílico: correlações para a fase biodiesel bruto (amostra nas quais ocorreu separação de fase).....	63
2.3.2 Biodiesel de soja metílico: correlações para amostras nas quais não ocorreu separação de fases.....	70
2.3.2.1 Biodiesel etílico de soja.....	74
2.4 Considerações finais.....	80
2.5 Bibliografia.....	80

3- CAPÍTULO III: ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO

3.1 Introdução.....	83
3.2 Metodologia.....	84
3.2.1 Preparação do ácido graxo.....	84
3.2.2 Hidrólise catalítica do óleo de soja.....	86
3.2.3 Esterificação catalítica de ácidos graxos de óleo de soja.....	89
3.2.4 Métodos para determinação dos rendimentos reacionais.....	90
3.2.5 Métodos de caracterização físico-químicas.....	92
3.3 Resultados e discussões.....	92
3.3.1 Reação de hidrólise.....	92
3.3.1.1 Comportamento da viscosidade e da massa específica da mistura reacional durante a hidrólise de óleo de soja com a variação da quantidade de catalisador e da temperatura.....	93
3.3.1.2 Influência da variação da quantidade de água no rendimento da reação de hidrólise de óleo de soja com diferentes quantidades de catalisador e temperaturas.....	114

3.3.1.3 Discussão dos resultados obtidos na reação de hidrólise de óleo de soja com diferentes quantidades de água, catalisador e temperaturas.....	115
3.3.2 Esterificação de ácidos graxos de soja com metanol.....	117
3.3.2.1 Rendimentos reacionais na esterificação de ácidos graxos com metanol.....	117
3.3.2.2 Variação da viscosidade e da densidade do meio reacional na esterificação de ácidos graxos com metanol.....	121
3.3.3 Esterificação de ácidos graxos de soja com etanol.....	136
3.3.3.1 Rendimentos reacionais na esterificação de ácidos graxos com etanol.....	136
3.4 Considerações finais.....	153
3.5 Bibliografia.....	153

4- CAPÍTULO IV: DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

4.1 Introdução.....	157
4.2 Equilíbrio de fases de sistemas, ternários éster, glicerol e álcool.....	161
4.2.1 Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio de fases.....	162
4.2.1.1 Fundamentação do equilíbrio de fases.....	162
4.2.1.2 Equilíbrio líquido – líquido.....	165
4.2.1.3 Diagramas de sistemas ternários.....	165
4.2.1.4 Efeitos da temperatura e da pressão.....	169
4.2.2 Modelos termodinâmicos para coeficiente de atividade.....	170
4.2.2.1 UNIQUAC.....	171
4.2.2.2 NRTL.....	174
4.2.2.3 UNIFAC.....	175
4.3 Parte experimental.....	176
4.3.1 Materiais para a produção de biodiesel.....	176
4.3.2 Preparação dos catalisadores.....	177

4.3.3	Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel.....	178
4.3.4	Determinação do perfil dos ácidos graxos (%) por cromatografia gasosa.....	179
4.3.5	Reação de transesterificação.....	180
4.3.6	Reação de hidroesterificação.....	182
4.3.7	Reação de hidrólise – geração de ácidos graxos.....	183
4.3.8	Reação de esterificação – geração de ésteres etílicos.....	184
4.3.9	Determinação das curvas binodais em diferentes temperaturas.....	185
4.4	Resultados e discussões.....	185
4.4.1	Materiais para a produção de Biodiesel.....	185
4.4.1.1	Composição Química.....	185
4.4.1.2	Caracterização físico-química.....	187
4.4.1.3	Caracterização do biodiesel.....	190
4.4.1.4	Construção das curvas binodais em diferentes temperaturas.....	193
4.5	Considerações finais.....	210
4.6	Bibliografia.....	211

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros reacionais adotados para a obtenção de biodiesel de soja metílico e rendimento em monoésteres.

Tabela 2.2 - Parâmetros físico-químicos determinados na fase contendo o biodiesel de soja metílico (fase bruta), quando houve separação de fases.

Tabela 2.3 - Parâmetros físico-químicos determinados na mistura reacional, quando não houve separação de fases das amostras obtidas com diferentes condições para transesterificação de óleo de soja com metanol.

Tabela 2.4 - Distribuição molar do álcool (metanol) no meio reacional quando houve formação de fases.

Tabela 2.5 - Parâmetros reacionais adotados para a obtenção de biodiesel de soja etílico.

Tabela 2.6 - Parâmetros físico-químicos medidos na mistura reacional, quando não houve separação de fases das amostras obtidas com diferentes condições para a reação de transesterificação de soja com etanol.

Tabela 2.7 - Parâmetros físico-químicos medidos na fase contendo o biodiesel de soja etílico, quando houve separação de fases das amostras obtidas com diferentes condições para a reação de transesterificação de soja com metanol.

Tabela 3.1 - Quantidades dos reagentes usadas nas reações de hidrólise

Tabela 3.2 - Listagem das temperaturas, tempos e relações molares usados durante as reações de Hidrólise.

Tabela 3.3 - Parâmetros físico-químicos iniciais do óleo de soja e do ácido graxo de soja.

Tabela 3.4 - Nomenclatura usada para análises de amostras

Tabela 3.5 - Parâmetros Físicoquímicos obtidos durante a Hidrólise de Óleo de Soja a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.6 - Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 180 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.7 - Parâmetros físico-químicos obtidos durante a hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.8 - Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.9 - Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.10 - Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Tabela 3.11 - Rendimento (%) vs tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença de Al_2O_3 a diferentes temperaturas.

Tabela 3.12 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.13 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.14 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.15 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.16 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.17 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.18 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.19 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Tabela 3.20 - Variação do Rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença de Al_2O_3 a diferentes temperaturas.

Tabela 3.21 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo

Tabela 3.22 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 3.23 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 3.24 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 3.25 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5% Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 3.26 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1% Al_2O_3 para dife-

rentes razões molares Etanol: Ácido Graxo

Tabela 3.27 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5% Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 3.28 Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Tabela 4.1 - Composição em ácidos graxos dos óleos de Soja e Girassol

Tabela 4.2 - Composição em ácidos graxos dos óleos de mamona e pinhão manso

Tabela 4.3 - Caracterizações físico-químicas dos óleos de soja e girassol

Tabela 4.4 - Caracterizações físico-químicas dos óleos de mamona e pinhão manso.

Tabela 4.5 - Caracterização dos biodieseis metílicos obtidos por meio da transesterificação dos óleos de soja e girassol

Tabela 4.6 - Caracterização dos biodieseis metílicos obtidos dos óleos de mamona e pinhão manso.

Tabela 4.7 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de soja – FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C.

Tabela 4.8 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C.

Tabela 4.9 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C.

Tabela 4.10 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45 °C.

Tabela 4.11 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5).

Tabela 4.12 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C.

Tabela 4.13 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 40 °C.

Tabela 4.14 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 50 °C.

Tabela 4.15 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 25 °C.

Tabela 4.16 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de Girassol- FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 40 °C.

Tabela 4.17 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5). FAME e FAEE são os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, formados a partir do óleo de Girassol.

Tabela 4.18 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de mamona – FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C.

Tabela 4.19 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C.

Tabela 4.20 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C.

Tabela 4.21 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45°C.

Tabela 4.22 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5).

Tabela 4.23 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso – FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C.

Tabela 4.24 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C.

Tabela 4.25 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C

Tabela 4.26 - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45 °C.

Tabela 4.27 - Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5). FAME e FAEE são os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, formados a partir do óleo de pinhão manso.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução anual de produção e demanda de biodiesel no país de 2005 a 2014

Figura 1.2 - Reação geral de transesterificação

Figura 1.3 - Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.

Figura 1.4 - Representação do processo produtivo de transesterificação.

Figura 1.5 - Reação geral de esterificação.

Figura 1.6 - Reação de esterificação com catalisador ácido de Bronsted

Figura 1.7 - Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.

Figura 1.8 - Esquema de processo de obtenção de biodiesel por esterificação de uma corrente ácida oriunda da neutralização de óleo de palma.

Figura 1.9 - Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação.

Figura 1.10 - Processo de hidroesterificação

Figura 2.1 - Reator de vidro empregado nas reações de transesterificação

Figura 2.2 - Estocagem das amostras de biodiesel de soja metílico.

Figura 2.3 - Etapa de separação dos produtos da reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico.

Figura 2.4 - Densímetro digital utilizado na determinação da massa específica do biodiesel.

Figura 2.5 - Sistema de aquecimento e viscosímetro utilizados na determinação da viscosidade cinemática das amostras.

Figura 2.6 - Cromatograma do biodiesel padrão de soja (C16 e C18: Mistura de ésteres metílicos contendo 16 carbonos e 18 carbonos, respectivamente).

Figura 2.7 - Cromatograma obtido com uma das amostras da reação de transesterificação para determinação do FAEE e teores de MAG, DAG e TAG.

Figura 2.8 - Titulador potenciométrico adotado para determinar o índice de acidez do biodiesel.

Figura 2.9 - Composição reacional do biodiesel bruto ao longo da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. MAG=monoacilglicerídeos; DAG=diacilglicerídeos e TAG=triacilglicerídeos.

Figura 2.10 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação.

Figura 2.11 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de triacilglicerídeos não convertidos na reação de transesterificação.

Figura 2.12 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação.

Figura 2.13 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação.

Figura 2.14 - Relação obtida entre o teor de água do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação

Figura 2.15 - Relação obtida entre o índice de acidez e o pH do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação.

Figura 2.16 - Composição reacional da mistura reacional ao longo da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. MAG=monoacilglicerídeos; DAG=diacilglicerídeos e TAG=triacilglicerídeos.

Figura 2.17 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de

transesterificação de soja com metanol.

Figura 2.18 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de triacilglicerídeos restantes na reação de transesterificação de soja com metanol

Figura 2.19 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com metanol.

Figura 2.20 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com metanol.

Figura 2.21 - Relação obtida entre o índice de acidez e o pH da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com metanol.

Figura 2.22 - Composição do meio ao longo da transesterificação de óleo de soja com etanol. MAG=monoacilglicerídeos; DAG=diacilglicerídeos e TAG=triacilglicerídeos.

Figura 2.23 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com etanol.

Figura 2.24 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de triacilglicerídeos restantes na reação de transesterificação de soja com etanol.

Figura 2.25 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com etanol.

Figura 2.26 - Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com etanol.

Figura 2.27 - Relação obtida entre o índice de acidez e o pH da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com etanol

Figura 3.1 Saponificação, Separação e Sal de ácido graxo.

Figura 3.2 - Acidificação do sal de ácido graxo

Figura 3.3 - Lavagem do ácido graxo

Figura 3.4 - Reator fechado onde foram conduzidas as reações de hidrólise do óleo de soja.

Figura 3.5 - Pesagem de óleo de soja, água destilada e catalisador $((\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8)$, para a reação de hidrólise.

Figura 3.6 - Acondicionamento das amostras após reação de Hidrólise. a) Amostra após reação de hidrólise, percebendo-se a separação das fases. b) Amostra centrifugada, obtendo uma completa separação das fases oleosa, aquosa e sólida.

Figura 3.7 - Reator de esterificação.

Figura 3.8 - Variação do Rendimento em função do Tempo de Reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.9 - Variação da Massa específica em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.10 - Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.11 - Variação do rendimento em função do tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.12 - Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C

e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.13 - Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.14 - Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.15 - Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.16 - Variação da viscosidade cinemática em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.17 - Variação do rendimento em função do tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.18 - Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.19 - Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.20 - Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.21 - Variação da massa específica em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.22 - Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendi-

mento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.23 - Variação do rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.24 - Variação da massa específica em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.25 - Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Figura 3.26 - Rendimento vs. Quantidade de água: Hidrólise a 200 °C e 1,5 % de catalisador.

Figura 3.27 - Produtos e Intermediários obtidos na reação de hidrólise de triacilglicerídeos.

Figura 3.28 - Rendimento (%) vs tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença 0,5 % de Al_2O_3 a 150 °C.

Figura 3.29 - Variação do rendimento (%) com o tempo (min) na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C, na presença de 1 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ác. Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1.

Figura 3.30 - Variação do rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 0,5 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1.

Figura 3.31 - Variação do rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 1 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1.

Figura 3.32 - Variação da viscosidade com o rendimento de todas reações de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol descritas no item 3.3.2.1.

Figura 3.33 - Densidade vs Rendimento todas as reações com metanol.

Figura 3.34 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Figura 3.35 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Figura 3.36 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Figura 3.37 - Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Figura 3.38 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Figura 3.39 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Figura 3.40 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 .

Figura 3.41 - Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 .

Figura 3.42 - Rendimento em função do tempo para a esterificação de áci-

dos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos.

Figura 3.43 - Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos.

Figura 3.44 - Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5% Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos

Figura 3.45 - Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos

Figura 3.46 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.47 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.48 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.49 - Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo

Figura 3.50 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.51 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.52 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 3.53 - Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1% Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo.

Figura 4.1 - Reação de transesterificação

Figura 4.2 - Leitura do diagrama ternário

Figura 4.3 - Equilíbrio Líquido – Líquido ternário do tipo 1

Figura 4.4 - Efeito da temperatura sobre a miscibilidade entre as fases em um ELL

Figura 4.5 - Sistema reacional utilizado nas reações de transesterificação.

Figura 4.6 - Sistema reacional utilizado nas reações de hidroesterificação do óleo de pinhão manso.

Figura 4.7 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; - -○- -, linha de solubilidade experimental; —△—, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.8 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; - -○- -, linha de solubilidade experimental; —△—, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.9 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; - -○- -,

linha de solubilidade experimental; $-\triangle-$, linhas de amarração experimental; $\dots\blacktriangle\dots$, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.10 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (\square , Composição global experimental; \blacksquare , Composição global calculada; $-\circ-$, linha de solubilidade experimental; $-\triangle-$, linhas de amarração experimental; $\dots\blacktriangle\dots$, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.11 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (\square , Composição global experimental; \blacksquare , Composição global calculada; $-\circ-$, linha de solubilidade experimental; $-\triangle-$, linhas de amarração experimental; $\dots\blacktriangle\dots$, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.12 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 40°C. (\square , Composição global experimental; \blacksquare , Composição global calculada; $-\circ-$, linha de solubilidade experimental; $-\triangle-$, linhas de amarração experimental; $\dots\blacktriangle\dots$, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.13 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 50°C. (\square , Composição global experimental; \blacksquare , Composição global calculada; $-\circ-$, linha de solubilidade experimental; $-\triangle-$, linhas de amarração experimental; $\dots\blacktriangle\dots$, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.14 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 25°C.

(□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.15 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 40°C.

(□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.16 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C.

(□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.17 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C.

(□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.18 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30°C.

(□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.19 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o siste-

ma Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.20 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.21 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.22 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30 °C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Figura 4.23 - Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

>> Prefácio

Em 2005, o Brasil introduziu em sua matriz energética o biodiesel, uma mistura de monoésteres de ácidos graxos. Para tal, a partir de 2003 foi estruturado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) do Governo Federal, envolvendo diversos ministérios e que objetivou “a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda”. Sendo a missão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) a execução da Política Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação, coube-lhe no escopo do PNPB o gerenciamento da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB). Esta rede foi estruturada a partir de março de 2004 com o intuito de articular a pesquisa e o desenvolvimento do processo de produção desse combustível, de forma a identificar e eliminar os gargalos tecnológicos da área, constituindo-se um bom exemplo de como se estruturar uma base científico-tecnológica para dar apoio e orientar um programa político-social e econômico do governo. A RBTB envolveu, praticamente, a totalidade dos grupos de pesquisa relacionados ao biodiesel no país, os quais foram alocados em cinco sub-redes temáticas: (i) matéria-prima; (ii) produção; (iii) armazenamento, estabilidade e problemas associados; (iv) caracterização e controle da qualidade e (v) coprodutos.

A primeira ação do Ministério, neste sentido, foi a criação de uma iniciativa de trabalho conjunto com os Governos Estaduais, que levou à estruturação de Programas Estaduais de desenvolvimento tecnológico, voltados à produção e uso do biodiesel. O MCTI optou por envolver os Estados com o objetivo de criar bases de conhecimento descentralizadas, apoiar grupos de pesquisas em diversas universidades e centros de pesquisas e, de certa forma, comprometer os governos na continuidade e ampliação dessas ações. Assim, em uma parceria da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), agência de fomento

do MCTI, e das Fundações de Apoio a Pesquisa (FAPs) estaduais, foram financiados projetos na maioria dos estados brasileiros. A partir de então, diversas ações do MCTI envolvendo as suas agências de fomento, FINEP e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), foram realizadas para financiar projetos de pesquisa via encomenda ou edital, tendo como fonte o Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT), principalmente, os fundos de energia, petróleo e infraestrutura.

Durante o ano de 2005, em parceria com a Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica (ABIPTI), foram realizados seminários para a estruturação da RBTB e a definição dos projetos e linhas de pesquisa a serem desenvolvidos, assim como para a avaliação do andamento e resultados dos trabalhos iniciais. No âmbito do tema Produção, foram levantados diversos aspectos que deveriam ser contemplados, tais como: desenvolvimento de catalisadores alternativos e melhorias de processos. Para financiar a pesquisa nestes temas, foram lançados diversos editais. No entanto, para atender a um dos aspectos definidos como prioritários e que envolvia o estudo de parâmetros físico-químicos durante o processo de produção de biodiesel, foi formado um grupo composto por pesquisadores do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Universidade de Brasília (UnB), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), que teve financiamento do MCTI via CNPq.

Este livro reúne os principais resultados alcançados pelos grupos envolvidos e contribui para preencher uma lacuna na literatura referente aos processos de produção de biodiesel.

Gustavo de Lima Ramos

Rafael Silva Menezes

COORDENAÇÃO GERAL DE TECNOLOGIAS SETORIAIS

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO

CAPÍTULO 1

01

O BIODIESEL

Laboratório de Materiais e Combustíveis,
Instituto de Química, Universidade de Brasília
(LMC – IQ/UnB)

Pesquisador:

Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Bolsistas:

Helvia Nancy Fuzer Lira
Christian Gianfranco Valdivia Rodriguez
Renato Santana de Oliveira



>> O Biodiesel

1.1 INTRODUÇÃO

Fatores econômicos, políticos, sociais e ambientais têm conduzido ao desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de fontes energéticas renováveis. Neste contexto, uma das alternativas para substituir o óleo diesel derivado do petróleo consiste no uso de derivados de óleos vegetais. Dentre as possíveis alternativas tecnológicas, a produção de mono-ésteres de ácidos graxos pela transesterificação de óleos e gorduras ou esterificação de ácidos graxos têm despontado como rotas bastante promissoras (Knote et al., 2006; Suarez et al., 2009).

A transesterificação consiste na reação química do óleo ou gordura, essencialmente constituído de triacilglicerídeos, com um mono-álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, levando à formação de mono-ésteres (conhecidos como biodiesel) e glicerina. Já a esterificação consiste na reação de ácidos graxos com mono-álcoois na presença de catalisadores, levando à formação de mono-ésteres (conhecidos como biodiesel) e água. Nessas duas rotas tecnológicas existe a necessidade de se desenvolver e otimizar processos em escalas piloto e industriais. Para esses desenvolvimentos e otimizações é necessário o conhecimento dos parâmetros físico-químicos relacionados aos processos reacionais e operações unitárias envolvidas na produção de biodiesel. No entanto, poucos estudos estão focados na obtenção desses parâmetros, e raríssimos relatos na literatura técnico-científica estão disponíveis.

Para sanar essa deficiência, foi idealizado o projeto Consolidação da Rede FISQUIBIODIESEL, que desenvolveu estudos que contemplam a obten-

ção de parâmetros físico-químicos necessários para o projeto e otimização de processos de obtenção de biodiesel por transesterificação e hidro-esterificação. Nesse sentido, foram obtidas misturas, que simulem condições reacionais de processos de obtenção de biodiesel por transesterificação e hidro-esterificação, e foram determinados alguns parâmetros físico-químicos, tais como: (i) massa específica; (ii) viscosidade; (iii) determinação de teor de água; (iv) determinação de teor de ésteres; (v) determinação de teor de álcool; (vi) determinação de mono-, di- e tri-acilglicerídeos; (vii) determinação de curvas de solubilidade dos vários componentes; e (viii) construção de diagramas de equilíbrios de fase. No presente livro são apresentados os principais resultados do projeto. Neste capítulo, será feita uma breve introdução sobre a obtenção de biodiesel e nos demais capítulos serão apresentados os resultados experimentais obtidos.

1.2 O BIODIESEL COMO ENERGIA ALTERNATIVA

No século XX, o petróleo foi consolidado como a principal fonte de energia, principalmente, no âmbito dos combustíveis líquidos e de insumos para a indústria química, influenciando de forma definitiva na economia mundial (Suarez et al., 2009; Knothe et al. 2006). A ideia do emprego de fontes renováveis para geração de energia surgiu após sucessivas crises no abastecimento de petróleo, o que gerou uma mobilização dos governos pela busca de fontes alternativas de energia em substituição ao combustível fóssil. Investimentos governamentais se voltaram às pesquisas, nesse sentido, fazendo ressurgir as ideias de utilização de óleos e gorduras, vegetais ou animais, para tal finalidade (Holanda, 2004).

No Brasil, várias medidas foram adotadas a partir desse novo quadro. Na década de 1970, alguns projetos surgiram para a busca de al-

ternativas ao diesel derivado de petróleo, destacando-se inicialmente, um liderado pelo INT (Instituto Nacional de Tecnologia) e outro pela UFC (Universidade Federal do Ceará), sendo o primeiro para utilização de óleos vegetais como combustível e o segundo com óleos vegetais para produção de biodiesel (Holanda, 2004). Com isso, as pesquisas ascenderam e o biodiesel ganhou notoriedade como o produto mais cotado de energia alternativa em substituição ao diesel fóssil (Suarez et al., 2009).

Em 2004, o país criou medidas para implementar o biodiesel como combustível alternativo, quando lançou o PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Trata-se de um programa interministerial do Governo Federal, criado para a implementar de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e o uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Em 2005, no dia treze de janeiro, foi publicada a Lei 11.097, que tornou obrigatória a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando a competência da ANP para Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Suarez et al., 2009).

A fim de obter resultados que comprovassem a eficácia desse combustível, testes foram realizados com ésteres etílicos de soja em uma mistura do tipo B5 (B5 significa blenda do tipo BX, que em 100 % da mistura, 5 % corresponde ao biodiesel e o restante ao petrodiesel), constatando que seu uso não acarretou em diferenças nas análises de qualidade quando comparadas às análises feitas com petrodiesel (Suarez et al., 2009). Foram realizados ainda testes com B30 em veículos da Peugeot e Citroën equipados com motores adaptados para o ciclo diesel, em que foi atestado que seu desempenho atendeu às exigências, definindo os padrões iniciais de uso. Em 2014, os resultados positivos do PNPB fizeram com que a mistura obrigatória seja da blenda do tipo B7.

Segundo o relatório da ANP, divulgado em sua página eletrônica (www.anp.gov.br), também no ano de 2014, foram concedidas autorizações para cerca de 42 ônibus para que utilizem o B100 e mais de 1000 ônibus o B20. Ou seja, existe uma sinalização clara que se pretende avançar na substituição do combustível fóssil por biodiesel.

Para atender ao PNPB, surgiu no Brasil uma nova cadeia produtiva, responsável pela produção e comercialização de Biodiesel, o qual vem substituindo o uso de diesel importado. Atualmente, existem mais de 64 plantas autorizadas pela ANP para produzir e vender biodiesel. Os benefícios econômicos para o país das medidas adotadas podem ser melhor compreendidos a partir dos dados fornecidos pela ANP e apresentados na Figura 1.1, que se referem à demanda e à produção, e permitem constatar um crescimento significativo deste mercado, desde que foi instituído o PNPB.

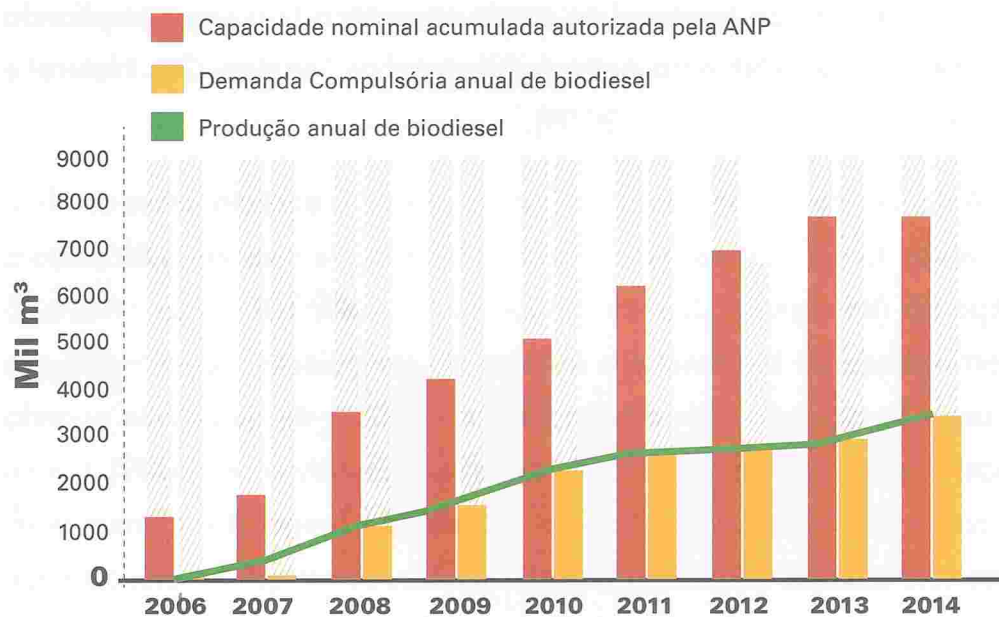


Figura 1.1. Evolução anual de produção e demanda de biodiesel no país de 2005 a 2014

Fonte: ANP (2015).

Antes de começar a descrever os processos existentes e as novas propostas, seguem alguns conceitos para o biodiesel. A definição dada pela ANP é que "biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 ANP". Outro conceito aceito é de que biodiesel é considerado um sucedâneo do óleo diesel do petróleo, constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtido pela reação de transesterificação ou esterificação entre qualquer fonte de óleos e gorduras, vegetal ou animal, e um monoálcool de cadeia curta - metanol ou etanol (Holanda, 2004).

O processo tradicional para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação de óleos ou gorduras assistida por catalisadores básicos. Contudo, as reações de esterificação e hidroesterificação representam uma rota de produção de biodiesel que poderá diminuir os custos de obtenção desse produto, aumentando a sua viabilidade econômica, em virtude da ampliação das possibilidades de matérias-primas, permitindo, inclusive, o uso de materiais graxos brutos ou residuais com baixo grau de pureza.

1.3 PROCESSOS TRADICIONAIS DE OBTENÇÃO DE BODIESEL

O processo que atualmente é usado pelas indústrias produtoras de biodiesel, chama-se Transesterificação. Neste processo, ésteres (triacilglicérides de origem vegetal ou animal, normalmente com alta pureza) são reagidos com um monoálcool em excesso, de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador, produzindo o biodiesel e glicerol (Knote et al., 2006; Suarez et al., 2009). A reação ocorre em três etapas, produzindo uma molécula de monoéster em cada uma delas: o triacilglicérido é trans-

formado em diacilglicerídeo, que reage formando um monoacilglicerídeo, que finalmente gera glicerol. As etapas do processo de produção do biodiesel por Transesterificação estão representadas na Figura 1.2.

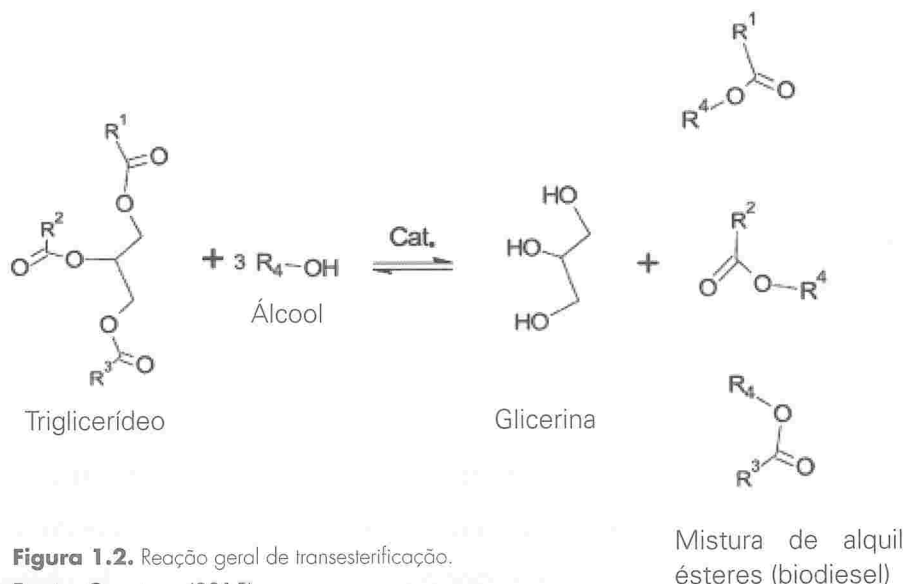


Figura 1.2. Reação geral de transesterificação.

Fonte: Os autores (2015).

Nos processos industriais, que utilizam a transesterificação, é largamente utilizada a rota alcalina homogênea, em que o catalisador é uma base forte de Brønsted, usualmente, hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio. Nos casos em que são usados hidróxidos de sódio ou potássio, ocorre a reação prévia dessas bases com o álcool, gerando o alcóxido correspondente e uma molécula de água. O alcóxido reage com o carbono da carbonila do acilglicerídeo, via ataque nucleofílico, levando à formação de um intermediário tetraédrico, o qual, após rearranjo, gera uma molécula de monoéster e um novo acilglicerol, conforme ilustrado na Figura 1.3. Existem artigos publicados em que estas reações ocorrem com a utilização de catalisadores homogêneos, tipo ácidos de Brønsted, porém não se mostraram

vantajosos por apresentar rendimentos muito inferiores aos obtidos com bases de Brønsted e por causar corrosão aos equipamentos (Freedman, 1984).

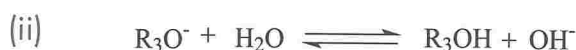
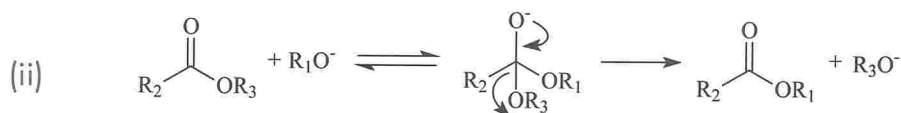


Figura 1.3. Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com a água.

Fonte: Os autores (2015).

Um fluxograma com as etapas do processo de produção do biodiesel por transesterificação alcalina homogênea é apresentado Figura 1.4. A principal limitação da rota alcalina básica é a necessidade de um controle rígido da qualidade das matérias-primas, de forma a se ter valores relativamente baixos de ácido graxo livre (< 0,5 %) e de água (< 2,0 %). Essa restrição se deve à reação de ácidos graxos, originalmente presentes no óleo ou gordura ou gerado in situ pela reação da água com acilgliceróis (hidrólise), na presença do catalisador básico formando sais de ácido graxo (sabão). Além de consumir o catalisador e diminuir o rendimento em biodiesel, a formação de sabões leva à formação de emulsões estáveis, as quais dificultam as etapas de separação, lavagem e purificação do biodiesel, aumentando o custo do processo. Como a reação de transesterificação é reversível, é necessário um excesso do álcool para se garantir rendimentos altos, o qual é retirado por destilação a vácuo após a reação, podendo retornar ao processo após ser desidratado. A fase contendo os monoésteres (menos densa)



é separada da fase glicerina (mais densa, contendo o glicerol) por centrifugação. Finalmente, para se obter biodiesel, com a pureza especificada pela ANP, a fase contendo os monoésteres é neutralizada, lavada e seca.

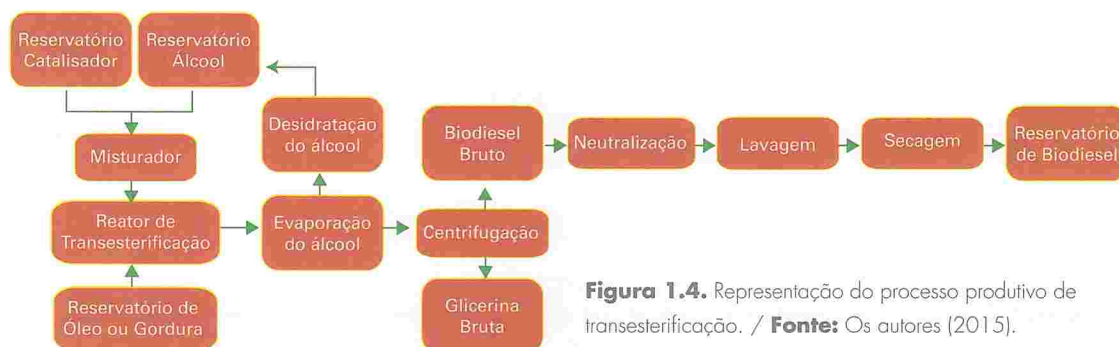


Figura 1.4. Representação do processo produtivo de transesterificação. / Fonte: Os autores (2015).

Existem na literatura diversos relatos nos quais a reação de transesterificação é assistida por outras classes de catalisadores, tais como: (i) bases de Lewis homogêneas (por exemplo, compostos nitrogenados solúveis) ou heterogêneas (por exemplo, compostos nitrogenados insolúveis); (ii) ácidos de Brønsted homogêneos (por exemplo, ácidos inorgânicos) ou heterogêneos (por exemplo, resinas sulfonadas); (iii) ácidos de Lewis homogêneos (por exemplo, complexos de íons de metais solúveis) ou heterogêneos (por exemplo, complexos ou óxidos de íons de metais insolúveis); e (iv) enzimas (por exemplo, lipases). Esses estudos, envolvendo catalisadores alternativos, são motivados principalmente com vistas ao desenvolvimento de sistemas que evitem a formação de sabões, permitindo, assim, o uso de matérias-primas com menor grau de pureza e menor custo. No entanto, até o momento, não foi desenvolvido um processo industrial alternativo para a transesterificação que seja competitivo com a tecnologia alcalina homogênea tradicional, a qual ainda está presente na maioria das plantas industriais de produção de biodiesel.

1.4 ESTERIFICAÇÃO

A esterificação de ácidos graxos é uma rota viável e atualmente diversos artigos estão disponíveis na literatura, os quais relatam tecnologias e estudos voltados à produção de biodiesel pela mesma rota (Suarez et al., 2009). As principais vantagens relatadas, em comparação à transesterificação, são (i) a menor exigência de pureza das matérias-primas e (ii) a maior simplicidade da etapa de purificação do biodiesel, o que acarreta em menores custos. Porém, quando a matéria-prima conter uma mistura de triacilglicerídeo e ácidos graxos em teores significativos, ocorrerá uma reação paralela de hidrólise do triéster devido à presença de água, formando ácidos graxos e glicerol. A reação de hidrólise será discutida mais adiante.

A reação de esterificação envolve a reação de um ácido graxo com álcool, na presença de um catalisador ácido, produzindo um éster e água, conforme é representado na Figura 1.5. Cabe ressaltar que catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois ocorreria preferencialmente a reação de saponificação, levando à formação de sabões. Se um alto teor de ácidos graxos estiver presente na matéria-prima, pelo princípio de Le Chatelier, a formação do produto será favorecida.

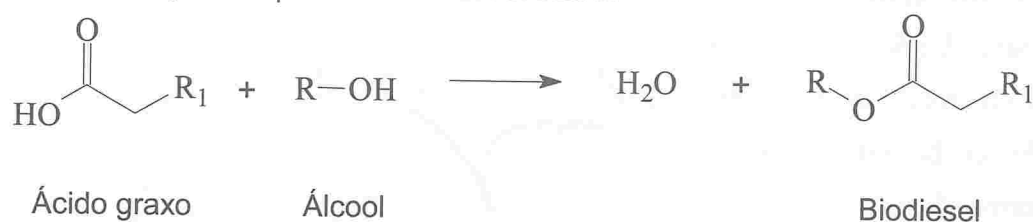


Figura 1.5. Reação geral de esterificação. / **Fonte:** Os autores (2015).

A reação de esterificação é tradicionalmente conduzida por catálise homogênea ácida, utilizando ácidos de Brønsted como catalisadores. O mecanismo proposto para a reação nessas condições pode ser visualizado na Figura 1.6, na qual basicamente há a protonação do oxigênio da car-

bonila reativa do ácido graxo, que força o deslocamento do par de elétrons da dupla ligação da carbonila, tornando o carbono mais eletrofílico, o que favorece um ataque nucleofílico do álcool de cadeia curta, levando a um intermediário tetraédrico. Após, o intermediário tetraédrico se rearranja para formar a molécula de água e a do éster.

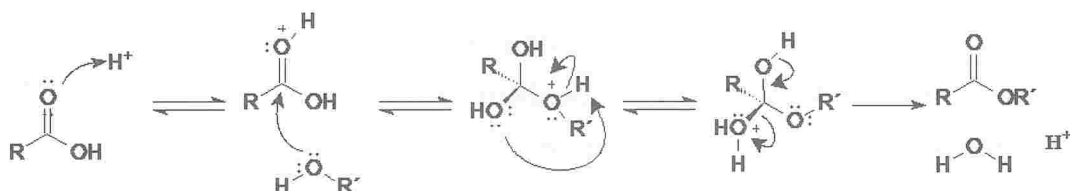


Figura 1.6. Reação de esterificação com catalisador ácido de Brønsted. / **Fonte:** Os autores (2015).

Estudos realizados por Suarez e colaboradores apresentam a utilização de óxidos metálicos como catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel em reações de esterificação de AG, cujo mecanismo está representado na Figura 1.7 (Pousa et al., 2011). O óxido metálico reage com o álcool como um ácido de Lewis e um eletrófilo ao mesmo tempo, levando a um intermediário no qual um alcóxido e um hidróxido permanecem coordenados ao metal. A seguir, o ácido graxo reage com o hidróxido, formando água e um grupo carboxilato, o qual permanecerá coordenado ao metal. Então, um ataque do alcóxido ao carbono da carboxila levará à formação de uma molécula de éster, regenerando o óxido.

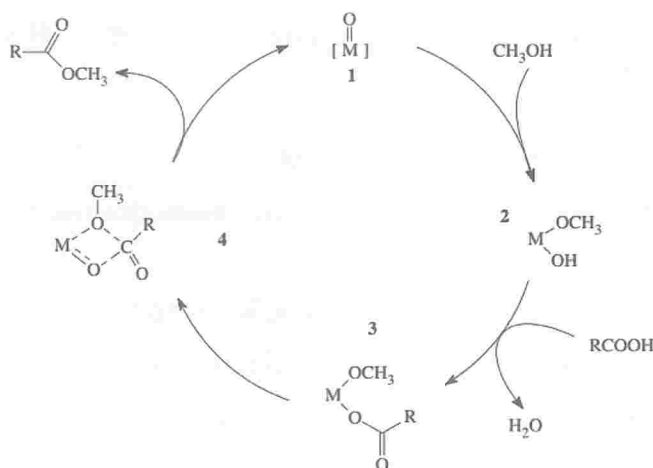


Figura 1.7. Proposta de mecanismo com catalisador heterogêneo ácido.

Fonte: Pousa et al., 2011.

Existem poucos exemplos do uso de processos industriais utilizando a esterificação para a produção de biodiesel. Um deles foi desenvolvido no Brasil pela empresa Agropalma em parceria com a Universidade Federal do Rio de Janeiro. Esse processo utiliza catalisadores com acidez de Brønsted, como o ácido sulfúrico, para a obtenção de biodiesel a partir de resíduos de baixo valor (Suarez et al., 2009). O catalisador se mostrou ativo para a esterificação dos ácidos graxos contidos numa corrente oriunda do refino do óleo de palma, que correspondiam a cerca de 80 % desse material residual. O processo está representado na Figura 1.8. Entretanto, os ácidos de Brønsted apresentam uma baixa atividade para a transesterificação dos triacilglicerídeos presentes. Para contornar este problema, o biodiesel foi purificado em uma etapa de destilação a baixa pressão.

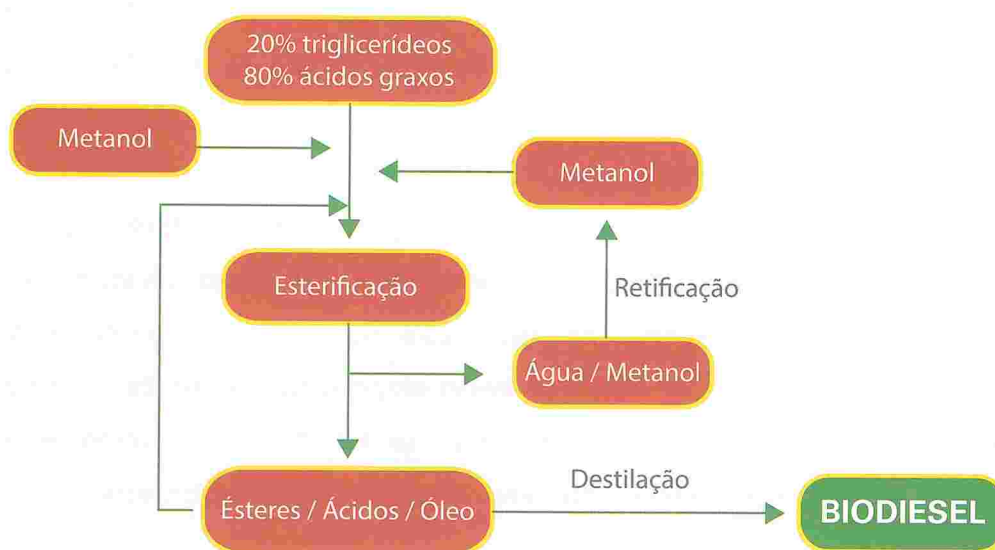


Figura 1.8. Esquema de processo de obtenção de biodiesel por esterificação de uma corrente ácida oriunda da neutralização de óleo de palma. / **Fonte:** Suarez et al., 2009.

1.5 PROCESSOS CONJUGADOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

1.5.1 ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Nesse processo, ocorre a reação de esterificação e em sequência a de transesterificação, sendo indicado para sistemas em que a matéria-prima é rica em ácidos graxos. Inicialmente, transformam-se os ácidos graxos em ésteres por esterificação e, na sequência, é realizada uma transesterificação alcalina dos triacilglicerídeos. O controle desse processo conjugado está na separação da matéria-prima e sua inserção em um reator de esterificação ou transesterificação. Nessa rota, basicamente, seguem-se os processos tradicionais de esterificação, seguido da transesterificação, conforme descritos no item 1.3.

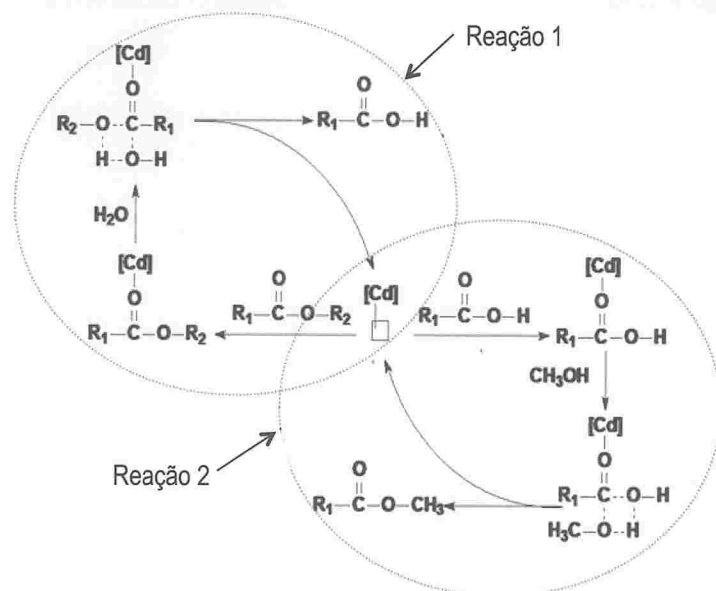
Este processo foi inicialmente proposto pelo pesquisador Gerald I. Keim, da empresa Colgate-Palmolive em 1945 (Suarez et al., 2009). Nessa rota, é proposta a esterificação prévia de matérias-primas com altos índices de acidez, mesmo acima de 50 %, como no caso de óleos de peixe, que são tratadas com um mono-álcool na presença de um catalisador ácido de Brønsted, como o ácido sulfúrico, a altas temperaturas. Entretanto, como já mencionado, os ácidos de Brønsted apresentam uma baixa atividade para a transesterificação, fazendo com que a esterificação ocorra a uma velocidade bem superior. Assim, obtém-se nessa etapa uma mistura de monoésteres com os triacilglicerídeos inicialmente presentes. A mistura obtida segue, após ser neutralizada e seca, para uma segunda etapa de transesterificação alcalina.

Mais recentemente, o uso de catalisadores heterogêneos, tipo ácidos de Lewis como óxidos de cádmio (Alves et al., 2010) ou compostos organometálicos de Sn(IV) (Brito et al., 2012), permitiram realizar a esterificação e a transesterificação simultaneamente.

1.5.2 HIDROESTERIFICAÇÃO

Nos últimos anos, diversos artigos sobre hidroesterificação têm sido publicados, os quais relatam estudos que apontam esse processo como uma tecnologia promissora para a produção de biodiesel. As vantagens, em termos de insumos, estequiometrias e resíduos gerados podem vir a tornar a hidroesterificação mais viável que a transesterificação. O processo de hidroesterificação consiste em duas etapas consecutivas: hidrólise e esterificação. Na etapa de hidrólise, os triacilglicerídeos presentes, ao reagir com água, são transformados em ácidos graxos e glicerol. Na sequência, os ácidos graxos são isolados por centrifugação e, então, esterificados para produzir biodiesel e água (Alves et al., 2010). O esquema do mecanismo envolvido nessas duas etapas catalisadas por óxidos de metais, que apresentam acidez de Lewis, usando óxido de cádmio como exemplo, pode ser visualizada na Figura 1.9. Em ambas etapas, o oxigênio da carboxila, seja do ácido graxo ou do triacilglicerídeo, se coordena ao sítio de Lewis do catalisador, aumentando a polarização da ligação C=O, favorecendo, assim, um ataque nucleofílico do álcool ou da água, respectivamente, levando à formação de intermediários tetraédricos, que sofrem rearranjo para formar o éster ou o ácido carboxílico.

Figura 1.9. Mecanismo adaptado de hidrólise e esterificação. / **Fonte:** Alves et al. (2010).



Na Figura 1.10, pode ser visualizado um esquema de um processo industrial de produção de biodiesel por hidroesterificação. A possibilidade de se trabalhar em regime contínuo, sem interferentes significativos, de forma que os produtos do processo anterior se tornem substrato na etapa seguinte, viabilizam essa rota, tendo como principal vantagem a obtenção da glicerina em sua forma mais pura.

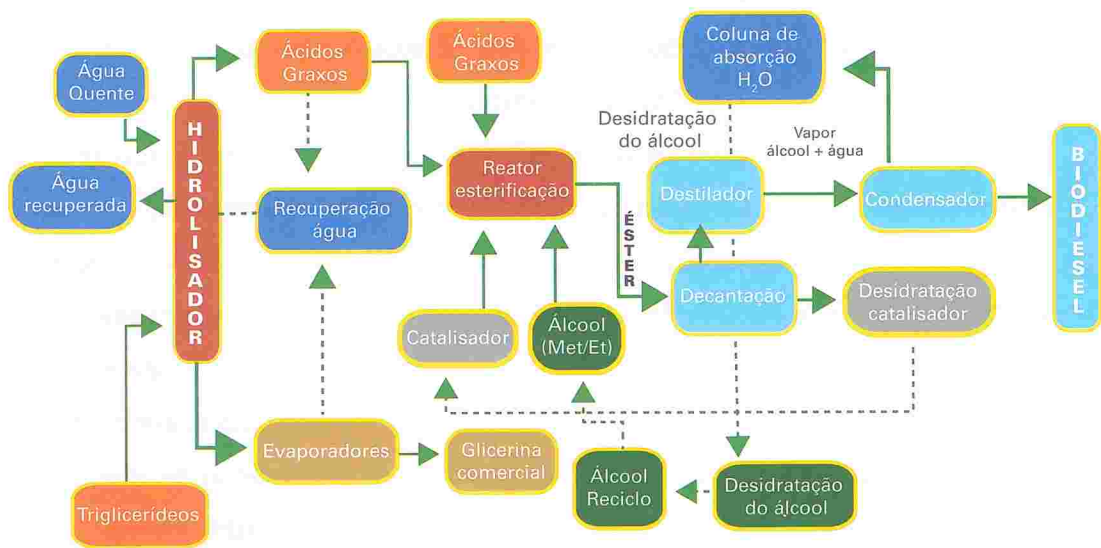


Figura 1.10. Processo de hidroesterificação. / Fonte: Os autores (2015).

1.6 BIBLIOGRAFIA

ALVES, M. B.; MEDEIROS, F. C. M.; SUAREZ, P. A. Z. Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington-DC, v. 49, p. 7176–7182, 2010.

BRITO, Y. C.; FERREIRA, D. A.C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; OLIVEIRA, C. M.J.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 443–444, p. 202–206, 2012.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Berlin, v. 61, p. 1643, 1984.

Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social – Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. – Série Cadernos de altos estudos; n. 1.

KNOTHE, G; GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; Tradução. Manual do Biodiesel São Paulo: Edgar Blucher, 2006. Pg. 6 The Biodiesel Handbook. pg. 5-9.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 32, p. 768-775, 2009.

CAPÍTULO 2

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: ESTUDOS ENVOLVENDO BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE SOJA

Grupo de Catálise e Reatividade Química
Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade
Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL)

Pesquisadores:

Prof^a. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Prof^a. Dra. Janaína Heberle Bortoluzzi

Estudantes-bolsistas:

Filipe Lins da Silva
José Anderson Silva de Freitas
Bruno Salgueiro
Lucas Natã de Melo
Wenjohn Washington Lima da Silva
Jeilma Rodrigues do Nascimento



>> PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: ESTUDOS ENVOLVENDO BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DE SOJA

2.1 INTRODUÇÃO

Nesse estudo, foram obtidos os parâmetros físico-químicos que podem ser aplicados à concepção e melhorias dos processos de obtenção de biodiesel por transesterificação e, complementarmente, à compreensão do comportamento do meio reacional durante tais processos. Para tanto, várias misturas, que simularam condições reacionais, foram obtidas e devidamente caracterizadas pela determinação do teor de monoésteres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos (B100, MAG, DAG e TAG respectivamente); além da determinação da massa específica, viscosidade, teor de água e de álcool.

Mais especificamente, foram obtidos os parâmetros físico-químicos durante o processo de produção de biodiesel, metílico e etílico, de soja por transesterificação alcalina, com vistas a: (i) simular o processo reacional em escala laboratorial; (ii) analisar os parâmetros físico-químicos: massa específica, viscosidade cinemática, teor de água, teor de álcool, teor de monoésteres, teor de mono-, di- e triacilglicerídeos, pH e índice de acidez das amostras obtidas e (iii) determinar possíveis correlações entre os parâmetros físico-químicos para as várias amostras obtidas durante o processo reacional.

2.2 METODOLOGIA

As reações de transesterificação foram realizadas a partir do óleo de soja, empregando o álcool metílico, MeOH, ou álcool etílico, EtOH, e o hidróxido de sódio como catalisador. Para a produção das amostras, que simulem o processo reacional da produção de biodiesel, foram adotadas as relações molares, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:6 (óleo de soja: álcool), proporção massa/massa de catalisador em relação ao óleo de soja de 0,5 ou 1 %, tempo reacional de 5, 10, 15 e 30 min e temperatura de 40 °C e 60° C. As reações foram realizadas em reator de vidro (Figura 2.1) com capacidade de 2,0 L e agitação mecânica, acoplado a um condensador e sistema de aquecimento.



Figura 2.1. Reator de vidro empregado nas reações de transesterificação.

Fonte: Os autores (2015).

Em seguida, as amostras obtidas a partir de óleo de soja foram transferidas para um funil de decantação de 2,0 L, no qual permaneceram em repouso por 3 h para total separação dos produtos de reação, biodiesel e glicerol. Quando houve separação de fases, uma amostra da fração biodiesel foi purificada pela neutralização com ácido fosfórico 5 % (v/v), seguida de lavagem com salmoura até alcançar pH igual a 7,0. Para amostras em que não ocorreu separação de fases, amostras de biodiesel purificado foram obtidas com a mesma sequência de lavagem com ácido fosfórico 5 % (v/v), seguida de lavagem com salmoura, sendo verificada a necessidade de um número muito superior destas para se alcançar pH igual a 7,0.

Portanto, para as reações de transesterificação de biodiesel de soja metílico e etílico, foram geradas as seguintes amostras:

1) quando houve separação de fases: fração de biodiesel (fração bruta), biodiesel purificado e fração de glicerol (fração bruta), ou;

2) quando não houve separação de fases: mistura reacional e biodiesel purificado;



Figura 2.2. Estocagem das amostras de biodiesel de soja metílico. / **Fonte:** Os autores (2015).

As amostras de biodiesel foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar (Figura 2.2) à temperatura ambiente.

2.2.1 ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO PROCESSO REACIONAL

Quando não houve a formação de fases, isto é, os produtos da transesterificação não foram separados. Parte dessa amostra foi purificada, para a determinação do índice de acidez e para as análises cromatográficas do teor de monoésteres formados, mono-, di- e triacilglicerídeos, estocando, assim, amostras dessa fase oleosa neutralizada e não neutralizada. Nas reações, em que ocorreu a separação dos produtos, como mostra a Figura 2.3, foram armazenadas também a fase glicerol de cada amostra.



Figura 2.3. Etapa de separação dos produtos da reação de transesterificação do óleo de soja com álcool metílico. / **Fonte:** Os autores (2015).

2.2.1.1 - Massa específica

A massa específica do biodiesel bruto e da fração glicerol foi determinada a 20° C, com análises realizadas em triplicata, de acordo com a norma ASTM D4052-11, em que se utiliza um densímetro digital, mostrado na Figura 2.4.



Figura 2.4. Densímetro digital utilizado na determinação da massa específica do biodiesel. / **Fonte:** Os autores (2015).

2.2.1.2 - Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática do biodiesel bruto e da fração glicerol foi determinada a 40° C, de acordo com a norma ASTM D445-12, em que se utilizou um viscosímetro capilar Cannon Fenske, no qual são colocados 8,5 mL da amostra e é cronometrado o tempo que o líquido leva para passar entre o menisco superior e o menisco inferior de um reservatório posicionado acima de um capilar. Cada viscosímetro usado tem sua constante fixa que é



multiplicada pelo valor do tempo em segundos. As análises foram realizadas em triplicata e a temperatura do banho termostático utilizado foi mantida a 40° C por um circulador de aquecimento da marca Julabo. Na Figura 2.5 está apresentado o sistema empregado na determinação dessa propriedade.

Figura 2.5. Sistema de aquecimento e viscosímetro utilizados na determinação da viscosidade cinemática das amostras. / **Fonte:** Os autores (2015).

2.2.1.3 - Teor de água

O teor de água do biodiesel bruto e da fração glicerol foram determinados através de um titulador coulométrico - Coulômetro 831 Karl Fisher - de acordo com a norma ASTM D6304-07.

2.2.1.4 - Teor de éster

Para a quantificação de monoésteres metílicos e etílicos, as amostras de biodiesel neutralizado foram analisadas por cromatografia gasosa (CG), empregando-se um instrumento VARIAN CP – 3800, equipado com um sistema de injeção capilar, operando a 240° C, razão de split de 80:1, volume de amostra de 1,0 µL e detector de ionização de chama (FID), operando a 250° C. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura e com gás de arraste hidrogênio de alta pureza (99,995 % LINDE). A programação de temperatura foi: temperatura inicial de 50°C (1 min); aquecimento de 50° C até 180° C, a uma taxa de 15° C/min; aquecimento de 180 °C até 230°C, a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230° C até 340° C, a uma taxa de 30° C/min. O tempo total de análise foi aproximadamente de 21 min.

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (R %) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila, que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15 g dos produtos obtidos na alcoólise do óleo vegetal foram pesados em um balão volumétrico de 1 mL. Em seguida, adicionou-se a essa massa, 1,0 mL de solução de trioctanoato de glicerila (0,08 g/mL). O rendimento (R %) foi calculado pela equação 01, na qual m_{pi} é o peso do padrão interno (0,08 g de trioctanoato de glicerila), A_s é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min), F é o fator de resposta, A_{pi} é a

área do pico referente ao padrão interno (trioctanoato de glicerila - pico detectado entre 15 min e 18,5 min) e m_s é o peso da amostra.

$$(01) \quad R\% = \frac{m_{PI} \times A_S \times F}{A_{PI} \times m_S}$$

Os fatores resposta foram calculados com padrões de biodiesel de soja metílico e etílico. A Figura 2.6 apresenta um cromatograma característico de uma amostra de biodiesel de soja metílico empregado como padrão em cromatografia gasosa.

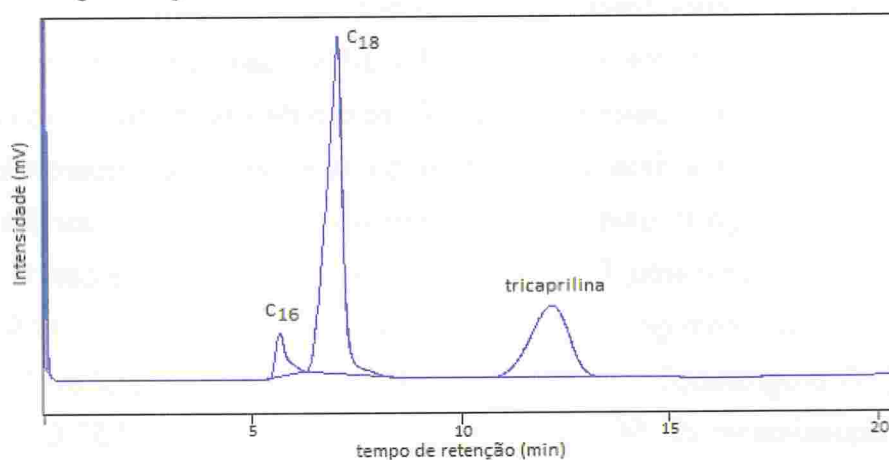


Figura 2.6. Cromatograma do biodiesel padrão de soja (C16 e C18: Mistura de ésteres metílicos contendo 16 e 18 carbonos, respectivamente). / **Fonte:** Os autores (2015).

2.2.1.5 - Teor de mono-, di- e triacilglicerídeos

As análises do teor de mono-, di- e triacilglicerídeos foram realizadas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE, utilizando um cromatógrafo Varian ProStar 325, equipado com um detector operante na região do ultravioleta. O método de análise utilizado foi adaptado a partir da metodologia desenvolvida por Carvalho e colaboradores (2012). No equipamento estava instalado um loop, alça de amostragem de 10 μ L, e o comprimento de onda selecionado no detector de UV-Vis foi de 205 nm. Foi utilizada uma coluna de fase reversa C18 VP-ODS modelo Shim-Pack, com 250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e tamanho

de partícula de 5 μm . Nesta metodologia utilizou-se um fluxo de fase móvel de 1 mL/min, operando com o seguinte gradiente de eluição: inicialmente, 0 min, foi utilizado 100 % de metanol (MeOH); na sequência foi adicionada uma mistura de solventes, de 0 a 10 min a fase móvel foi alterada para 50 % de MeOH e 50 % de 2 - propanol: hexano 5:4 (v/v) (ProHex). A fase móvel permaneceu nesta proporção, ou seja, foi mantida em eluição isocrática por 5 min, em seguida de 15 a 17 min a fase móvel foi alterada para 100 % de MeOH e mantida por eluição isocrática por 2 min. O tempo total de análise foi de 19 min.

As amostras de biodiesel neutralizado, tanto provenientes da mistura reacional quanto da fração biodiesel, quando houve separação de fases, foram preparadas através da diluição de 25 μL de amostra em 2 mL de ProHex. Antes da injeção, estas amostras foram filtradas de PTFE Millipore com 0,45 μm de tamanho de poro.

Os teores de mono-, di e triacilglicerídeos, além do teor de monoésteres, tanto metílicos quanto etílicos, foram calculados através do método de normalização, em que foram utilizadas quatro regiões, conforme destacadas no cromatograma apresentado na Figura 2.7.

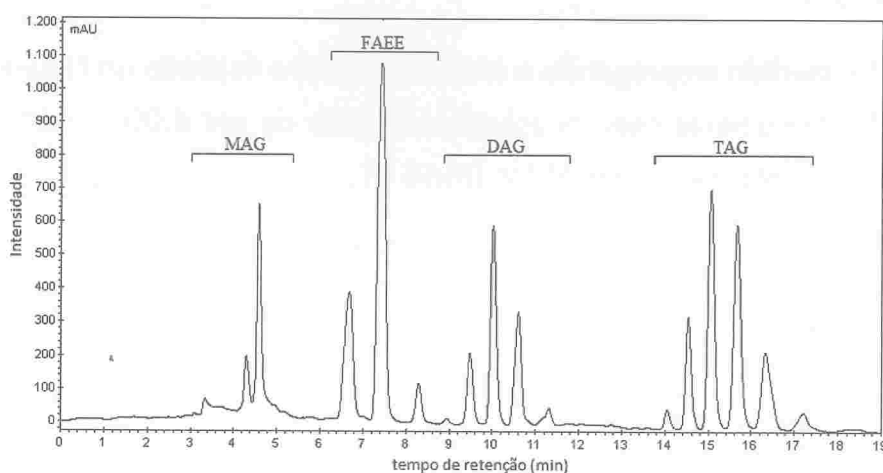


Figura 2.7. Cromatograma obtido com uma das amostras da reação de transesterificação para determinação do FFAE e teores de MAG, DAG e TAG. / **Fonte:** Os autores (2015).

2.2.1.6 - Índice de acidez

O índice de acidez do biodiesel purificado foi determinado em triplicata pelo método potenciométrico, utilizando como titulante uma solução de KOH em álcool iso-propílico, de acordo com a norma ASTM D664-11. O titulador potenciométrico empregado foi o AT-510N da marca KEM, o qual é mostrado na Figura 2.8.



Figura 2.8. Titulador potenciométrico adotado para determinar o índice de acidez do biodiesel.

Fonte: Os autores (2015).

2.2.1.7 Teor de álcool

O teor de álcool do biodiesel foi determinado por gravimetria, pesando-se 5 g de biodiesel e levando-se ao rotaevaporador por 45 min. O teor de álcool, tanto de metanol quanto etanol, foi determinado através da perda de massa da amostra.

2.2.1.8 pH

O pH foi medido empregando o eletrodo de vidro ilustrado na Figura 2.8, calibrado diariamente com as soluções tampão de pH 4,00 e 7,00, respectivamente, conforme norma ASTM D664-11.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 CORRELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO DO MEIO REACIONAL E OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

2.3.1.1 Biodiesel de soja metílico

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas amostras, de biodiesel de soja metílico, obtidas com o intuito de representar de forma significativa o processo reacional, ou seja, exibindo valores de conversão, dos triacilglicerídeos em monoésteres metílicos, entre 0 e < 98 %. Dentre estas, somente nas reações 2, 3, 5-8, 10, 33 e 34 não houveram a separação de fases (destacadas em negrito na Tabela 2.1). Nota-se que, para se conseguir uma ampla faixa de rendimento reacional, foi necessário variar as condições reacionais.

Nas Tabelas 2.2 e 2.3 são apresentados alguns resultados, calculados pela média dos valores determinados pelas análises físico-químicas das amostras de biodiesel de soja metílico, que foram realizadas em triplicata. Essas caracterizações foram realizadas na fase contendo o biodiesel (fase bruta), quando houve separação de fases (Tabela 2.2). Nas amostras, para as quais não ocorreu a separação de fases, as análises foram realizadas na mistura reacional (Tabela 2.3). Cabe lembrar que, para todas estas fases estudadas, alíquotas foram purificadas para a determinação do teor de monoéster, mono-, di- e triacilglicerídeos e do índice de acidez.

A fase glicerol das amostras, em que houve a separação de fases, não foi analisada, pois, em sua maioria, apresentava-se como uma suspensão persistente à temperatura ambiente, não permitindo a adequada determinação dos parâmetros físico-químicos.

Como pode ser visto na Tabela 2.2, foram obtidas amostras de biodiesel de soja metílico, com ampla faixa de rendimento em monoésteres metílicos, a partir das quais o processo reacional foi avaliado, a fim de estabelecer uma possível correlação com os parâmetros físico-químicos.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 2.2 e 2.3, foram construídos gráficos de correlação entre dados que traduzem a composição do meio e os parâmetros físico-químicos; para as amostras que formaram fases (Tabela 2.2) e para aquelas que não formaram fase (Tabela 2.3), separadamente.

Entrada	Temperatura (°C)	Proporção molar óleo: MeOH	NaOH (g)	Tempo (min)	Rendimento em de monoésteres %massa
1	40	1:1	10	15	5
2	60	1:1	10	10	21
3	60	1:1	5	5	24
4	60	1:1	10	15	25
5	60	1:1	5	10	26
6	60	1:1	5	15	26
7	60	1:1	5	30	28
8	60	1:1	10	5	28
9	40	1:1	5	10	30
10	40	1:1	5	30	34
11	60	1:1	10	30	38
12	40	1:3	5	5	69
13	60	1:3	5	5	70
14	40	1:3	5	30	74
15	40	1:3	10	5	80
16	60	1:6	10	5	80
17	40	1:3	5	15	80
18	60	1:3	5	15	85
19	40	1:3	10	30	85
20	60	1:3	10	15	89
21	60	1:3	5	30	89
22	60	1:6	10	10	92
23	60	1:6	10	30	92
24	60	1:3	10	10	95
25	60	1:6	10	15	96
26	60	1:3	10	5	97
27	40	1:3	10	15	96
28	60	1:3	10	30	98
29	60	1:2	5	5	46
30	60	1:2	5	30	55
31	60	1:2	10	10	57
32	60	1:2	10	15	55
33	60	1:2	5	15	49
34	60	1:2	10	5	56

Obs.: Para as entradas destacadas em negrito não houve separação de fases.

Tabela 2.1. Parâmetros reacionais adotados para a obtenção de biodiesel de soja metílico e rendimento em monoésteres.

Fonte: Os autores (2015).

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS								
Teor de ésteres ^a %massa	Teor de MAG ^a %massa	Teor de DAG ^a %massa	Teor de TAG ^a %massa	Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	Massa específica (kg/m ³)	Teor de água (mg/kg)	Índice de acidez (mg KOH/g)	pH
29	4	19	47	18,62	0,917	15058	2,77	10,2
29	8	20	44	19,14	0,918	11496	2,93	10,1
35	6	20	39	17,56	0,920	10098	3,87	10,3
45	5	12	34	12,02	0,907	1866	0,50	9,4
49	7	12	35	12,01	0,909	b	b	b
50	4	12	34	10,02	0,897	b	b	b
51	3	11	35	8,50	0,899	b	b	b
52	3	11	34	10,52	0,897	b	b	b
54	4	12	31	8,64	0,896	b	b	b
55	13	7	25	8,79	0,903	7857	0,65	10,4
55	5	10	30	9,48	0,899	3409	0,45	9,3
57	6	11	27	8,84	0,904	5789	0,76	10,1
59	5	11	26	9,17	0,903	7048	3,19	9,8
60	3	11	27	9,57	0,899	10312	1,60	9,8
60	6	11	23	9,72	0,902	b	b	10,2
60	6	11	23	9,72	0,902	4726	0,62	b
79	2	5	14	5,71	0,889	1355	0,58	8,2
92	5	1	2	4,07	0,881	650	0,22	10,0
94	5	1	0	4,10	0,880	879	0,63	10,0

Obs.: a - Determinado em fase purificada; b - Medidas não realizadas.

Tabela 2.2. Parâmetros físico-químicos determinados na fase contendo o biodiesel de soja metílico (fase bruta), quando houve separação de fases. / **Fonte:** Os autores (2015).

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS									
Teor de ésteres ^a %massa	Teor de MAG ^a %massa	Teor de DAG ^a %massa	Teor de TAG ^a %massa	Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	Massa específica (kg/m ³)	Teor de água (mg/kg)	Teor de álcool %massa	Índice de acidez (mg KOH/g)	pH
29	4	19	47	18,62	0,917	15057	10,0	2,77	10,2
29	8	20	44	19,14	0,918	11496	5,0	2,93	10,1
29	2	16	53	20,39	0,915	5595	0,7	3,24	9,3
30	6	20	44	17,68	0,914	6141	0,1	1,88	10,0
32	4	19	45	18,18	0,915	10654	0,2	2,41	10,4
34	b	b	b	19,41	0,921	2874	b	0,78	b
35	6	20	39	17,56	0,920	10098	b	3,87	10,3
49	7	12	32	16,62	0,915	2750	0,2	0,63	9,5
56	3	10	31	8,08	0,894	8021	0,6	0,84	10,7

Obs.: a - Determinado em fase purificada; b - Medidas não realizadas.

Tabela 2.3. Parâmetros físico-químicos determinados na mistura reacional, quando não houve separação de fases das amostras obtidas com diferentes condições para transesterificação de óleo de soja com metanol.

Fonte: Os autores (2015).

2.3.1.1.1. Biodiesel de soja metílico: correlações para a fase biodiesel bruto (amostras nas quais ocorreu separação de fase)

Como a reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) como intermediários (Suarez et al., 2007), na Figura 2.9, as proporções MAG, DAG e triacilglicerídeos (TAG) foram avaliadas ao longo do processo reacional, em relação ao teor de B100 presente.

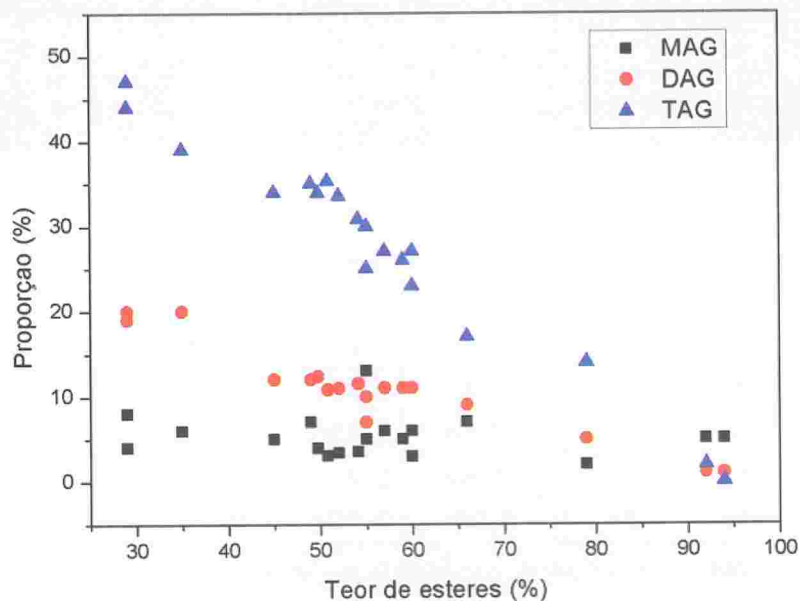


Figura 2.9. Composição reacional do biodiesel bruto ao longo da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. MAG=monoacilglicerídeos; DAG=diacilglicerídeos e TAG=triacilglicerídeos / **Fonte:** Os autores (2015).

De acordo com o esperado (Figura 2.9), verifica-se que, conforme o biodiesel, ou seja, monoésteres metílicos são formados, diminui-se proporcionalmente a quantidade de triacilglicerídeos na reação. Em relação ao teor de MAG e DAG, os mesmos se formam e são consumidos, e os teores tendem a diminuir ao longo do processo.

As correlações entre o rendimento em monoésteres metílicos, a viscosidade cinemática e a massa específica são apresentadas na Figura 2.10, para as amostras da fração de biodiesel bruto. Para a construção do gráfico, foram considerados todos os valores determinados nas análises em triplicata.

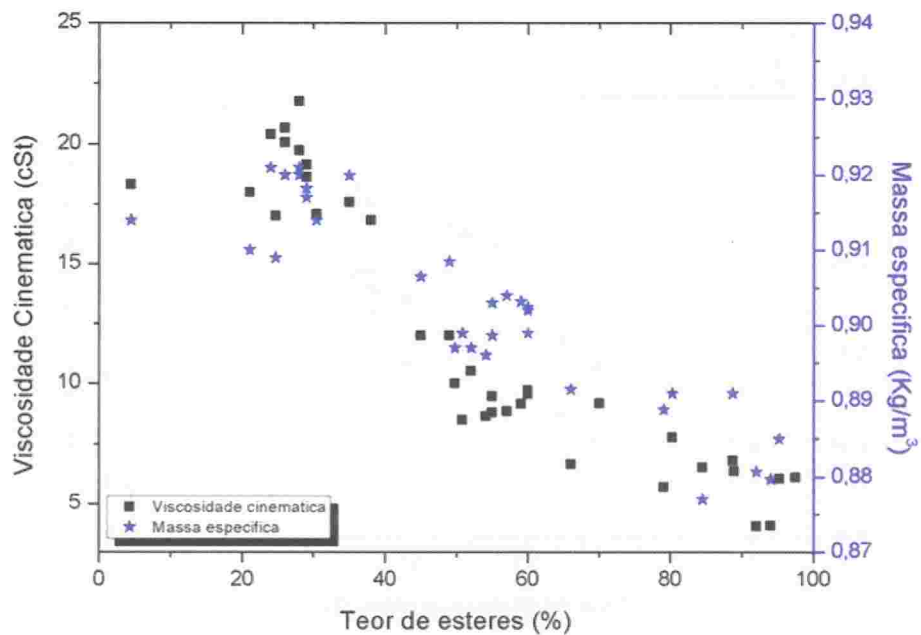


Figura 2.10. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Como pode ser observado na Figura 2.10, a evolução dos valores de viscosidade cinemática foi inversamente proporcional ao valor do teor de monoésteres metílicos, ou seja, quanto maior a conversão de ésteres menor a viscosidade cinemática da fase biodiesel bruto. Um comportamento semelhante ocorreu com a massa específica da fase biodiesel bruto (Figura 2.10), para a qual também existe uma tendência proporcional ao teor de monoésteres metílicos formados. Tal comportamento está relacionado às interações intermoleculares presentes no óleo de soja e no biodiesel, as quais têm influência significativa sobre os valores de viscosidade e massa específica (Knothe, 2005).

Na sequência, também foram avaliadas as correlações entre o teor de TAG, DAG e MAG e a viscosidade cinemática e a massa específica, Figura 2.11 a 2.13, relacionadas às amostras da fração de biodiesel bruto. Nos gráficos, foram adotados todos os valores determinados nas análises em triplicata.

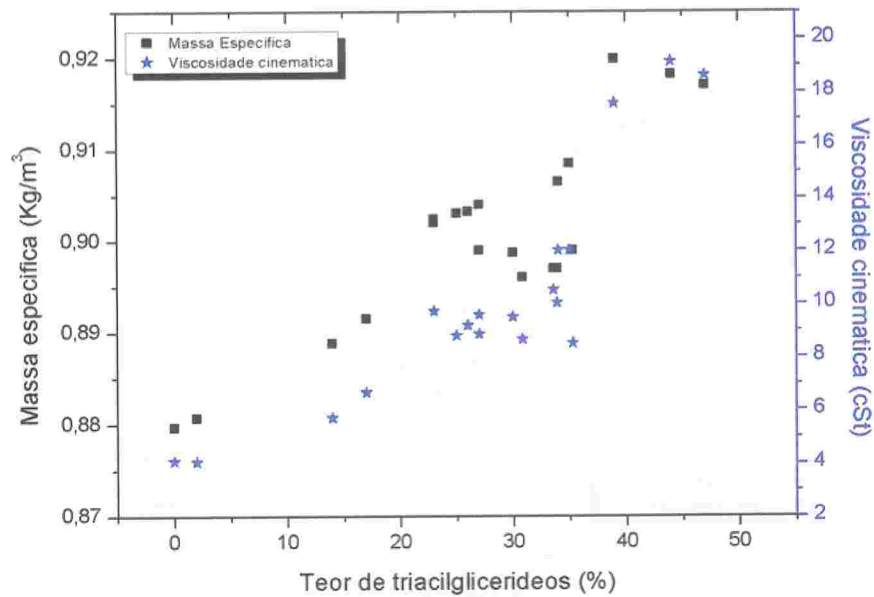


Figura 2.11. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de triacilglicerídeos não convertidos na reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Como pode ser observado na Figura 2.11, a viscosidade cinemática foi diretamente proporcional ao teor de triacilglicerídeos restantes na reação de transesterificação, ou seja, quanto maior a conversão em monoésteres, menor a viscosidade cinemática do biodiesel de soja metílico. Essa informação está de acordo com os dados apresentados na Figura 2.10, na qual foi observado que a viscosidade do biodiesel é menor do que a dos triacilglicerídeos constituintes do óleo de soja. Conforme aumenta o rendimento da reação, isto é, a formação de monoésteres metílicos, significa que menos triacilglicerídeos permaneceram no meio. Um comportamento semelhante foi observado para os valores de massa específica, para a qual também existe uma tendência proporcional ao teor de triacilglicerídeos restantes na amostra.

O teor de DAG presente no meio (Figura 2.12) tem uma influência importante na evolução dos valores de viscosidade e massa específica, de forma análoga ao observado quando se analisou a correlação TAG com as mesmas propriedades. As mesmas justificativas aqui são válidas, em relação às interações intermoleculares entre as espécies presentes.

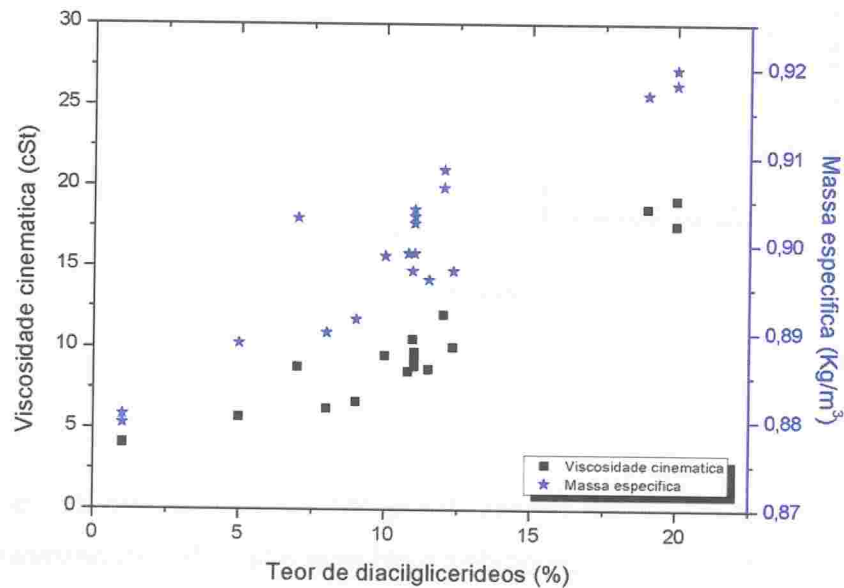


Figura 2.12. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Contudo, no caso da correlação entre os teores de MAG com a viscosidade cinemática e a massa específica, Figura 2.13, não é possível estabelecer uma tendência. A justificativa para tal comportamento reside no fato de que, como a molécula de MAG possui dois grupos hidroxila e pouco impedimento estérico, as ligações de hidrogênio são favorecidas, diminuindo a importância das interações de van der Waals que são predominantes para os demais compostos. Assim, uma pequena variação nos teores de MAG não irá significar numa variação significativa nas propriedades físico-químicas.



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

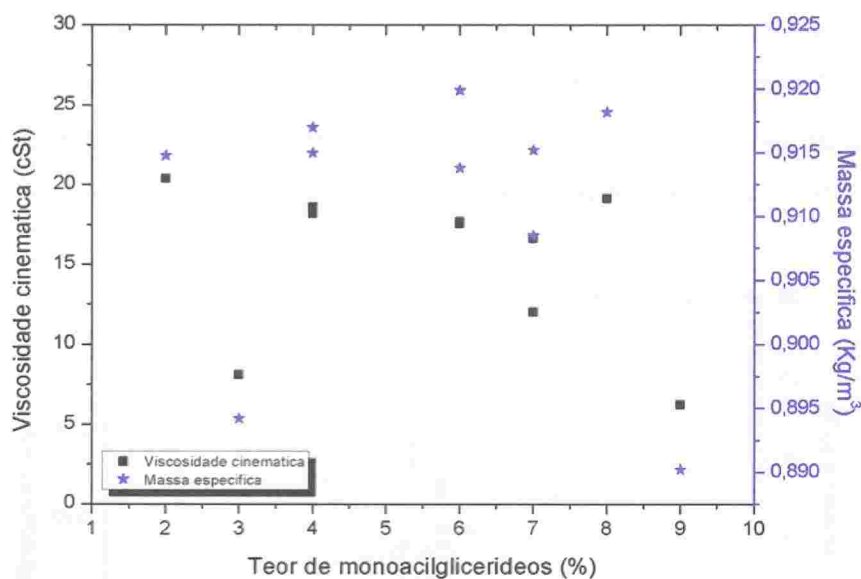


Figura 2.13. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel metílico de soja bruto versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Na sequência, foram construídos gráficos com o intuito de correlacionar o teor de água, índice de acidez e pH com o teor de monoésteres formados, considerando a fração de biodiesel bruto, como pode ser observado nas Figuras 2.14 e 2.15, respectivamente.

Em relação ao teor de água, é possível observar um decréscimo nos valores à medida que o teor de monoésteres aumenta no meio (Figura 2.14). Esse comportamento pode ser facilmente explicado, pois à medida que B100 vai se formando, tem-se a formação de mais glicerol. Na etapa de separação de fases, devido à polaridade do meio, é esperado que a água permaneça na fase glicerol.

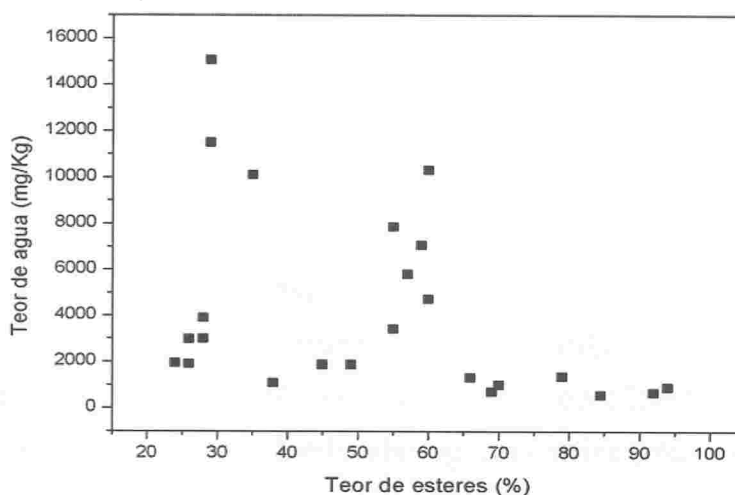


Figura 2.14. Relação obtida entre o teor de água do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Analisando a Figura 2.15, percebe-se que não existe uma relação entre os parâmetros índice de acidez e pH com o teor de monoésteres presentes no biodiesel bruto, comprovando que esses parâmetros podem indicar apenas como foi a eficiência do processo de purificação do biodiesel formado.

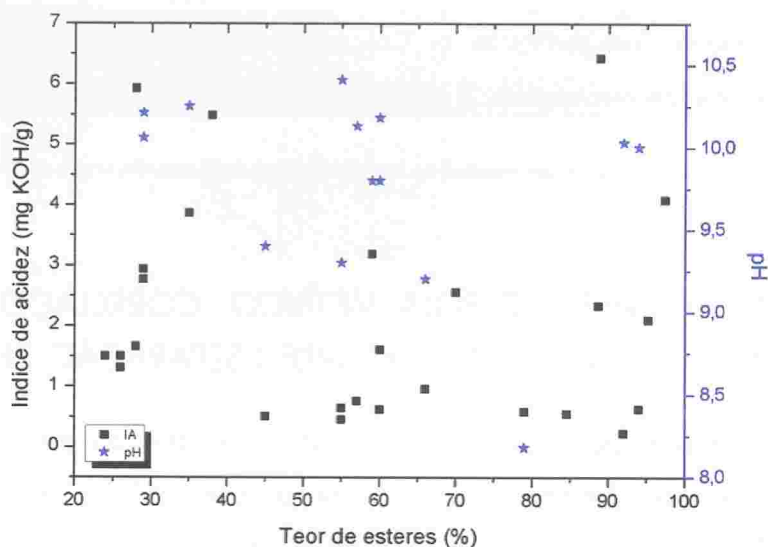


Figura 2.15. Relação obtida entre o índice de acidez e o pH do biodiesel metílico de soja bruto e o rendimento de conversão da reação de transesterificação / **Fonte:** Os autores (2015).

Em relação à determinação do teor de álcool, o principal objetivo foi avaliar a sua distribuição, após separação de fases (glicerol e biodiesel bruto). Assim, a partir de sua determinação experimental na fase biodiesel bruto, foi possível estimar sua distribuição em diferentes proporções molares óleo: álcool empregadas, conforme Tabela 2.4. A partir dos resultados (Tabela 2.4), é possível verificar que a maior parte do álcool livre (não reagido) permanece na fase glicerol, após a separação de fases. Tal tendência era esperada, em função da natureza química das espécies que constituem essa fase. Por exemplo, existe uma grande afinidade entre o glicerol e metanol, pois ambos são álcoois e de polaridade semelhante (Carvalho et al., 2012).

Proporção molar óleo:MeOH	Rendimento em de monoésteres ^a (% massa)	Álcool ligado aos ésteres ^b (% massa) molar óleo:MeOH	Álcool livre na fase biodiesel bruto ^c (% massa)	Álcool livre na fase glicerol ^d (% massa)
1:2	45	56,4	0,5	43,1
1:2	55	69,0	0,4	30,6
1:3	69	57,7	0,8	41,5
1:3	79	66,1	0,2	33,7
1:6	92	38,5	1,3	60,2
1:6	94	39,3	2,2	58,5

a - Determinado em fase purificada; b - Calculado considerado B100, MAG e DAG;
c - Determinado experimentalmente; d - Calculado pela diferença dos demais valores.

Tabela 2.4. Distribuição molar do álcool (metanol) no meio reacional quando houve formação de fases.

Fonte: Os autores (2015).

2.3.2. BIODIESEL DE SOJA METÁLICO: CORRELAÇÕES PARA AMOSTRAS NAS QUAIS NÃO OCORREU SEPARAÇÃO DE FASES

De forma análoga ao procedimento adotado nos casos em que ocorreu separação de fases, foram avaliadas as proporções MAG, DAG e triacilglicerídeos (TAG), ao longo do processo reacional (Figura 2.16), em relação ao teor de B100 presente.

A mesma análise de correlação entre os parâmetros físico-químicos foi realizada para as amostras da mistura reacional, ou seja, as amostras em que não houve separação de fases. As correlações para essas amostras são representadas nas Figuras 2.17-21.

Como pode ser visto na Figura 2.17, a correlação entre massa específica e viscosidade cinemática com o teor de monoésteres formados foi semelhante àquela observada para as amostras de biodiesel bruto, quando houve separação de fases.

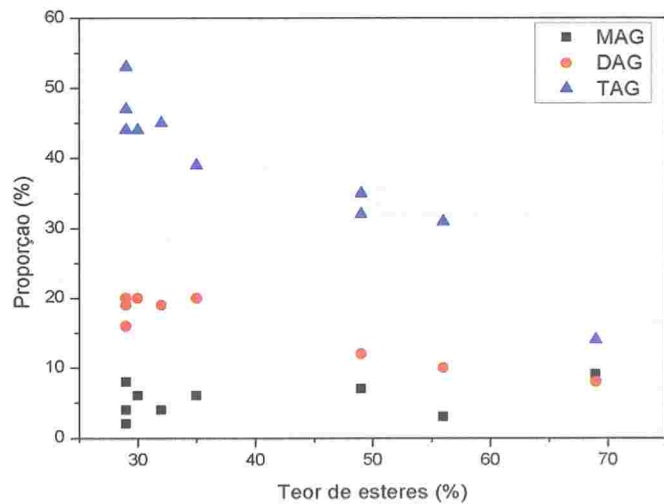


Figura 2.16. Composição reacional da mistura reacional ao longo da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. MAG=monoacilglicerídeos; DAG=diacilglicerídeos e TAG=triacilglicerídeos.

Fonte: Os autores (2015).

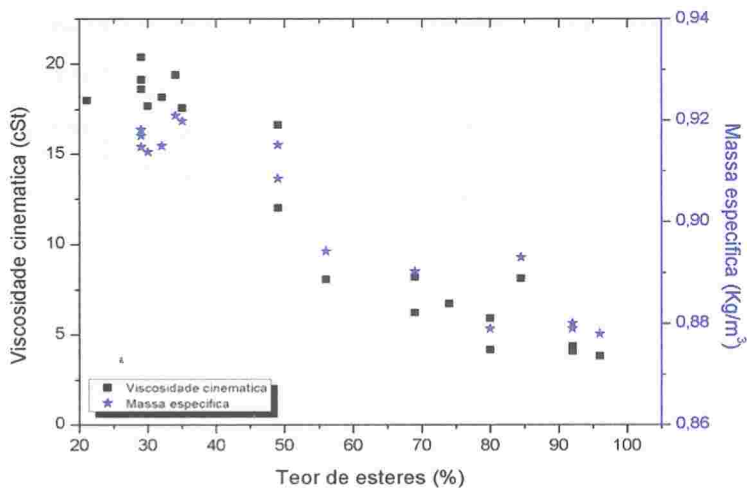


Figura 2.17. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com metanol.

Fonte: Os autores (2015).

As correlações entre o teor de TAG, DAG e MAG e viscosidade cinemática e a massa específica são apresentados nas Figuras 2.18, 19 e 20. Nesse caso, é preciso salientar que mesmo que as propriedades físico-químicas tenham sido determinadas na mistura sem qualquer processo de purificação, as mesmas tendências observadas para as amostras nas quais ocorreu separação de fases podem ser observadas e interpretações semelhantes são válidas.

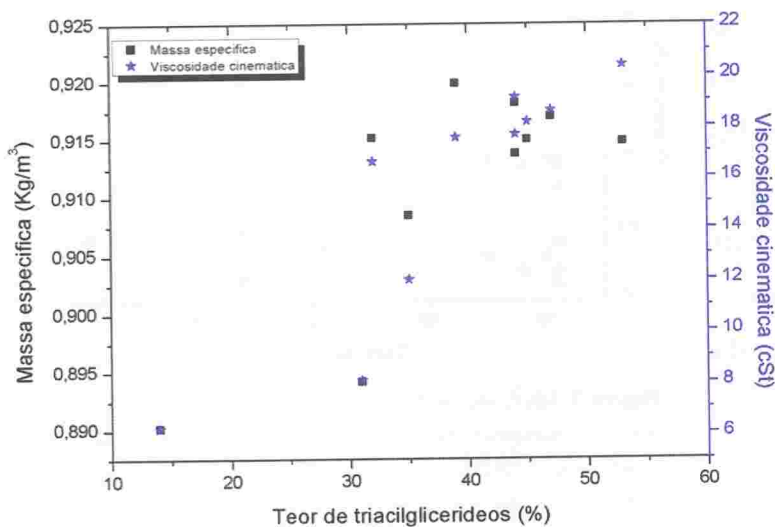
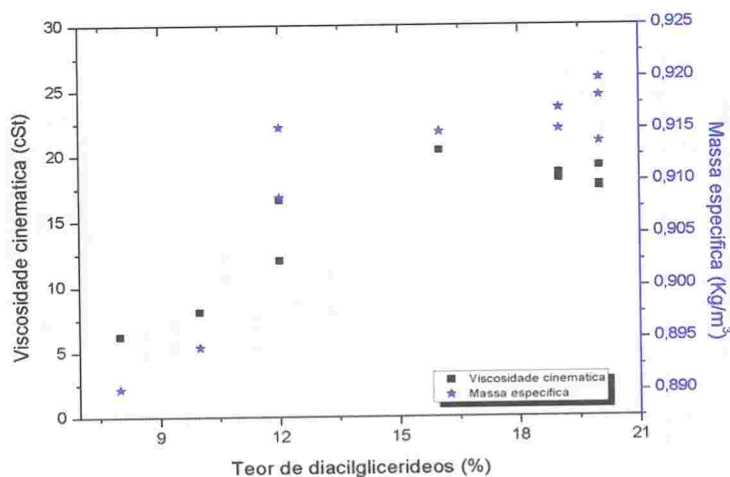


Figura 2.18. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de triacilglicerídeos restantes na reação de transesterificação de soja com metanol. **Fonte:** Os autores (2015).

Figura 2.19. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com metanol.

Fonte: Os autores (2015).



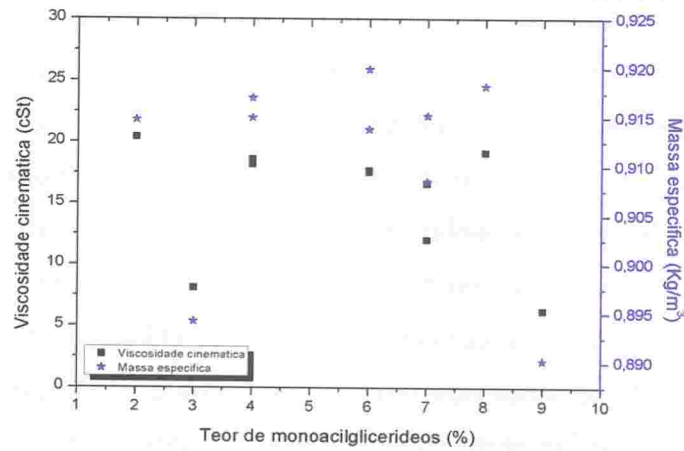


Figura 2.20. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com metanol.

Fonte: Os autores (2015).

Em relação à Figura 2.21, percebe-se novamente que não se pode estabelecer uma relação entre os parâmetros, índice de acidez e pH, com o teor de monoésteres presentes na mistura.

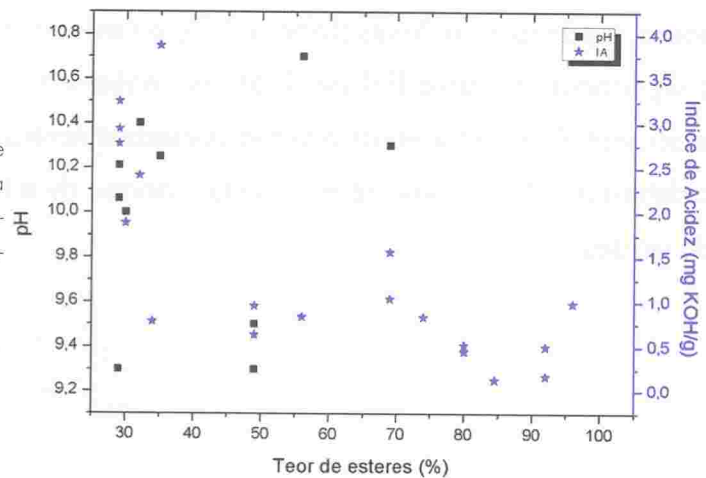


Figura 2.21. Relação obtida entre o índice de acidez e o pH da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com metanol.

Fonte: Os autores (2015).

As análises do teor de glicerol pela metodologia, que emprega cromatografia gasosa baseada na norma europeia, EN 14105, não se aplicam às amostras desse estudo, pois a norma foi desenvolvida para quantificar teores muito baixos desse composto. Como as amostras representam o processo reacional, as mesmas contêm quantidades elevadas de glicerol, na ordem de porcentagem, não permitindo o uso da norma.

2.3.2.1. Biodiesel etílico de soja

Dentre as amostras de biodiesel etílico de soja (Tabela 2.5), praticamente não houve separação de fases e, portanto, a maior parte das caracterizações foi realizada na mistura reacional. Os parâmetros utilizados para preparar as amostras de biodiesel etílico são apresentados na Tabela 2.5, os quais foram utilizados com o intuito de representar todo o processo reacional, ou seja, entre 0 e < 98 % de conversão em ésteres etílicos. Entre todas as reações (Tabela 2.5), somente nas reações 31 e 34 a 39 houve separação das fases. Segundo a literatura, a dificuldade de separação de fases é comum na etanolise e butanolise (Zhou et al., 2003).

Nas Tabelas 2.6 e 2.7 são representados alguns resultados das médias das análises físico-químicas das amostras de biodiesel de soja etílico, realizadas em triplicata. Estas foram realizadas na fase biodiesel bruto, quando houve separação de fases (Tabela 2.7), e nas amostras, em que não ocorreu a separação de fases (Tabela 2.6), as análises foram realizadas na mistura reacional. Cabe lembrar que todas essas amostras foram purificadas para a determinação do teor de monoéster, mono-, di- e triacilglicerídeos e índice de acidez.

Entrada	Temperatura (°C)	Proporção molar óleo:MeOH	NaOH (g)	Tempo (min)	Rendimento em de monoésteres %massa
1	60	1:1	2,5	5	10
2	60	1:1	2,5	15	12
3	60	1:1	5	5	16
4	60	1:1	5	10	19
5	60	1:1	5	15	19
6	60	1:1	5	30	20
7	60	1:2	5	15	23
8	40	1:1	5	30	23
9	40	1:1	5	5	26
10	60	1:1	10	15	28
11	60	1:3	5	15	30
12	60	1:3	5	30	32
13	60	1:2	5	30	36
14	40	1:3	5	30	38
15	40	1:3	5	15	40
16	40	1:3	5	5	42
17	40	1:3	10	15	43
18	60	1:3	10	30	49
19	60	1:3	10	5	51
20	40	1:3	10	30	52
21	40	1:3	10	5	54
22	60	1:3	10	15	56
23	60	1:3	5	5	62
24	60	1:6	5	15	63
25	40	1:6	5	5	66
26	40	1:6	5	30	67
27	40	1:6	5	15	68
28	40	1:6	5	15	68
29	40	1:3	10	10	68
30	60	1:6	10	30	75
31	40	1:6	10	30	76
32	60	1:6	10	5	77
33	60	1:6	5	30	78
34	40	1:6	10	5	84
35	60	1:6	10	15	86
36	60	1:6	10	30	92
37	60	1:6	10	5	94
38	40	1:6	5	30	>98
39	60	1:6	5	5	>98

Tabela 2.5. Parâmetros reacionais adotados para a obtenção de biodiesel de soja etílico. / **Fonte:** Os autores (2015).

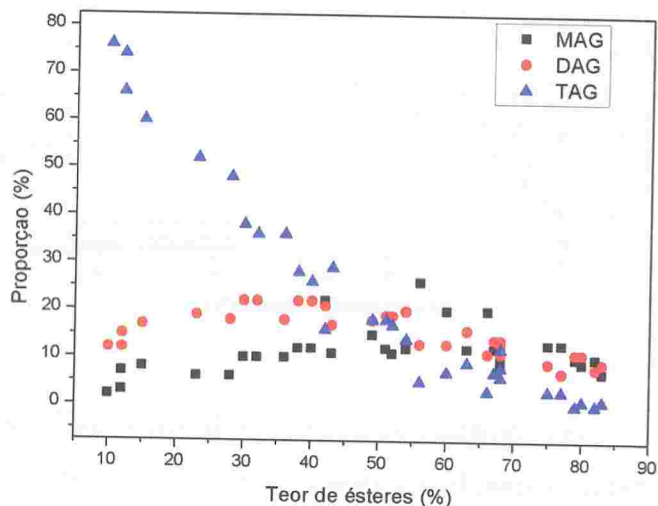
Teor de ésteres ^a %massa	Teor de MAG ^a %massa	Teor de DAG ^a %massa	Teor de TAG ^a %massa	Teor de álcool %massa	Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	Massa específica (kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g)	pH
10	2	12	76	b	19,4	914	6,12	8,17
12	3	12	74	b	19,5	913	9,85	8,00
16	b	b	b	1,3	24,4	917	7,43	10,03
19	b	b	b	5,1	23,3	915	6,44	9,90
19	b	b	b	34	23,1	913	4,90	9,86
20	b	b	b	0,5	20,9	911	1,17	9,74
23	6	19	52	-	18,9	909	10,81	7,91
23	b	b	b	0,4	23,1	917	6,48	9,40
26	b	b	b	0,7	22,3	916	7,19	9,70
28	6	18	48	30,9	21,6	919	19,93	7,42
30	10	22	38	b	13,3	905	16,90	8,13
32	10	22	36	b	13,1	905	11,51	9,19
36	10	18	36	2,9	14,1	907	1,52	7,63
38	12	22	28	b	12,5	902	20,34	9,27
40	12	22	26	b	11,3	904	17,25	7,17
42	22	21	16	1,1	11,4	904	22,34	9,24
43	11	17	29	b	11,3	907	20,04	7,85
49	15	18	18	b	10,6	907	17,16	9,40
51	12	19	18	2,6	12,7	907	24,58	9,39
52	11	19	17	b	11,5	908	43,05	8,00
54	12	20	14	0,6	10,7	905	30,06	8,08
56	26	13	5	b	12,8	906	21,24	7,43
62	b	b	b	b	11,2	905	10,51	9,24
63	12	16	9	1,6	10,1	891	8,57	7,53
66	20	11	3	b	11,9	891	29,10	8,38
67	12	14	7	b	6,3	890	36,84	8,28
68	10	14	8	b	10,7	902	13,19	8,11
68	13	13	6	b	8,3	890	15,40	7,95
68	9	11	12	b	9,0	901	23,91	8,65
75	13	9	3	3,2	6,2	893	11,07	9,79
77	13	7	3	b	6,9	875	11,61	9,49
78	b	b	b	1,5	7,1	892	6,80	9,33

Obs.: a - Determinado em fase purificada; b - Medidas não realizadas.

Tabela 2.6. Parâmetros físico-químicos medidos na mistura reacional, quando não houve separação de fases das amostras obtidas com diferentes condições para a reação de transesterificação de soja com etanol. / **Fonte:** Os autores (2015).

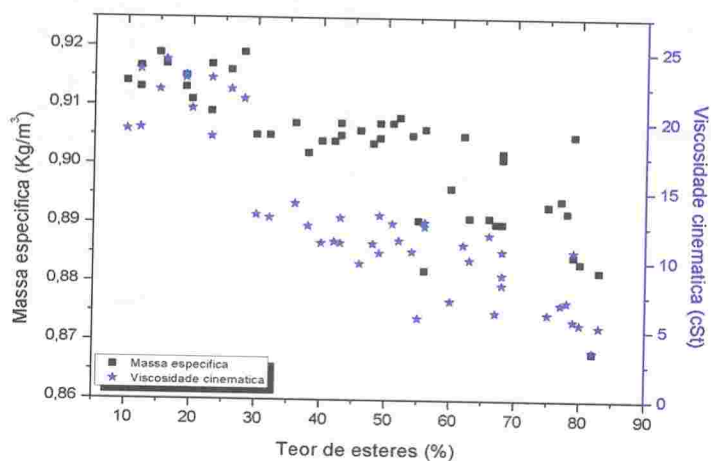
Inicialmente, a composição do meio, em termos de B100, TAG, DAG e MAG, foi avaliada para as amostras em que não ocorreu separação de fases (Figura 2.22).

Figura 2.22. Composição do meio ao longo da transesterificação de óleo de soja com etanol. MAG=monoacilglicérides; DAG=diacilglicérides e TAG=triacilglicérides.
Fonte: Os autores (2015).



Com a finalidade de compreender como tais parâmetros físico-químicos estão relacionados com a composição do meio, construíram-se gráficos, de forma análoga ao procedimento realizado para o biodiesel metílico. Nesse caso, foi possível observar algumas correlações que são apresentadas nas Figuras 2.23 a 27 para a mistura reacional e para as amostras nas quais não ocorreu separação de fases (Tabela 2.6). Inicialmente, a evolução da viscosidade e a massa específica são analisadas em função da composição do meio em termos de B100 e TAG (Figuras 2.23 e 24).

Figura 2.23. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com etanol.
Fonte: Os autores (2015).



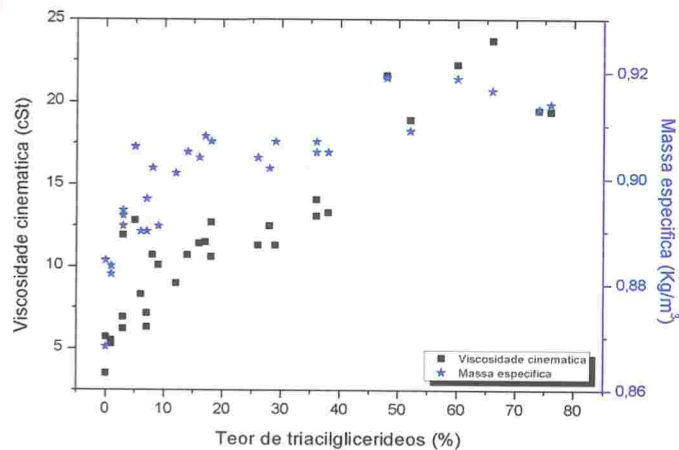


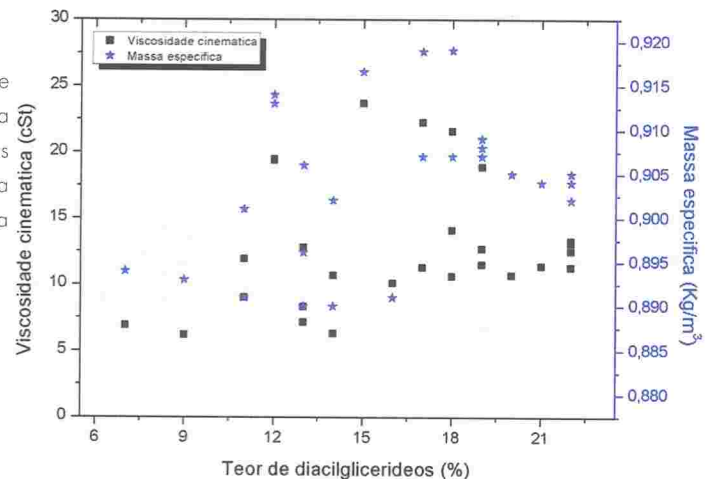
Figura 2.24. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de triacilglicerídeos restantes na reação de transesterificação de soja com etanol.

Fonte: Os autores (2015).

As correlações do teor de B100 e TAG com os valores de viscosidade e massa específica seguem as mesmas tendências observadas no caso do biodiesel metílico, tanto nos casos em que ocorreu separação de fases quanto naqueles em que a mesma não foi observada. Entretanto, não foi possível estabelecer correlações ou tendências entre os teores de DAG e MAG e as propriedades avaliadas (Figuras 2.25 e 2.26). É provável que esse comportamento esteja relacionado à complexidade do meio.

Figura 2.25. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de diacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com etanol.

Fonte: Os autores (2015).



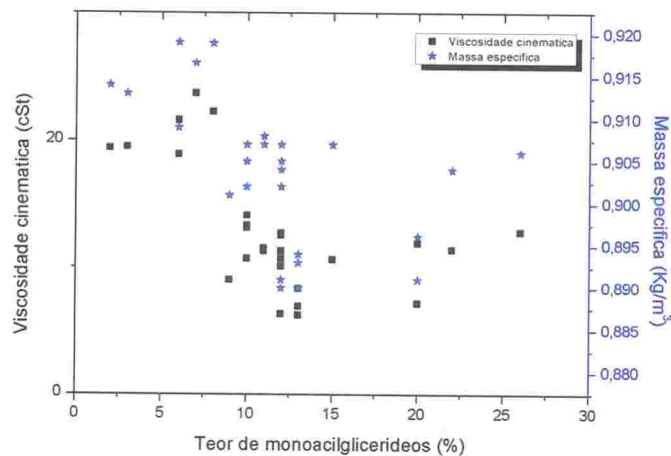


Figura 2.26. Relação obtida entre a viscosidade cinemática e a massa específica da mistura reacional versus o teor de monoacilglicerídeos formados na reação de transesterificação de soja com etanol.

Fonte: Os autores (2015).

De forma semelhante aos demais casos já estudados (biodiesel metílico), não é possível estabelecer correlações do índice de acidez e pH com o teor de monoésteres presentes (Figura 2.27), confirmando que esses parâmetros indicam se a etapa de purificação foi ou não bem sucedida.

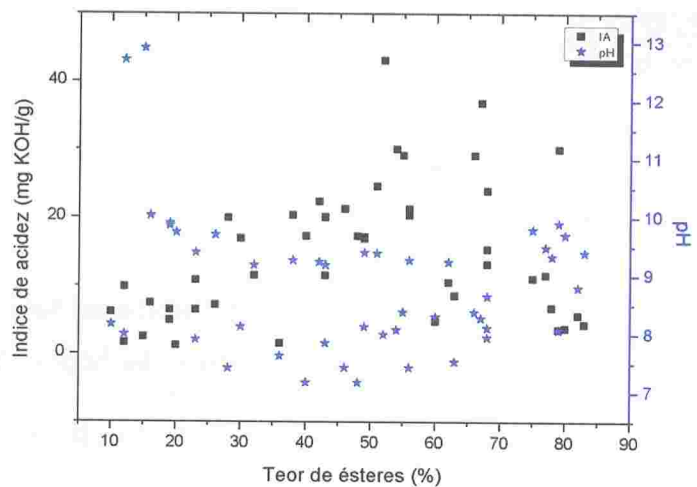
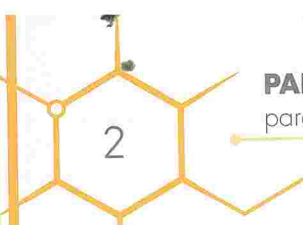


Figura 2.27. Relação obtida entre o índice de acidez e o pH da mistura reacional e o rendimento de conversão da reação de transesterificação de soja com etanol.

Fonte: Os autores (2015).

Como o número de amostras, nas quais houve separação de fases, foi reduzido (Tabela 2.5), não foi possível a construção de gráficos que permitissem uma análise acurada de possíveis tendências entre a composição do meio e as propriedades viscosidade e massa específica.



2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através deste estudo foi possível comprovar correlações entre os parâmetros físico-químicos, massa específica e viscosidade cinemática, com a composição do meio durante a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol e etanol.

Pelo conjunto de resultados analisados, é possível afirmar que a composição do meio, em termos de resíduos de catalisadores, teor de álcool e água, entre outros, não apresenta influência significativa nas propriedades físico-químicas, viscosidade e massa específica. Essas são principalmente influenciadas pela composição do meio em termos de B100, TAG, DAG e MAG, mesmo que impurezas e contaminantes estejam presentes.

2.5 BIBLIOGRAFIA

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, 763-769, 2012.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.* v. 86, p. 1059-1070, 2005.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quim.Nova.* v. 30, p. 667-676, 2007.

ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.B. Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils, *JAOCs*, v. 80, p.367-371, 2003.

CAPÍTULO 3

03

ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO

Laboratório de Materiais e Combustíveis
Instituto de Química, Universidade de Brasília (UnB)

Pesquisador:

Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Estudantes-bolsistas:

Helvia Nancy Fuzer Lira
Christian Gianfranco Valdivia Rodriguez



>> Estudo dos parâmetros físico-químicos para a reação de hidroesterificação

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresentam-se os parâmetros físico-químicos que foram obtidos e que podem ser aplicados tanto à concepção e melhorias dos processos de obtenção de biodiesel por hidroesterificação quanto à compreensão do comportamento do meio reacional durante tais processos. Como descrito no Capítulo 1, a hidroesterificação é o processo no qual ocorre uma primeira etapa, a hidrólise de acilglicerois, levando à obtenção de ácidos graxos, os quais são esterificados em uma segunda etapa. Neste estudo várias misturas foram obtidas, que simularam condições reacionais, e devidamente caracterizadas pela determinação do teor de ácidos graxos livres, monoésteres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos (AGL, B100, MAG, DAG e TAG, respectivamente), além da determinação da massa específica e viscosidade.

Mais especificamente, foram obtidos os parâmetros físico-químicos durante os processos de produção de ácidos graxos por hidrólise de óleo de soja e de ésteres, a partir da esterificação de ácidos graxos de soja com metanol e etanol. Ambas as reações foram realizadas utilizando catalisadores heterogêneos tipo ácidos de Lewis. Dentre os objetivos propostos têm-se: (i) simular o processo reacional em escala laboratorial; (ii) analisar os parâmetros físicos-químicos: massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras obtidas; e (iii) determinar possíveis correlações entre os parâmetros físico-químicos para as várias amostras obtidas durante o processo reacional com o rendimento reacional.

3.2 METODOLOGIA

Os procedimentos de preparação do ácido graxo foram realizados a partir de óleo de soja refinado obtido comercialmente. Para garantir a pureza do ácido graxo obtido, além da análise do índice de acidez, definida pelo método AOCS Cd3d-63 (AOCS, 2014), foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) determinada por um espectrômetro EFT Anasazi 1,40 T (60 MHz para hidrogênio), (Kollar et al., 2012; Scholfield C. R., 1975), análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), utilizando um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu com detector UV-Vis em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno) (Carvalho et al., 2012; Scholfield C. R., 1975).

3.2.1 PREPARAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO

Foram utilizados 2 L de óleo de soja refinado, reagidos na proporção mássica de 3:1 com o hidróxido de sódio. A mistura foi deixada sob agitação constante por aproximadamente 8 h, com adição de água ao longo do processo de formação do sabão para garantir a constante agitação da mistura. O sal de ácido graxo foi separado por decantação e, conforme imagens apresentadas na Figura 3.1, o sabão foi retirado para a etapa de acidificação.

Figura 3.1. Saponificação, Separação e Sal de ácido graxo.

Fonte: Os autores (2015).



Em seguida, foi adicionado ácido clorídrico PA ao sabão e deixado sob agitação até início da formação de ácido graxo, o que se verifica pela formação de uma fase líquida de cor âmbar. Posteriormente, a mistura reacional foi deixada em repouso para que pudesse ocorrer a separação total do sal inorgânico formado, água ácida e ácido graxo. O tempo necessário para uma completa separação foi de 16 h e, na Figura 3.2, é possível visualizar a característica final da mistura obtida nesta etapa.

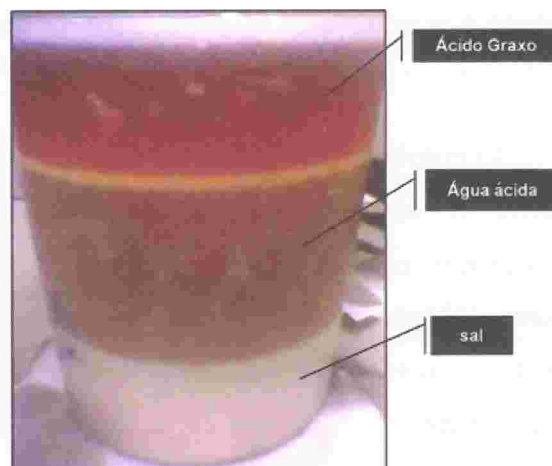


Figura 3.2. Acidificação do sal de ácido graxo.
Fonte: Os autores (2015).

A lavagem do ácido graxo formado com água quente é necessária para remoção do excesso de reagentes que ainda estejam presentes. Foram feitas sucessivas lavagens até que a água de descarte atingiu o pH 6,0 e o aspecto visual do ácido graxo obtido pode ser observado na Figura 3.3.

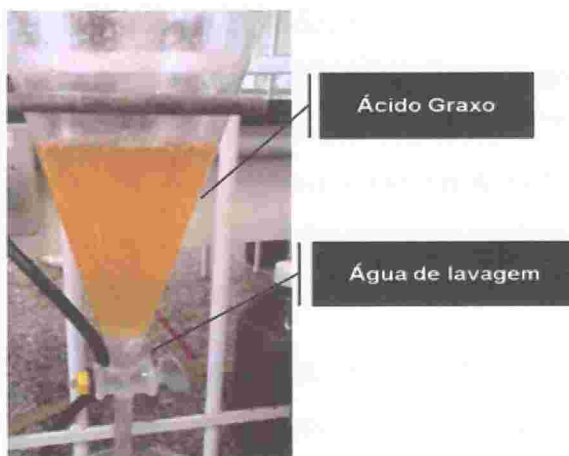
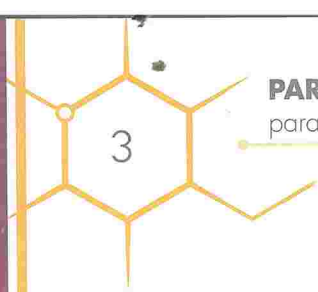


Figura 3.3. Lavagem do ácido graxo.
Fonte: Os autores (2015).

Para obtenção do ácido graxo puro, o mesmo foi seco na presença de agente dessecante (sulfato de magnésio). Após filtração, o ácido passou pelo processo de secagem em bomba de vácuo para remoção de quaisquer resíduos de água.



3.2.2 HIDRÓLISE CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA

No procedimento experimental foram usados óleo de soja, água destilada e o catalisador $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. O óleo de soja foi obtido comercialmente e usado como recebido, sendo caracterizado pela determinação do índice de acidez, da massa específica e da viscosidade.

O catalisador heterogêneo ácido $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ foi obtido ao misturar cloreto de estanho (II) hidratado com solução aquosa de nitrato de alumínio hidratado, para logo ser adicionado lentamente, sob agitação magnética numa solução aquosa de carbonato de sódio. A mistura foi deixada sob agitação em temperatura ambiente durante 30 min para logo ser colocada sob refrigeração durante 24 h. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados três vezes com água destilada, e secos num dessecador à vácuo sobre sílica em gel, para finalmente serem calcinados - ativação térmica a 773 K durante 4 h.

A caracterização do catalisador foi realizada pela determinação da área superficial, diâmetro e volume dos poros por adsorção de nitrogênio a 573 K, sob pressão reduzida, no equipamento QUANTACHROME NOVA 2200. A acidez superficial foi determinada por absorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) a 673 K, sob fluxo contínuo de hélio, com uma rampa de 15 K/min no equipamento CHEMBET 3000.

Para realizar os testes, um reator fechado tipo autoclave, construído em aço inox, foi usado com um termopar para controle de temperatura de reação. A manutenção da temperatura e agitação do meio reacional foram por meio de chapa de aquecimento (Figura 3.4).



Figura 3.4. Reator fechado onde foram conduzidas as reações de hidrólise do óleo de soja.

Fonte: Os autores (2015).

Nas reações de hidrólise, foram utilizadas 20 g de óleo de soja em todos os casos, variando-se as quantidades de água destilada e catalisador $((\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8)$, conforme a Tabela 3.1. Na Figura 3.5 pode-se observar a mistura já pesada e pronta para início da reação de hidrólise, visualizando a cor amarelo claro do óleo na fase superior.

ÓLEO DE SOJA REFINADO		ÁGUA		CATALISADOR $((\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8)$	
mols	g	mols	g	%	g
1	20	25	10,309	0,5	0,099
		50	20,618	1,5	0,298
		75	30,927		

Tabela 3.1. Quantidades dos reagentes usadas nas reações de hidrólise.

Fonte: Os autores (2015).

Figura 3.5. Pesagem de óleo de soja, água destilada e catalisador $((\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8)$, para a reação de hidrólise.

Fonte: Os autores (2015).



Foram realizadas reações em três temperaturas diferentes (180, 200 e 220 °C), utilizando 0,5 e 1,5 % em massa de catalisador, com diferentes quantidades molares de água (25, 50 e 75 molar na relação água/óleo de soja). Foram realizadas reações em diferentes tempos de reação, conforme a Tabela 3.2.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	RELAÇÃO MOLAR [óleo : água + catalisador]
180	0,50	1 : 25 + 0,5 %
200	1,00	1 : 50 + 0,5 %
220	2,00	1 : 75 + 0,5 %
	2,75	1 : 25 + 1,5 %
	3,50	1 : 50 + 1,5 %
	5,00	1 : 75 + 1,5 %
	7,00	
	9,50	
	12,00	
	24,00	
	30,00	

Tabela 3.2. Listagem das temperaturas, tempos e relações molares usados durante as reações de Hidrólise.

Fonte: Os autores (2015).

Os reagentes foram colocados junto com um magneto de agitação, dentro do reator tipo autoclave. O reator foi fechado e o sistema aquecido até a temperatura desejada. Uma vez atingido o tempo desejado, o sistema foi resfriado e aberto. Pode-se observar que o sistema reacional final era constituído de três fases diferentes (Figura 3.6 a): duas líquidas (uma oleosa, constituída de uma mistura de óleo de soja que não reagiu, DAG, MAG e AGL, e outra aquosa, formada por uma mistura de água e glicerol produto da hidrólise dos TAG) e uma fase sólida (catalisador).

Notou-se também a mudança da cor de amarelo claro (cor característica do óleo de soja refinado) para uma tonalidade mais escura. A fase oleosa foi separada da fase aquosa e, em seguida, centrifugada a 2500 rpm por 30 min, para conseguir obtê-la isenta de catalisador (Figura 3.6 b).

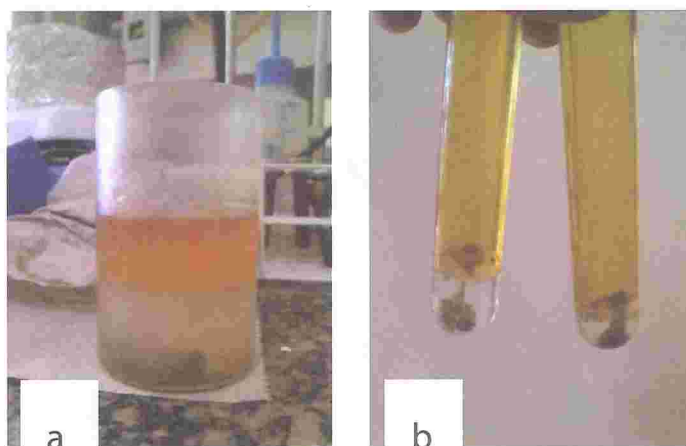


Figura 3.6. Acondicionamento das amostras após reação de Hidrólise. a) Amostra após reação de hidrólise, percebendo-se a separação das fases. b) Amostra centrifugada, obtendo uma completa separação das fases oleosa, aquosa e sólida.

Fonte: Os autores (2015).

O catalisador pode ser separado da fase aquosa (mistura de água e glicerol) para posterior reuso, passando por um sistema de lavagem, secagem e reativação térmica do catalisador.

3.2.3 ESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEO DE SOJA

A reação de esterificação foi realizada em reator tipo autoclave, munido de medidor de temperatura (termopar) e compartimento para inserção de álcool, conforme descrito na Figura 3.7. São colocados no interior do reator o ácido graxo, uma barra magnética e o catalisador, enquanto que o álcool é colocado no reservatório conectado ao autoclave. O reator é fechado e aquecido com uma chapa de aquecimento. Quando atingida a temperatura desejada, o álcool é introduzido no interior do reator, a agitação magnética é acionada e inicia-se a contagem de tempo.

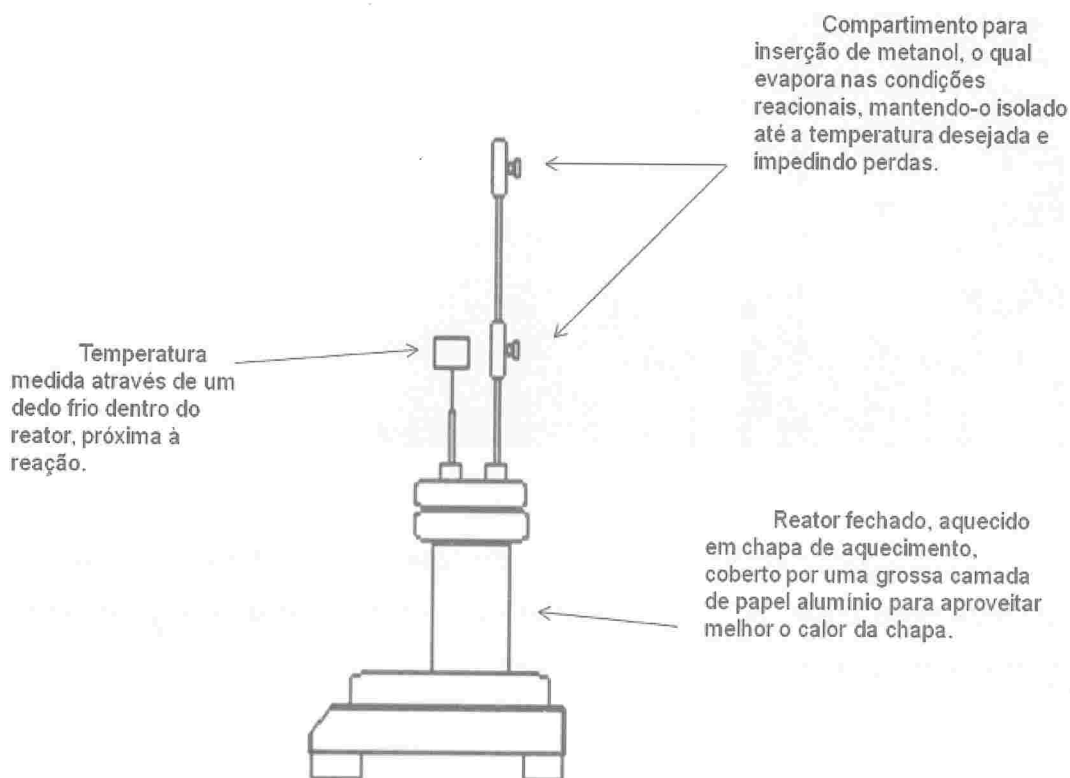


Figura 3.7. Reator de esterificação.

Fonte: Os autores (2015).

Após o tempo desejado, desliga-se o aquecimento e a agitação, e o reator é resfriado à temperatura ambiente. A mistura reacional final é, então, separada por centrifugação e a fase orgânica seca a vácuo.

3.2.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS REACIONAIS

Os rendimentos para as reações de hidrólise e esterificação foram calculados por índice de acidez (IA), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e ressonância magnética de hidrogênio (^1H RMN).

Para a determinação do IA, inicialmente, fez-se a padronização da solução de KOH (5,6105 g em 1 L de álcool) com biftalato de potássio (0,20422 g em 100 mL de água), utilizando duas gotas do indicador fenolftaleína até a coloração rósea e fez-se o cálculo através da equação 1.

$$VKOH \times CKOH = V_{bif} \times C_{bif} \quad (1)$$

Em um frasco tipo erlenmeyerde 125 mL foram colocados 1 g de amostra e 10 g de solução iso-propanol/tolueno (1:1) sob constante agitação. Logo após, adicionam-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titulado com solução alcóolica de KOH padronizada até ser atingida uma coloração rósea. Ao término, lê-se o volume de solução alcóolica de KOH consumido e calcula-se o índice de acidez pela equação (2).

$$IA = (VKOH \times CKOH \times 56,1) / m \text{ amostra} \quad (2)$$

O valor obtido do IA do ácido graxo puro foi de 216,39 gKOH/gAG. Os rendimentos em hidrólise e esterificação foram, portanto, calculados tomando-se este valor como referência.

A análise de ressonância magnética nuclear foi realizada no espectrômetro EFT Anasazi 1,40 T (60 MHz para hidrogênio). As amostras foram inseridas em tubos de vidro específicos para o equipamento, com aproximadamente 5 mm de diâmetro, onde colocou-se um 1 mL de amostra pura e uma gota de TMS (tetrametilsilano), o qual foi usado como referência. Os espectros foram obtidos num tempo de reciclo d1 utilizado foi de 20 s, com 12 scans (Kollar et al., 2012). Os rendimentos em hidrólise são obtidos comparando as áreas relativas aos hidrogênios olefínicos com os do fragmento glicerina. Já na reação de esterificação são comparadas as áreas dos hidrogênios olefínicos com os da metoxila do éster formado.



As amostras foram analisadas por HPLC em um cromatógrafo CTO-20A da Shimadzu, com detector UV-VIS em 205 nm, coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno), conforme o método proposto por Myller e colaboradores (2012). Para a determinação dos rendimentos reacionais utilizaram-se as áreas dos picos referentes a ácidos graxos, ésteres metílicos, TAG, DAG e MAG.

3.2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Foram determinadas as viscosidades e massas específicas das misturas obtidas nas reações de hidrólise e esterificação. Para a determinação da massa específica a 20 °C, foi adotado o método NBR 7148, utilizando um densímetro digital portátil DMA35N da Anton Parr. A viscosidade foi determinada pelo método ASTM D 445 em viscosímetro Ubbelohde, calibrado, sob a temperatura de 40 °C.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 REAÇÃO DE HIDRÓLISE

Inicialmente, fez-se a medição dos parâmetros físico-químicos do óleo de soja e do ácido graxo de soja. Esses valores foram usados como dados iniciais e finais (valores de referência), sendo o óleo de soja o dado inicial – 0 % em rendimento – e ácido graxo de soja o dado final – 100 % em rendimento. Os parâmetros medidos são mostrados na Tabela 3.3.

PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO	ÓLEO DE SOJA	ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	33,069	18,74
Massa específica a 25° C (g/mL)	0,916	0,9012
Índice de Acidez (mg _{KOH} / g _{amostra})	0,549	216,4

Tabela 3.3. Parâmetros físico-químicos iniciais do óleo de soja e do ácido graxo de soja.

Fonte: Os autores (2015).

Em seguida, foram realizados experimentos em 3 temperaturas (180, 200 e 220 °C), utilizando-se 20 mL de óleo de soja e variando as quantidades de água (25, 50 e 75 mols) e de catalisadores (0,5 e 1,5 % em relação à massa de óleo). Para cada condição, foram conduzidas reações com tempos diferentes, de forma a se obter rendimentos variando entre 0 e 100 %. Para uma melhor apresentação e análise dos dados, a Tabela 3.4 mostra a nomenclatura utilizada para se identificar as amostras em relação às condições nas quais foram obtidas.

TEMPERATURA	ÁGUA	CATALISADOR
A = 180 °C	1 = 25 mols	a = 0,5 %
B = 200 °C	2 = 50 mols	b = 1,5 %
C = 220 °C	3 = 75 mols	

Tabela 3.4. Nomenclatura usada para análises de amostras.

Fonte: Os autores (2015).

3.3.1.1 Comportamento da viscosidade e da massa específica da mistura reacional durante a hidrólise de óleo de soja com a variação da quantidade de catalisador e da temperatura

Os resultados obtidos a partir da hidrólise a 180 °C e a 0,5 % de catalisador de (SnO₂)₂ (Al₂O₃)₈, são apresentados na Tabela 3.5, na qual se mostra o incremento do rendimento e uma diminuição na massa específica e na viscosidade com o aumento do tempo reacional.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	1 (25)	a (0,5)	1,00	32,12	0,9178	1,47	1,47
			2,00	31,79	0,9170	6,81	3,15
			3,50	31,67	0,9173	15,26	7,05
			4,25	33,12	0,9185	50,46	23,32
			5,00	32,36	0,9171	57,23	26,45
			7,00	28,50	0,9149	113,08	52,25
			12,00	20,93	0,9060	156,91	72,51
			24,00	22,81	0,9016	168,85	78,03
			30,00	21,84	0,9041	158,30	73,15
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	2 (50)	a (0,5)	1,00	32,14	0,9150	1,47	0,74
			2,00	32,12	0,9168	1,47	0,68
			3,50	31,33	0,9180	4,50	2,08
			4,25	33,75	0,9181	36,82	17,01
			5,00	30,38	0,9181	66,12	30,55
			6,00	34,20	0,9180	54,18	25,04
			7,00	21,15	0,9103	153,58	70,97
			12,00	20,62	0,9050	166,82	77,09
			24,00	18,63	0,8913	184,43	85,23
30,00	20,54	0,9002	189,92	87,76			
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	3 (75)	A (0,5)	1,00	32,93	0,9159	0,74	0,34
			2,00	32,30	0,9157	1,49	0,69
			3,50	32,29	0,9151	2,25	1,04
			5,00	32,17	0,9163	7,18	3,32
			6,00	32,59	0,9176	18,48	8,54
			7,00	32,54	0,9171	51,01	23,57
			9,50	28,74	0,9160	82,92	38,32
			12,00	22,95	0,9075	152,95	70,68
			24,00	17,09	0,8921	182,54	84,36
30,00	19,60	0,8956	191,36	88,43			
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Tabela 3.5. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 180 °C e na presença de 0,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.
Fonte: Os autores (2015).

As reações de hidrólise a 180 °C catalisadas com 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2$ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 3.8, mostram que, nas primeiras 4 h de reação, o rendimento não apresenta um aumento significativo, verificando-se um crescimento acelerado nas seguintes 8 h para alcançar um patamar após 12 h, após o qual é mantida uma taxa mínima de crescimento. O máximo de rendimento obtido foi próximo a 90 % após 30 h de reação, quando usado 75 mols de água.

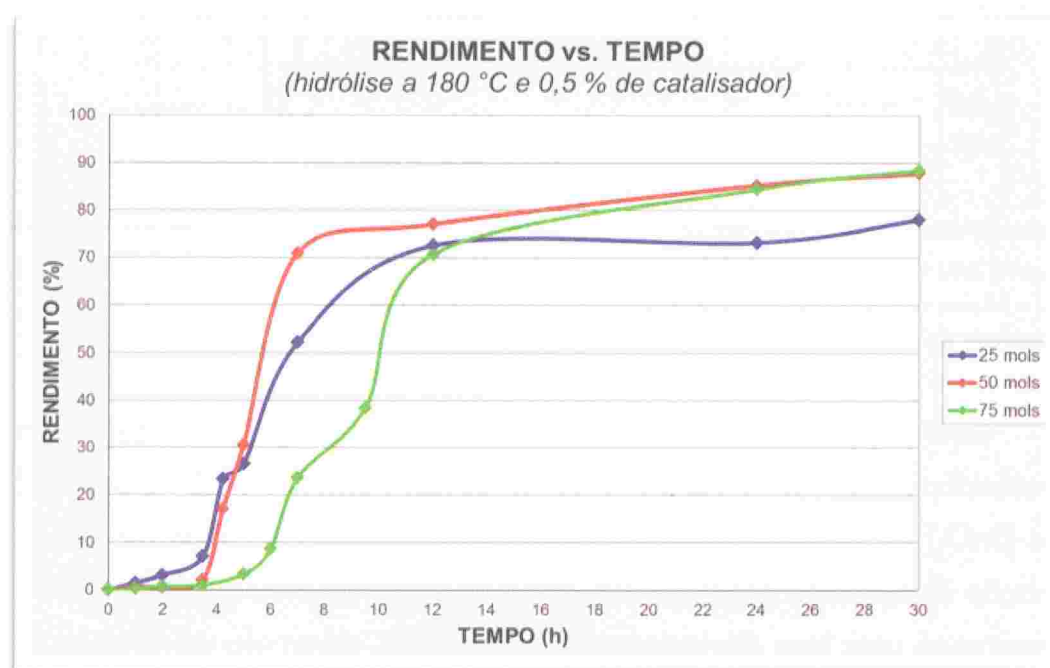


Figura 3.8. Variação do Rendimento em função do Tempo de Reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

Em relação à massa específica, conforme mostrado na Figura 3.9, observa-se um leve aumento para rendimentos entre 0 e 35 % em rendimento de AGL, para logo diminuir consideravelmente, atingindo valores de massa específica menores do que o AG de soja puro.

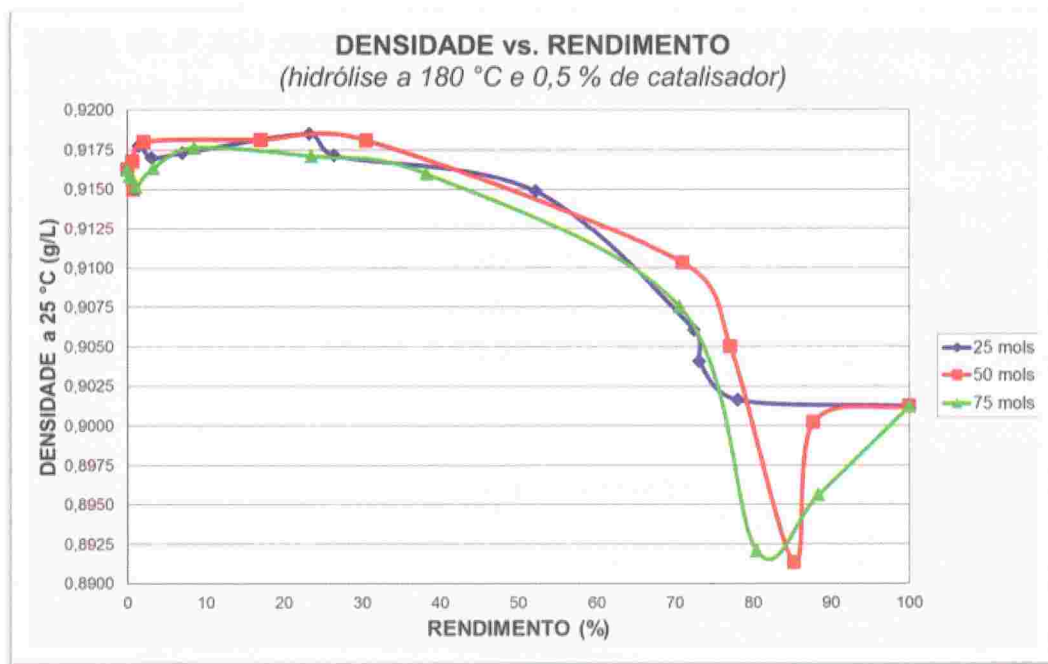


Figura 3.9. Variação da Massa específica em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

Também se pode observar um comportamento irregular nas curvas da viscosidade cinemática das misturas reacionais obtidas a 180 °C com 0,5 de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, nas diferentes proporções molares de água usadas na reação de hidrólise (Figura 3.10). Primeiro, para rendimentos de até 5 %, observa-se uma leve diminuição da viscosidade, atingindo um mínimo de 31 mm²/s, para logo aumentar até atingir valores entre 33 e 34 mm²/s para rendimentos de até 20 %. Para rendimentos superiores, verificou-se uma acentuada diminuição na viscosidade até atingir valores entre 17 a 18 mm²/s, quando rendimentos entre 80 e 90 % são alcançados, para logo aumentar a medida que se aproxima de 100 % de rendimento.

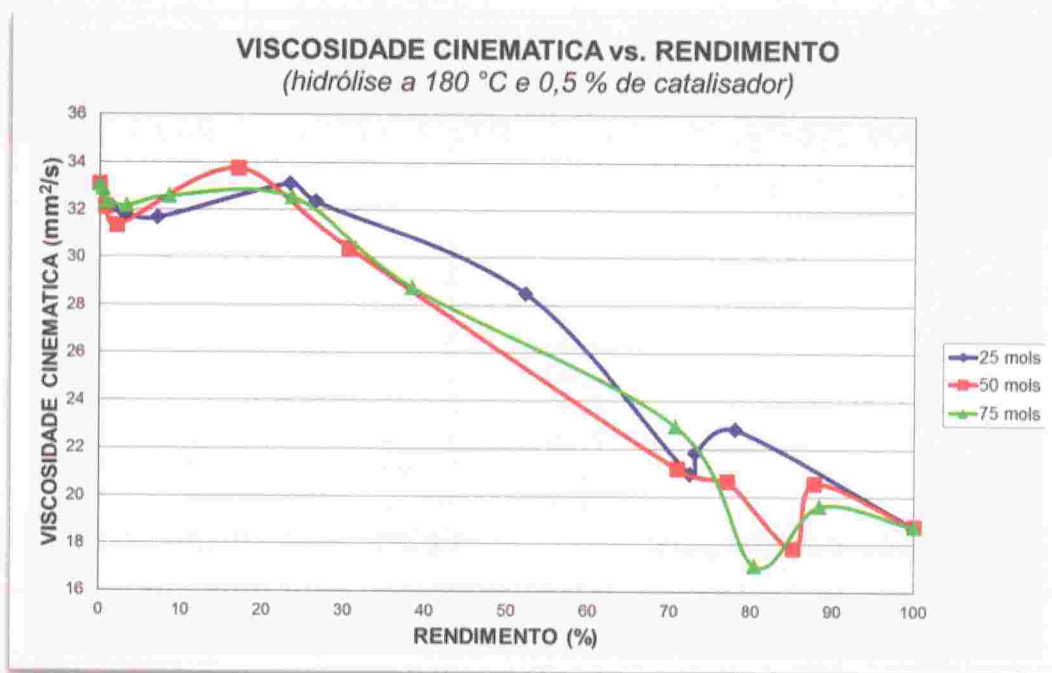


Figura 3.10. Variação da Viscosidade Cinemática em função do Rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

Na Tabela 3.6, encontram-se os resultados obtidos para a hidrólise a 180 °C, utilizando 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ como catalisador. Foi observado um comportamento similar para a variação da massa específica e da viscosidade cinemática com o aumento do rendimento ao descrito para as reações utilizando 0,5 % de catalisador.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	1 (25)	b (1,5)	1,00	31,60	0,9159	1,57	0,72
			2,00	32,90	0,9164	6,94	3,21
			3,50	32,02	0,9172	81,72	21,46
			5,00	31,07	0,9172	57,63	26,63
			6,00	31,16	0,9163	108,85	50,30
			7,00	29,71	0,9171	121,33	56,07
			9,50	27,84	0,9134	147,57	68,19
			12,00	20,98	0,9070	167,21	77,27
			24,00	20,43	0,9000	171,73	79,36
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	2 (50)	b (1,5)	1,00	31,59	0,9154	0,72	0,33
			2,00	30,65	0,9134	7,43	3,43
			3,50	30,87	0,9166	14,08	6,51
			4,25	31,64	0,9169	35,32	16,32
			5,00	33,24	0,9180	46,43	21,46
			6,00	28,09	0,9132	128,20	59,24
			7,00	23,68	0,9047	169,40	78,28
			12,00	19,93	0,9004	173,32	80,09
			24,00	18,62	0,8968	178,83	82,64
			30,00	21,46	0,9015	187,02	86,43
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
A (1)	3 (75)	b (1,5)	1,00	31,41	0,9161	0,77	0,35
			2,00	30,96	0,9148	1,15	0,53
			3,50	30,68	0,9143	4,46	2,06
			5,00	31,90	0,9150	18,54	8,57
			6,00	33,10	0,9186	39,08	18,06
			7,00	32,13	0,9175	85,41	39,47
			9,50	26,55	0,9098	139,19	64,32
			12,00	19,72	0,9021	177,54	82,05
			24,00	18,57	0,8952	187,20	86,51
			30,00	20,98	0,9005	198,75	91,84
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Tabela 3.6. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 180 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

Na Figura 3.11, observa-se, independentemente da quantidade de água utilizada, um aumento exponencial do rendimento (a 180 °C e 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ até atingir 80 %, aproximadamente, com 12 h de reação, para logo aumentar lentamente. Note que para atingir rendimento pouco acima de 90 % foram necessárias 30 h de reação. Os gráficos das Figuras 3.12 e 3.13 apresentam, respectivamente, o comportamento da massa específica e da viscosidade em função do rendimento da hidrólise do óleo de soja a 180 °C, utilizando 1,5 % de catalisador com 3 diferentes quantidades de água. Como pode ser observado, obteve-se um comportamento bastante similar aos obtidos para as reações efetuadas na mesma temperatura e com um percentual menor de catalisador (180 °C e 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

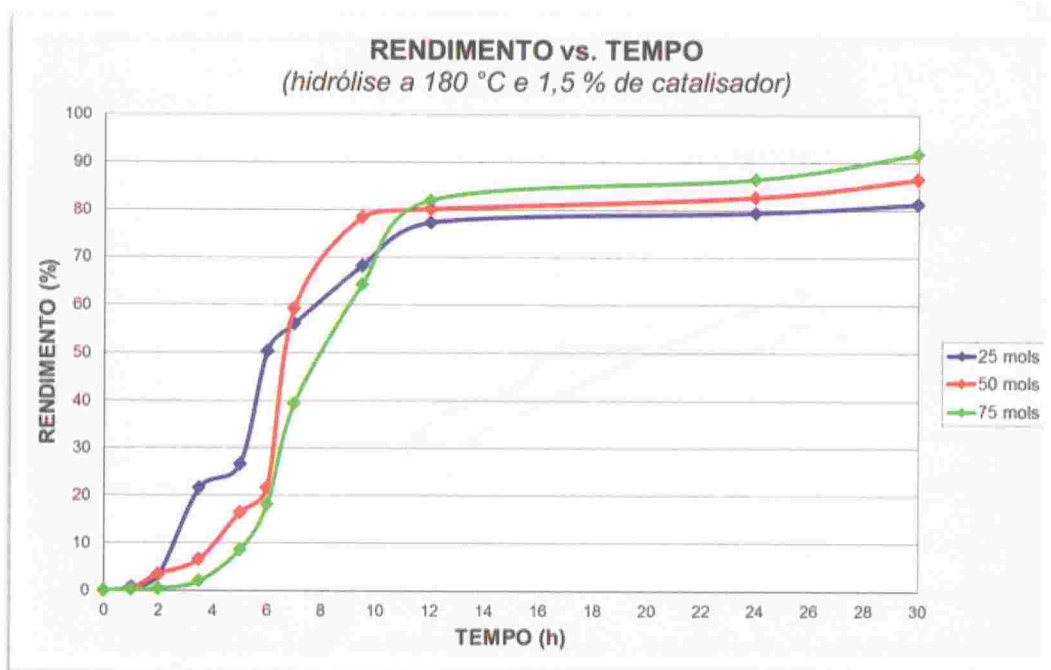


Figura 3.11. Variação do rendimento em função do tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

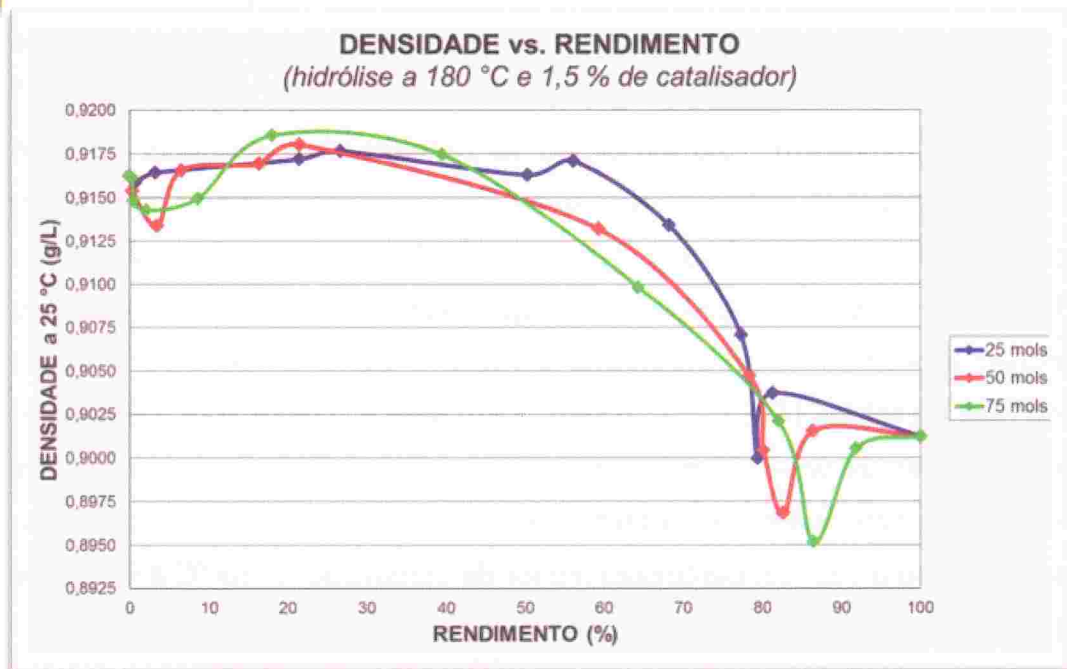


Figura 3.12. Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

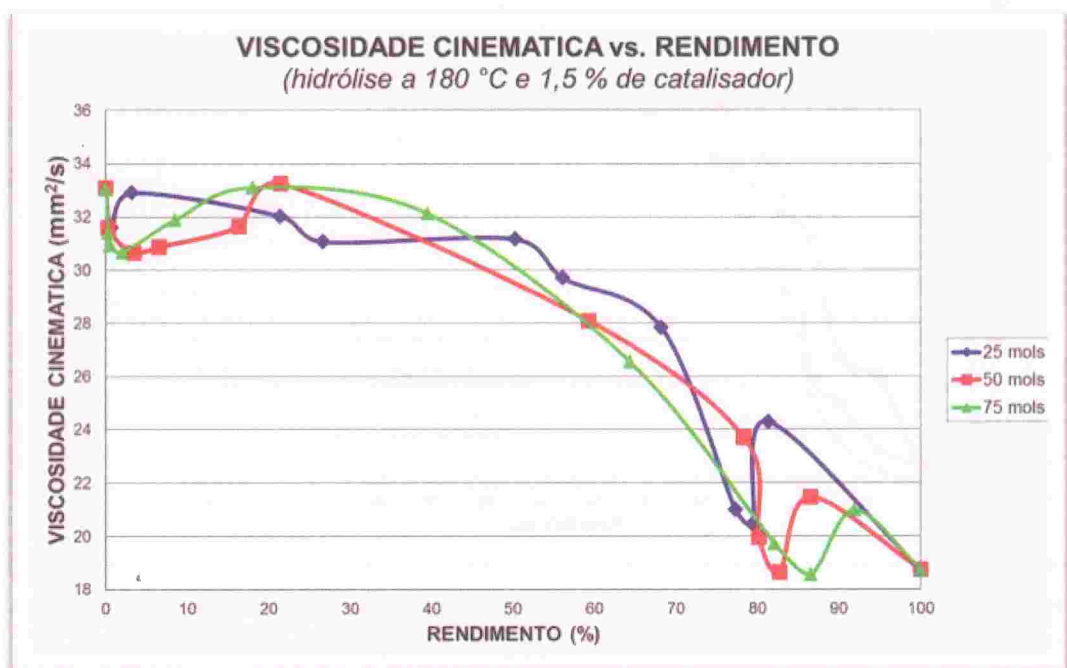


Figura 3.13. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 180 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

Na Tabela 3.7, são apresentados os resultados de rendimento obtidos para as reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C na presença de 0,5 % do catalisador $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols). Como esperado, em tempos reacionais semelhantes, verificaram-se sempre rendimentos superiores aos observados na temperatura de 180 °C. No entanto, o gráfico da Figura 3.14 mostra que o perfil do comportamento do rendimento com o tempo é bastante similar ao observado a 180 °C. Ou seja, verifica-se um crescimento exponencial até atingir aproximadamente 70 % de rendimento para, então, diminuir a taxa de avanço da reação.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	1 (25)	a (0,5)	1,0	32,39	0,9145	18,71	8,65
			2,0	31,85	0,9164	70,13	32,41
			2,75	30,33	0,9164	91,54	42,30
			3,5	25,73	0,9120	126,01	58,23
			5,0	23,76	0,9094	140,48	64,92
			12,0	21,24	0,8955	155,71	71,96
			24,0	19,83	0,9007	160,67	74,25
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	2 (50)	a (0,5)	1,0	33,15	0,9147	7,78	3,59
			2,0	32,87	0,9171	20,50	9,47
			2,75	31,34	0,9176	49,93	23,07
			3,5	31,09	0,9148	83,33	38,51
			5,0	22,83	0,9058	147,50	68,16
			12,0	18,45	0,8976	182,23	84,21
			24,0	17,49	0,8956	180,10	83,23
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	1 (25)	a (0,5)	1,0	32,39	0,9145	18,71	8,65
			2,0	31,85	0,9164	70,13	32,41
			2,75	30,33	0,9164	91,54	42,30
			3,5	25,73	0,9120	126,01	58,23
			5,0	23,76	0,9094	140,48	64,92
			12,0	21,24	0,8955	155,71	71,96
			24,0	19,83	0,9007	160,67	74,25
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	2 (50)	a (0,5)	1,0	33,15	0,9147	7,78	3,59
			2,0	32,87	0,9171	20,50	9,47
			2,75	31,34	0,9176	49,93	23,07
			3,5	31,09	0,9148	83,33	38,51
			5,0	22,83	0,9058	147,50	68,16
			12,0	18,45	0,8976	182,23	84,21
			24,0	17,49	0,8956	180,10	83,23
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	3 (75)	a (0,5)	1,0	32,86	0,9152	3,52	1,63
			2,0	32,23	0,9161	29,63	13,69
			2,75	31,09	0,9177	42,58	19,68
			3,5	30,83	0,9174	78,00	36,05
			5,0	26,34	0,9111	126,38	58,40
			12,0	17,57	0,8975	179,79	83,08
			24,0	17,36	0,8943	183,89	84,98
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Tabela 3.7. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 0,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

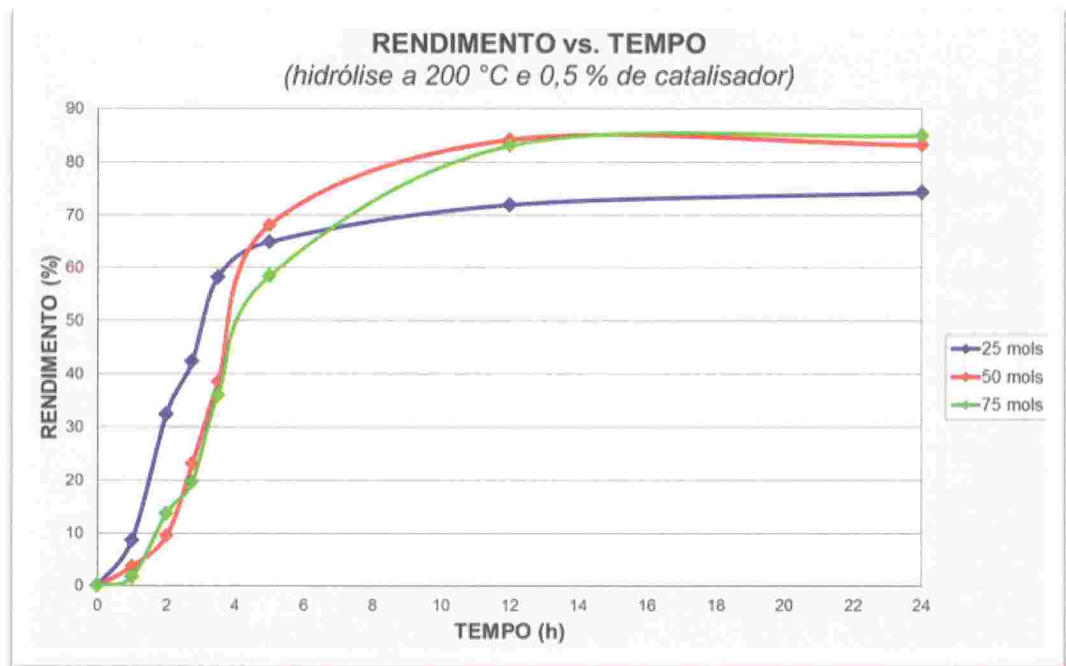
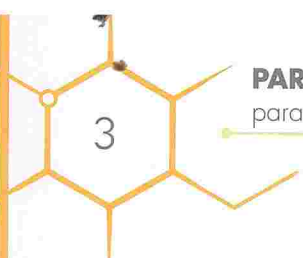


Figura 3.14. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

Nas Figuras 3.15 e 3.16, é mostrado o comportamento da massa específica e da viscosidade da mistura reacional com o avanço do rendimento das reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C, na presença de 0,5 % do catalisador $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols). Como se pode observar nesses gráficos, o comportamento apresentado é similar ao já observado para as reações na temperatura de 180 °C, tanto nos valores obtidos quanto no formato das curvas.



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS para os processos de produção de biodiesel

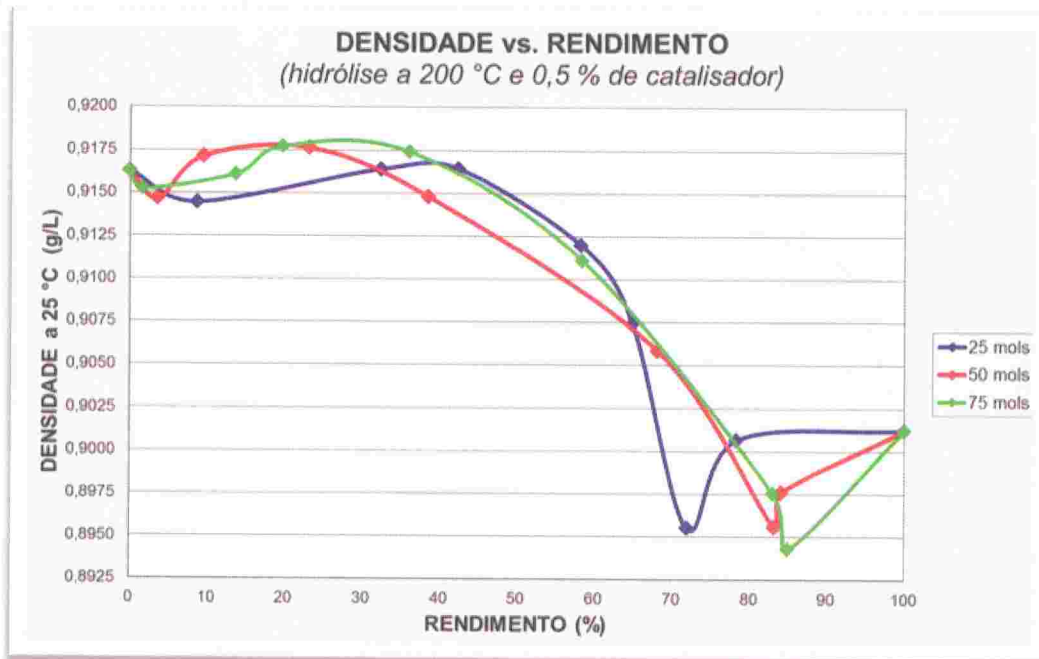


Figura 3.15. Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

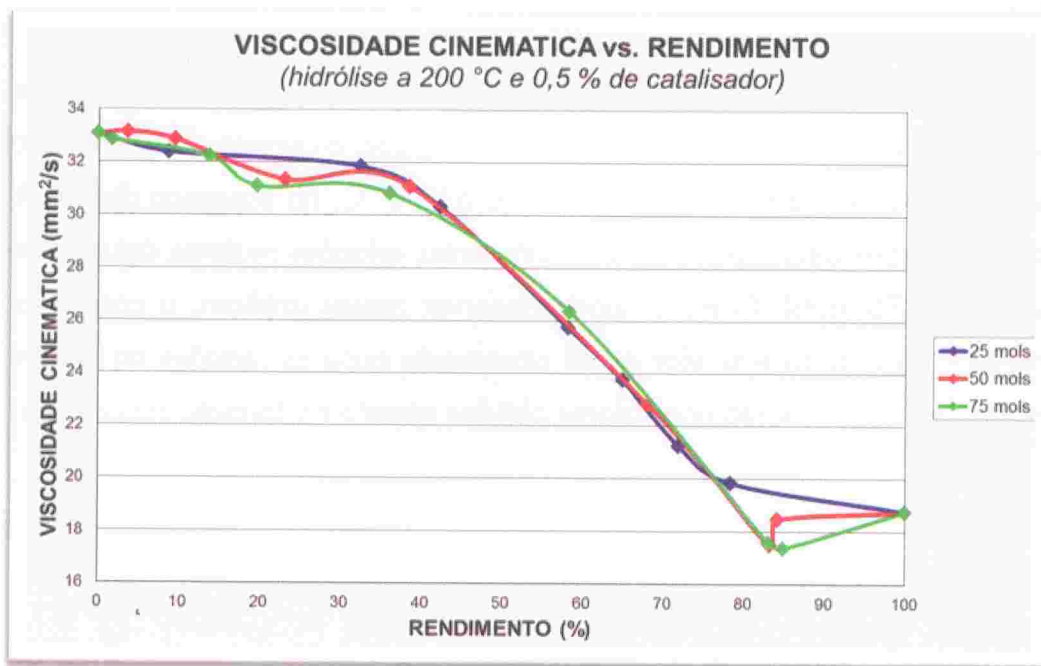


Figura 3.16. Variação da viscosidade cinemática em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 0,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

O comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $\text{SnO}_2 \cdot 2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols) são apresentados na Tabela 3.8. Os resultados podem ser mais facilmente visualizados nas Figuras 3.17, 3.18 e 3.19, onde aparecem, respectivamente, a variação do rendimento com o tempo e da massa específica e da viscosidade com o rendimento. Como esperado, para igual tempo de reação, o rendimento reacional é sempre superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas com apenas 0,5 % de catalisador a 200 °C, ou os verificados com a mesma quantidade de catalisador, mas na temperatura de 180 °C. Já o comportamento da massa específica e da viscosidade, em função do rendimento, são muito similares aos observados para todas as condições de temperatura, porcentagem de catalisador e razões molares de água/óleo anteriormente descritas.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	1 (25)	b (1,5)	1,00	32,39	0,9145	18,71	8,65
			2,00	31,85	0,9164	70,13	32,41
			2,75	30,33	0,9164	91,54	42,30
			3,50	25,73	0,9120	126,01	58,23
			5,00	23,76	0,9094	140,48	64,92
			12,00	21,24	0,8955	155,71	71,96
			24,00	19,83	0,9007	160,67	74,25
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	2 (50)	b (1,5)	1,00	32,62	0,9139	15,51	7,17
			2,00	30,59	0,9154	70,65	32,65
			2,75	28,94	0,9144	116,90	54,02
			3,50	21,30	0,9047	152,83	70,63
			5,00	19,50	0,9005	169,46	78,31
			12,00	19,31	0,9009	178,85	82,65
			24,00	19,93	0,8985	181,87	84,04
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
B (1)	3 (75)	b (1,5)	1,00	32,86	0,9146	7,04	3,25
			2,00	32,23	0,9129	27,92	12,90
			2,75	31,09	0,9133	100,87	46,61
			3,50	30,83	0,9089	135,35	62,55
			5,00	26,34	0,9011	171,29	79,16
			12,00	17,57	0,9003	188,53	87,12
			24,00	17,36	0,9015	187,70	86,74
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Tabela 3.8. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(SnO_2)_2(Al_2O_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).

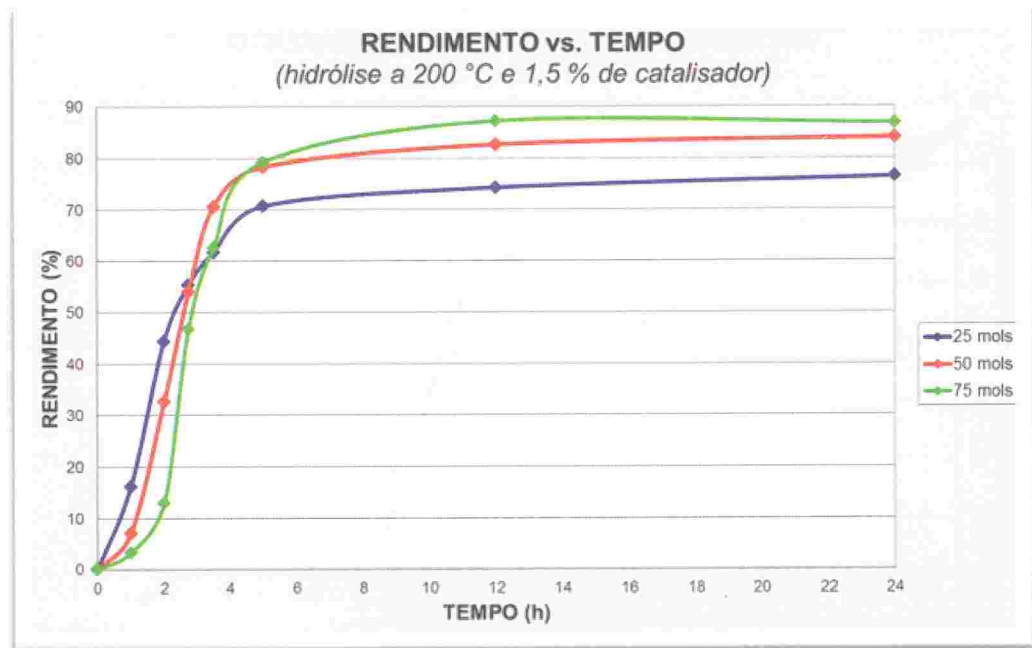


Figura 3.17. Variação do rendimento em função do tempo de reação na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

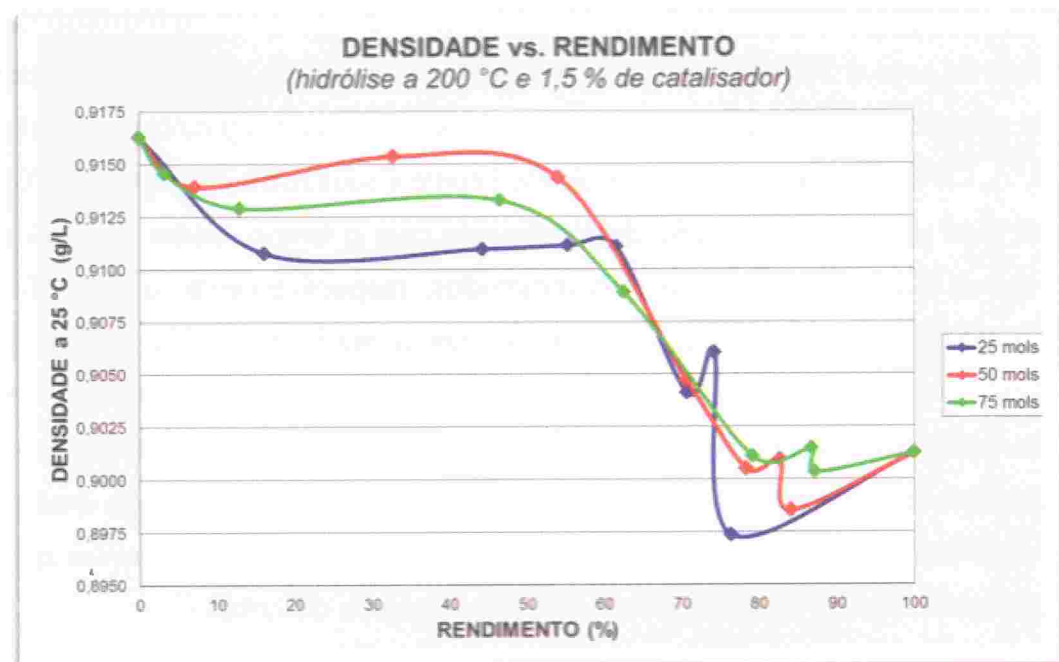


Figura 3.18. Variação da massa específica em função do rendimento na hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

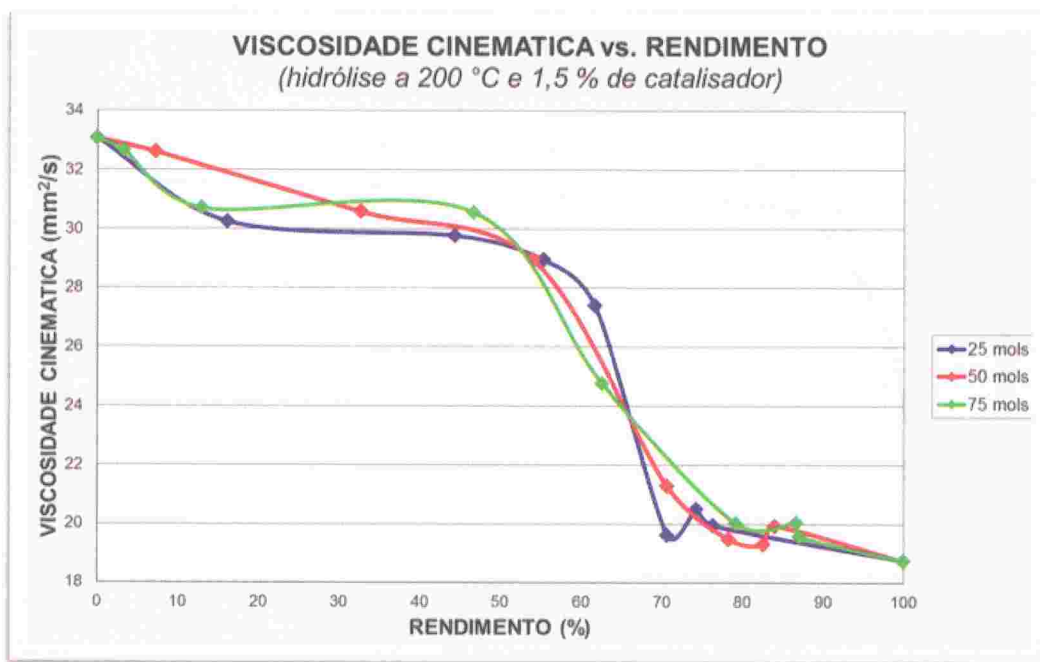


Figura 3.19. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 200 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

A seguir, é apresentado o comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 220 °C, na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, usando as relações molares de 25, 50 e 75 mols para a razão água/óleo (Tabela 3.9). Os resultados podem ser mais facilmente visualizados na Figura 3.20, na qual aparece a variação do rendimento com o tempo, assim como nas Figuras 3.21 e 3.22, onde são mostrados, respectivamente, a variação da massa específica e da viscosidade com o rendimento. O rendimento reacional nesta condição, para igual tempo de reação, é sempre superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas a temperaturas menores (180 e 200 °C). Já o comportamento da massa específica e da viscosidade com o rendimento são muito semelhantes aos observados para todas as condições anteriormente descritas.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	1 (25)	a (0,5)	0,5	31,57	0,9185	44,26	20,45
			1,0	28,88	0,9145	104,05	48,08
			2,0	22,88	0,9067	149,02	68,86
			3,5	21,86	0,9069	159,72	73,81
			5,0	21,64	0,9053	163,08	75,36
			12,0	21,93	0,9059	162,81	75,24
			24,0	22,28	0,9029	175,37	81,04
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	2 (50)	a (0,5)	0,5	32,22	0,9169	11,52	5,32
			1,0	30,50	0,9167	70,79	32,71
			2,0	23,92	0,9033	140,91	65,12
			3,5	19,49	0,9011	176,29	81,47
			5,0	19,31	0,9011	178,91	82,68
			12,0	19,58	0,8985	172,26	79,61
			24,0	20,63	0,9008	185,26	85,61
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	3 (75)	a (0,5)	0,5	33,02	0,9183	18,15	8,39
			1,0	31,36	0,9185	44,89	20,75
			2,0	28,59	0,9157	105,54	48,77
			3,5	19,31	0,9013	175,78	81,23
			5,0	18,93	0,8997	185,35	85,65
			12,0	19,33	0,8989	183,90	84,98
			24,0	20,03	0,9001	181,34	83,80
Ácido graxo de soja puro				18,74	0,9012	216,40	100,00

Tabela 3.9. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.

Fonte: Os autores (2015).



Figura 3.20. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

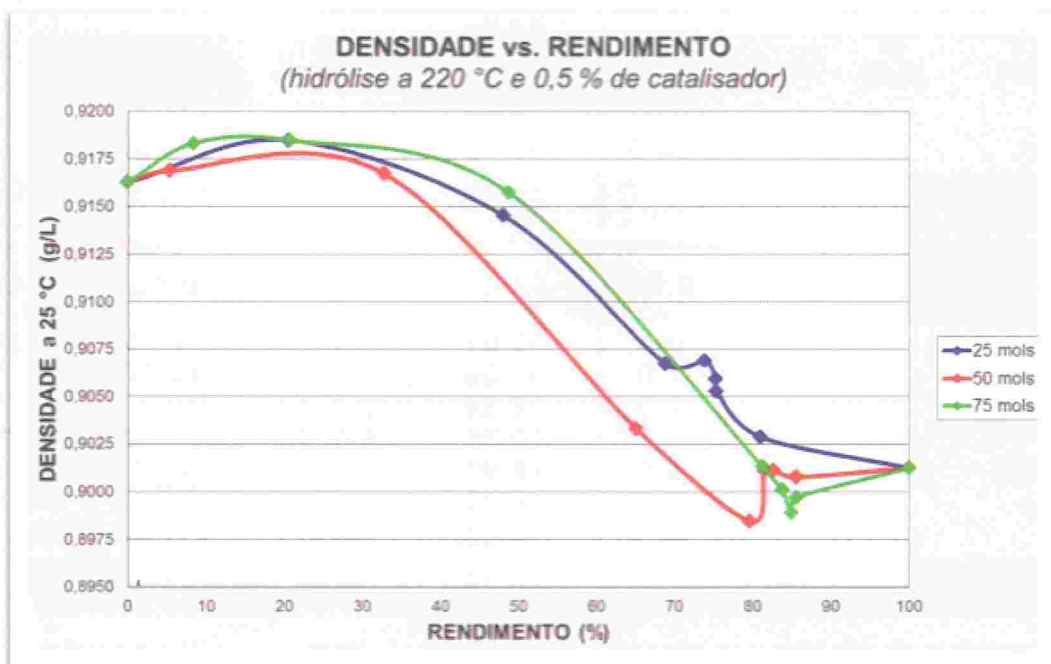


Figura 3.21. Variação da massa específica em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

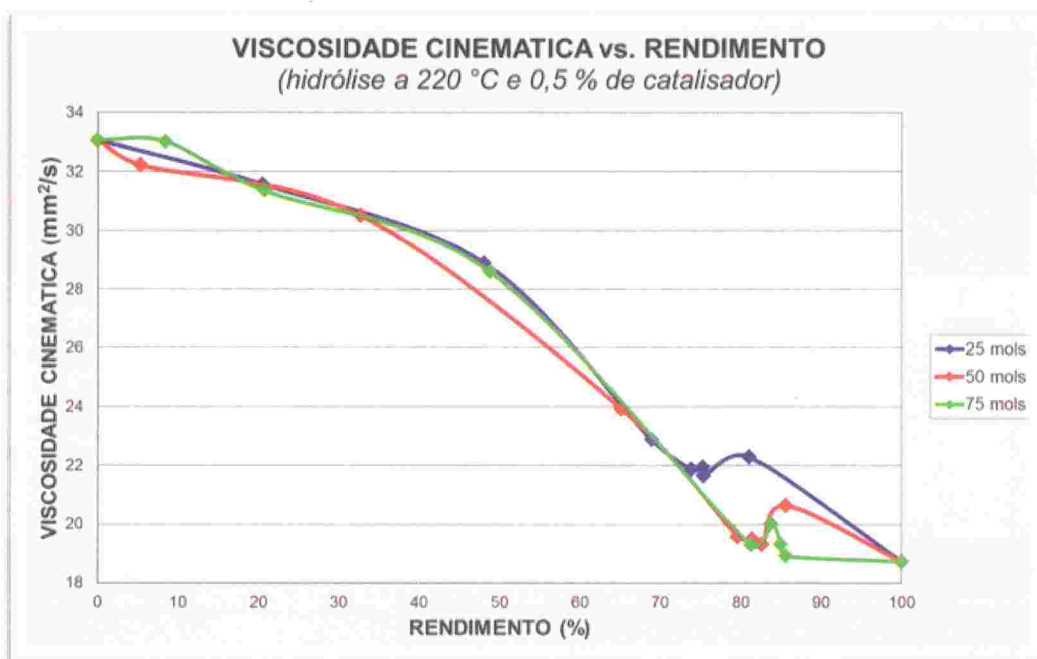


Figura 3.22. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 0,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

O comportamento das reações de hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$, com diferentes relações molares água/óleo (25, 50 e 75 mols) são apresentados na Tabela 3.10. Os resultados podem ser mais facilmente visualizados nas Figuras 3.23, 3.24 e 3.25, nas quais são apresentados, respectivamente, a variação do rendimento com o tempo e da massa específica e da viscosidade com o rendimento. Como esperado, para igual tempo de reação, o rendimento reacional apresenta uma taxa de crescimento ainda superior ao verificado para as reações conduzidas em condições semelhantes, mas com apenas 0,5 % de catalisador, assim como dos verificados com a mesma quantidade de catalisador em temperaturas mais baixas (180 e 200 °C). Os comportamentos da massa específica e da viscosidade mantêm a similaridade com os observados nas condições anteriormente descritas.

RELAÇÃO MOLAR			TEMPO (h)	VISCOSIDADE CINEMÁTICA (mm ² /s)	MASSA ESPECÍFICA A 25 °C (g/L)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	RENDI- MENTO (%)
Óleo (mol)	Água (mols)	Catalisador (%)					
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	1 (25)	b (1,5)	0,5	33,53	0,9183	72,33	33,42
			1,0	25,87	0,9118	143,41	66,27
			2,0	24,54	0,9098	165,80	76,62
			3,5	23,34	0,9072	165,66	76,56
			5,0	24,85	0,9105	155,30	71,76
			12,0	25,55	0,9110	151,06	69,80
			24,0	25,53	0,9071	171,43	79,22
			Ácido graxo de soja puro				18,74
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	2 (50)	b (1,5)	0,5	33,57	0,9176	55,81	0,00
			1,0	26,96	0,9117	139,51	25,79
			2,0	20,44	0,8996	169,66	64,47
			3,5	20,73	0,9020	177,26	78,40
			5,0	20,60	0,9029	173,24	81,91
			12,0	20,99	0,9016	171,62	80,06
			24,0	22,35	0,9009	187,55	79,31
			Ácido graxo de soja puro				18,74
Óleo de soja puro			0,00	33,07	0,9163	0,55	0,00
C (1)	3 (75)	b (1,5)	0,5	32,17	0,9173	38,70	17,88
			1,0	26,13	0,9121	134,21	62,02
			2,0	20,16	0,9100	161,63	74,69
			3,5	19,65	0,9007	177,40	81,98
			5,0	20,07	0,9027	182,37	84,27
			12,0	20,69	0,9026	181,58	83,91
			24,0	21,96	0,9014	188,38	87,05
			Ácido graxo de soja puro				18,74

Tabela 3.10. Parâmetros físico-químicos obtidos durante a Hidrólise de óleo de soja a 220 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$.
Fonte: Os autores (2015).

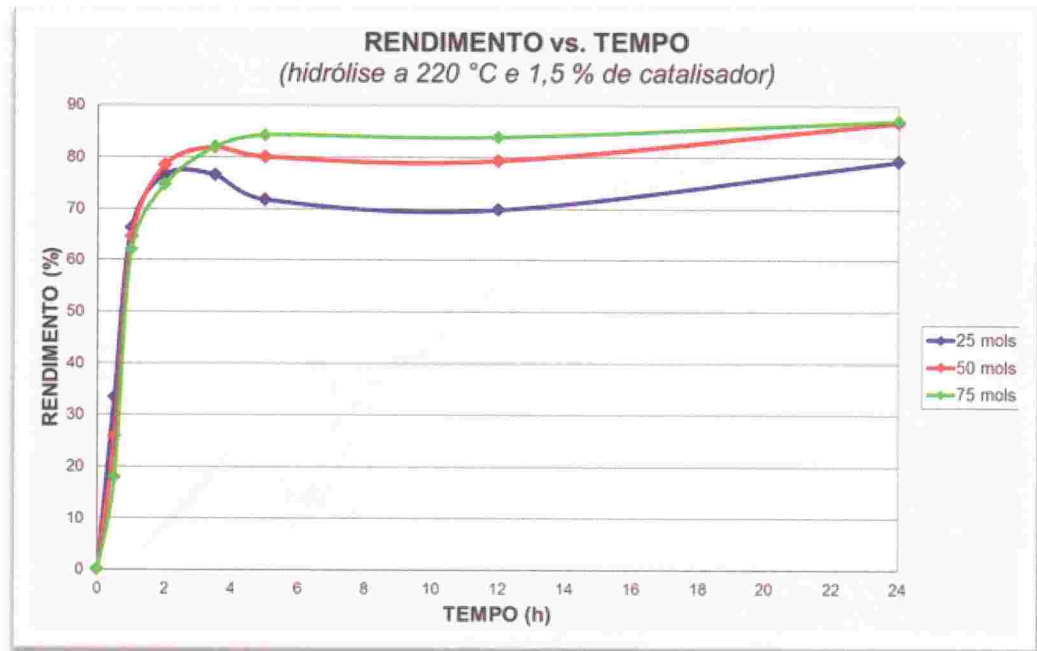


Figura 3.23. Variação do Rendimento em função do tempo de reação na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / Fonte: Os autores (2015).

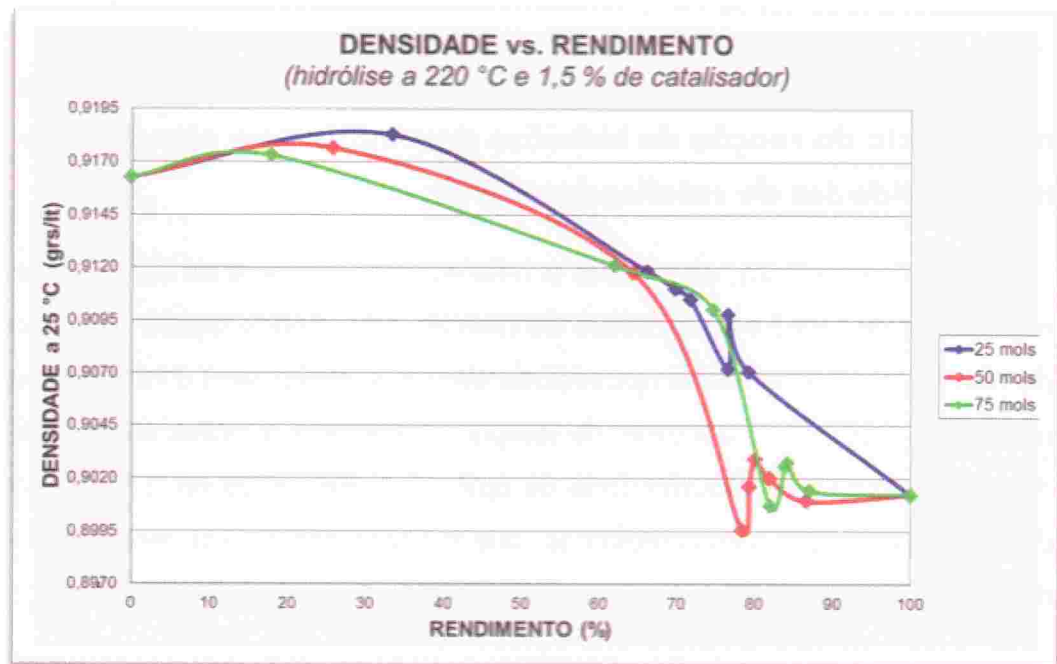


Figura 3.24. Variação da massa específica em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5% de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / Fonte: Os autores (2015).

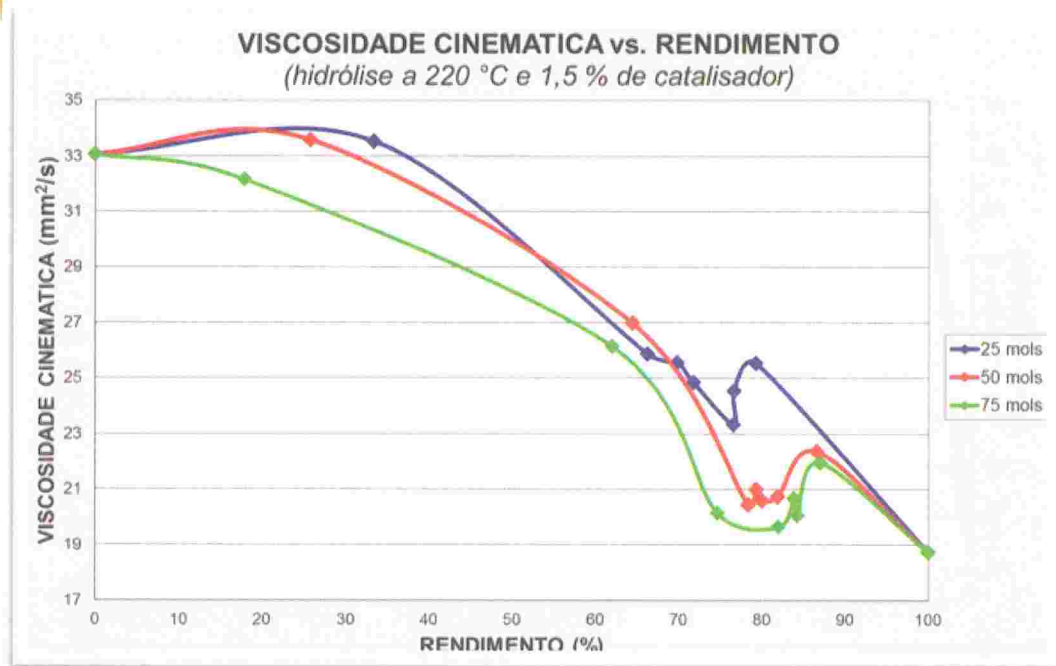


Figura 3.25. Variação da Viscosidade Cinemática em função do rendimento na Hidrólise de óleo de soja. Curvas para 25, 50 e 75 mols de água a 220 °C e na presença de 1,5 % de $(\text{SnO}_2)_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$. / **Fonte:** Os autores (2015).

3.3.1.2 Influência da variação da quantidade de água no rendimento da reação de hidrólise de óleo de soja com diferentes quantidades de catalisador e temperaturas

Na Figura 3.26, observa-se a influência da quantidade de água no rendimento da reação de hidrólise de óleo de soja. Sendo assim, no início da reação, quanto menor a quantidade de água, maior será o rendimento reacional, mas com o decorrer do tempo rendimentos maiores serão obtidos quanto maior for a quantidade de água. Este fato pode ser o resultado de um bloqueio dos sítios catalíticos, que proporciona baixos rendimentos devido ao excesso de água, diminuindo a velocidade no início da reação.

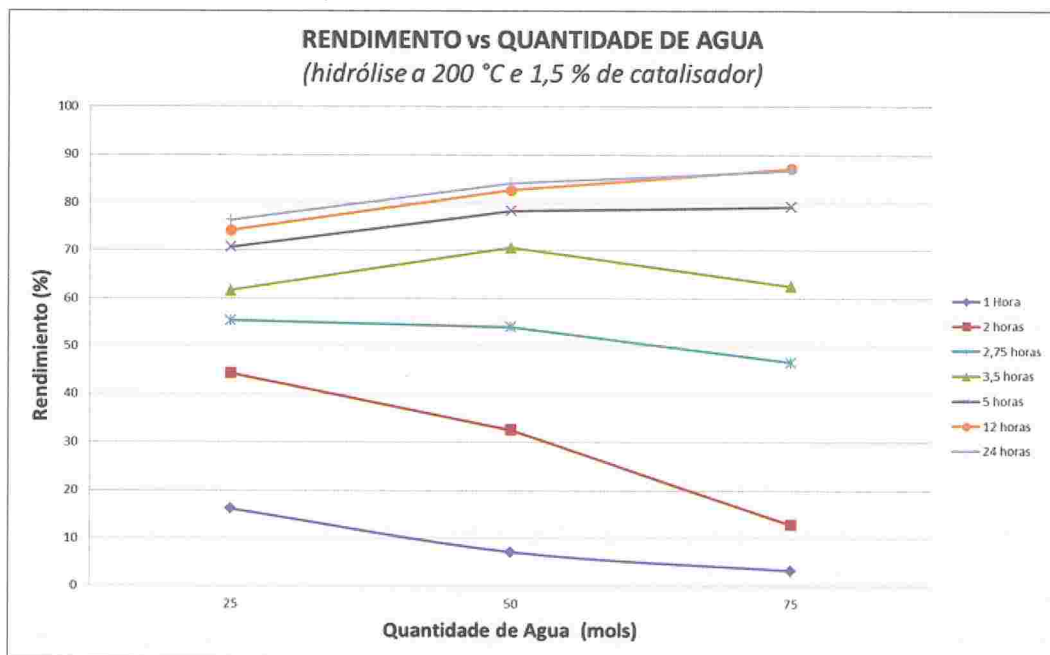
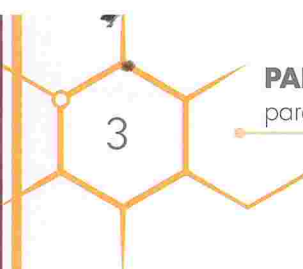


Figura 3.25. Rendimento vs. Quantidade de água: Hidrólise a 200 °C e 1,5 % de catalisador.
Fonte: Os autores (2015).

3.3.1.3 Discussão dos resultados obtidos na reação de hidrólise de óleo de soja com diferentes quantidades de água, catalisador e temperaturas

A variação do rendimento reacional, em função do tempo na reação de hidrólise de óleo de soja, apresentou um perfil semelhante nas três temperaturas estudadas. Isto é, o rendimento apresentou um aumento exponencial com o tempo até atingir aproximadamente 70 % para, então, seguir lentamente para um patamar. No entanto, verificou-se que a velocidade reacional é extremamente influenciada pela temperatura, aumentando consideravelmente com o incremento desse parâmetro.



Os gráficos, que correlacionam viscosidade e massa específica com o rendimento reacional, apresentaram um perfil muito semelhante, tanto no formato das curvas quanto nos valores obtidos. Portanto, pode-se sugerir que a viscosidade e a massa específica são dependentes apenas do rendimento reacional e independente das condições nas quais foram realizadas as reações. Este resultado já era esperado, uma vez que essas grandezas físico-químicas dependem apenas das interações entre os diferentes compostos, que formam a mistura, que irão variar com o avanço da reação. De fato, o meio reacional inicia apenas com TAG e, após, conforme a reação avança, é formada uma mistura de diferentes compostos, como MAG, DAG, glicerol e AGL (Figura 3.27). Ou seja, se verifica uma diminuição do tamanho dos compostos em até um terço do seu tamanho, o que explica a diminuição tanto da viscosidade quanto da massa específica. Por outro lado, a presença de compostos hidroxilados, como DAG, MAG e AGL, nos quais são possíveis interações de hidrogênio, que são mais fortes que as de Van der Waals, impedem um decréscimo linear dos parâmetros físico-químicos como seria esperado no caso de haver apenas um efeito de diminuição de tamanho.

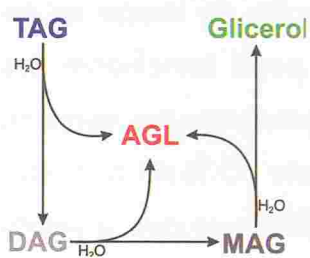


Figura 3.27. Produtos e Intermediários obtidos na reação de hidrólise de triacilglicerídeos. / **Fonte:** Os autores (2015).

Por outro lado, as inflexões nas curvas verificadas para baixos e altos rendimentos podem estar relacionadas à presença de DAG e MAG, que, além de formarem ligações de hidrogênio, podem compatibilizar na mistura pequenos teores de água e glicerol. Essa suposição está fundamentada no fato de que os testes realizados com baixo rendimento sempre apresentaram a formação de emulsões, sendo necessária a centrifugação por maior tempo para conseguir separar as fases e, em algumas reações, isto foi conseguido apenas com a adição de água.

3.3.2 ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA COM METANOL

3.3.2.1 Rendimentos reacionais na esterificação de ácidos graxos com metanol

A Tabela 3.11 apresenta os rendimentos obtidos durante a reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol em função do tempo, variando-se a temperatura, a quantidade de catalisador Al_2O_3 e a razão molar Metanol: Ácido graxo.

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador(%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
5min	14	11	24	23	17	16	34	22	12	16	22	22
10min	18	16	4	25	20	18	49	36	17	18	50	44
15min	26	22	50	28	26	26	53	47	28	23	53	52
30min	31	29	56	35	33	30	64	56	45	32	71	67
60min	39	39	68	67	48	42	73	87	53	49	83	85
120min	49	45	78	72	66	64	78	40	57	51	58	57
180min	61	59	53	86	75	78	63	81	62	55	32	78

Tabela 3.11. Rendimento (%) vs tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença de Al_2O_3 a diferentes temperaturas. / **Fonte:** Os autores (2015).

Os resultados obtidos a 150 °C e 0,5% do catalisador Al_2O_3 podem ser melhor visualizados na Figura 3.28. Os melhores rendimentos alcançados foram de 75%, na razão molar de 5:1 (Metanol: Ácido graxo) e 180 min de reação. As reações, na razão molar 3:1 (Metanol: Ácido graxo), apresentaram rendimentos máximos de 61% em 180 min de reação e, na razão 7:1 (Metanol: Ácido graxo), apresentaram máximos rendimentos de 62%. O rendimento baixo, observado com largo excesso de álcool, pode ser explicado pela saturação dos sítios ativos do catalisador com moléculas de álcool, que dificulta a coordenação do ácido graxo (Suarez, 2012).

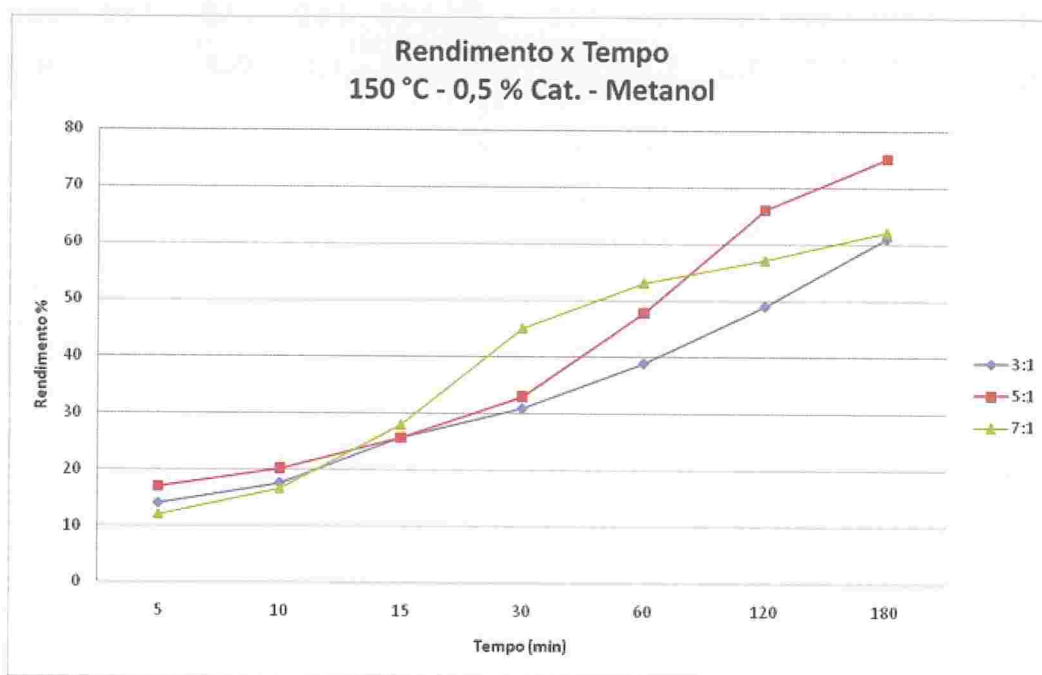


Figura 3.28. Rendimento (%) vs tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença 0,5 % de Al_2O_3 a 150 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

A 150 °C e utilizando 1% de catalisador de Al_2O_3 foram obtidos rendimentos de 78% usando uma razão molar de 5:1 (álcool: ácido graxo) em 180 min de reação. As reações, na razão molar 3:1 (álcool: ácido graxo), apresentaram rendimentos máximos de 59% em 180 min de reação e na razão 7:1 (álcool: ácido graxo) de 55%, o que pode ser observado na Figura 3.29. Novamente, verifica-se que excessos de álcool diminuem o rendimento reacional, possivelmente, pela competição do álcool pelos sítios ativos (Suarez et al., 2012).

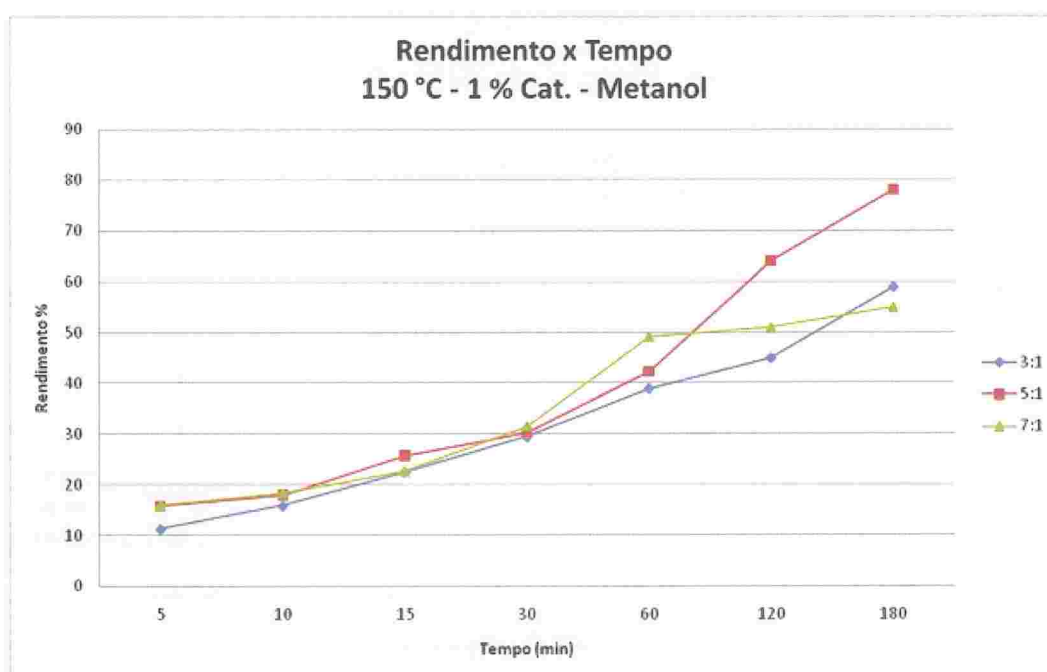


Figura 3.29. Variação do rendimento (%) com o tempo (min) na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C, na presença de 1 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol:Ác. Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1. / Fonte: Os autores (2015).

Na Figura 3.30, são mostrados os rendimentos (%) obtidos na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 0,5% de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1 em diversos tempos reacionais. Pode-se verificar que, com 120 min de reação, foram alcançados rendimentos de 78% na razão molar

Metanol: Ácido graxo de 3:1. Na razão molar 5:1 (álcool: ácido graxo) foi alcançado rendimento próximo a 80% em 120 min de reação. Na razão molar 7:1 foi alcançado um rendimento de 83% em 60 min de reação. Ou seja, para temperatura mais alta, o efeito de saturação do catalisador pelo excesso de álcool é menor que o observado a 150 °C. Outro fato interessante é que quando são observados rendimentos próximos a 80% de éster, verifica-se um deslocamento do equilíbrio, favorecendo a reação inversa. Este comportamento foi verificado em outros sistemas catalíticos, envolvendo a produção de biodiesel por esterificação e transesterificação (Suarez et al., 2009; Saboya et al., 2009; Pousa et al., 2011; Alves et al., 2010).

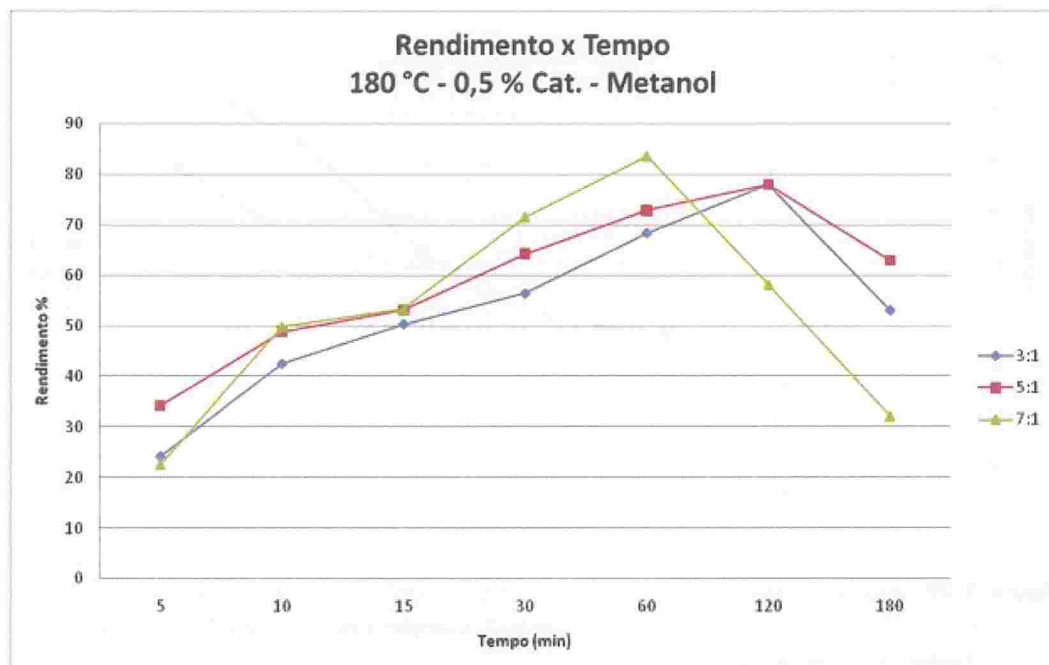


Figura 3.30. Variação do rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 0,5 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1. / **Fonte:** Os autores (2015).

Na Figura 3.31, são mostrados os rendimentos (%) obtidos na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 1% de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de

3:1, 5:1 e 7:1 em diversos tempos reacionais. Foram alcançados rendimentos de 86% com 180 min de reação na razão molar 3:1 (álcool: ácido graxo), de 81% na razão molar 5:1 (álcool: ácido graxo) e de 78% na razão molar 7:1. Também nestas reações, após formados cerca de 80% do éster, houve o deslocamento de equilíbrio para tempos maiores, sendo observado primeiro a hidrólise do éster e novamente a esterificação. Este comportamento foi verificado anteriormente em reações de transesterificação (Suarez et al., 2012).

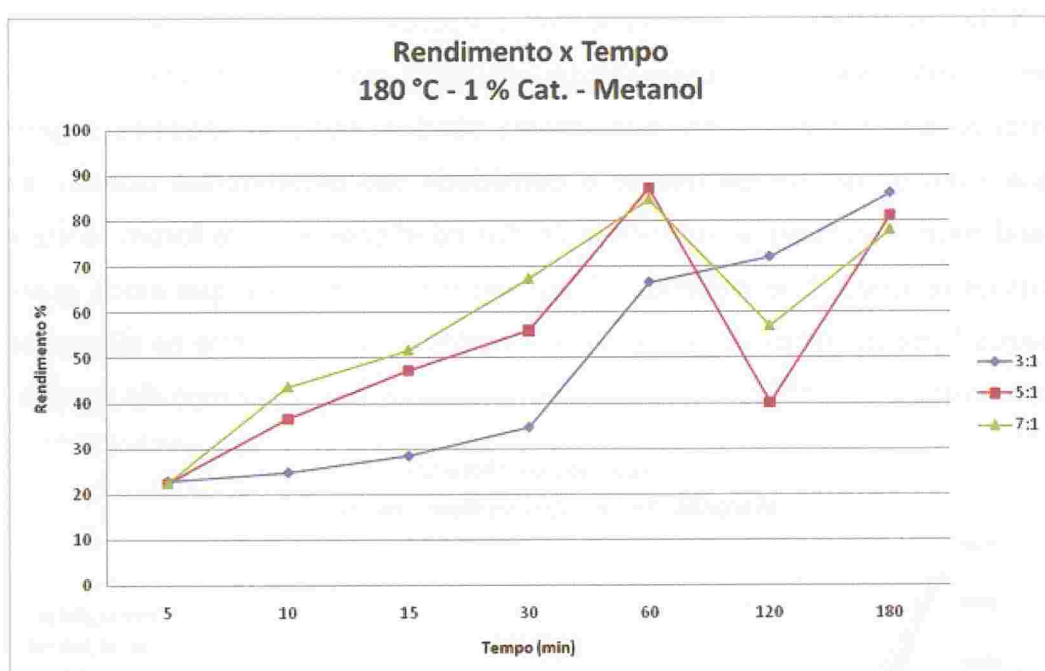


Figura 3.31. Variação do rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C, na presença de 1 % de catalisador de Al_2O_3 e relações molares Metanol: Ácido Graxo de 3:1, 5:1 e 7:1. **Fonte:** Os autores (2015).

3.3.2.2 Variação da viscosidade e da densidade do meio reacional na esterificação de ácidos graxos com metanol

Nas Figuras 3.32 e 3.33, podem ser visualizados gráficos com os valores de viscosidade e densidade, respectivamente, da fase oleosa de todas

reações descritas no item 3.3.2.1. Os resultados apresentados de todas as condições reacionais estudadas apresentaram uma diminuição da viscosidade e da densidade com o avanço do rendimento. Este comportamento se deve, provavelmente, às interações de hidrogênio presentes no ácido graxo, bem mais fortes que as interações de van der Waals presentes no éster. De fato, com o consumo do ácido graxo e a formação do éster ocorre uma diminuição na força das interações moleculares, levando a um decréscimo da viscosidade e da densidade. Como se pode verificar nas Figuras 3.32 e 3.33, as curvas, que correlacionam a viscosidade e a densidade com o rendimento reacional, apresentaram um perfil muito semelhante, tanto no formato das curvas quanto nos valores obtidos. Portanto, pode-se sugerir que tanto a viscosidade quanto a densidade são dependentes apenas do rendimento reacional e independente das condições em que foram realizadas as reações. Este resultado já era esperado, uma vez que essas grandezas físico-químicas dependem apenas das interações entre os diferentes compostos que formam a mistura, que irão variar com o avanço da reação.

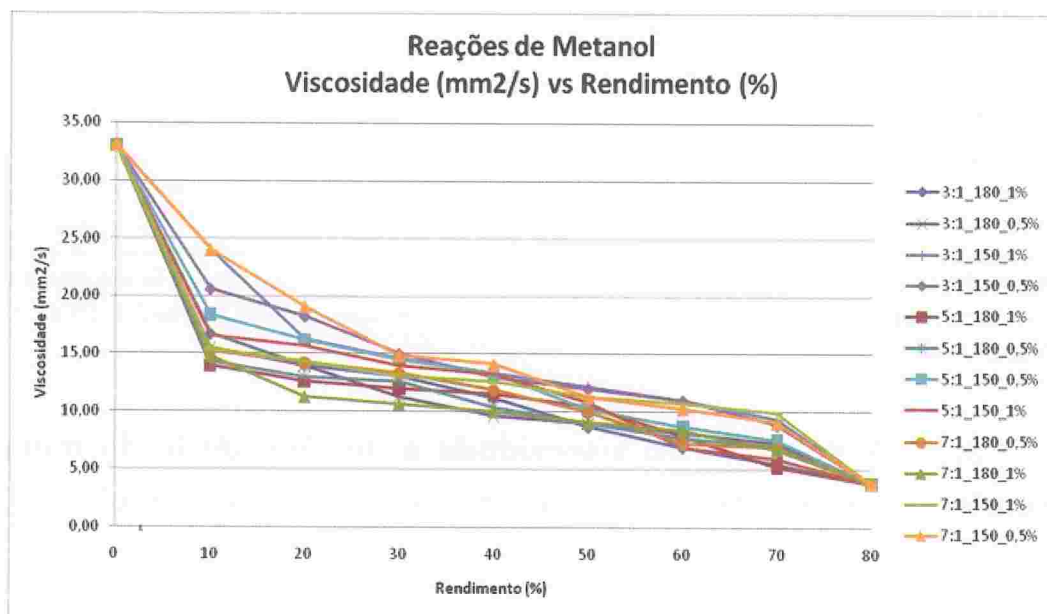


Figura 3.32. Variação da viscosidade com o rendimento de todas reações de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol descritas no item 3.3.2.1./ **Fonte:** Os autores (2015).

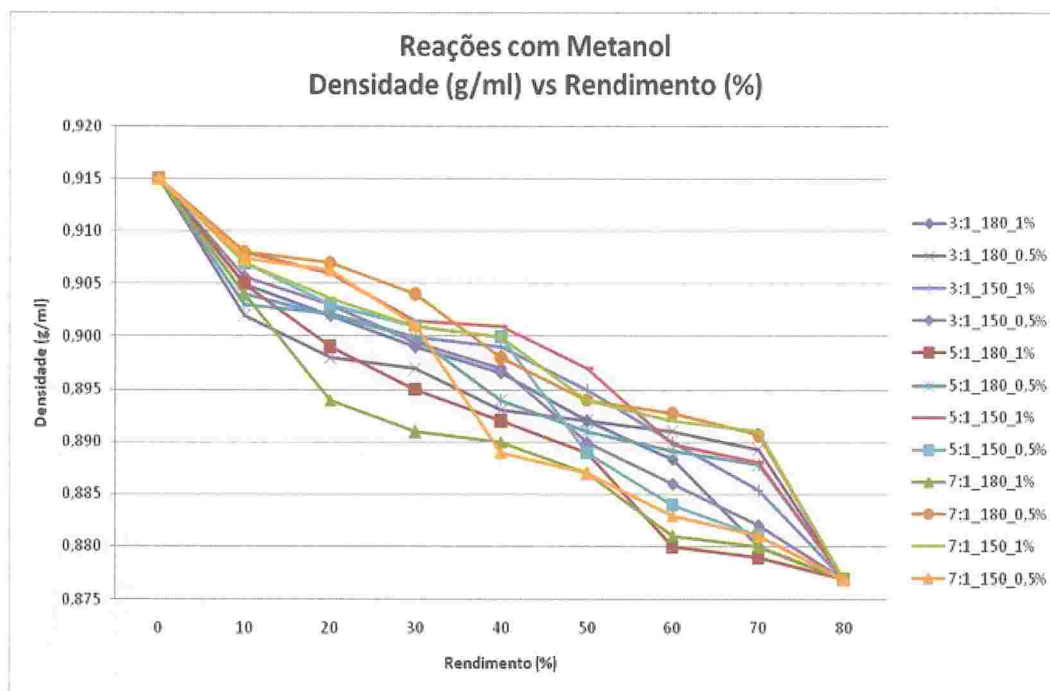
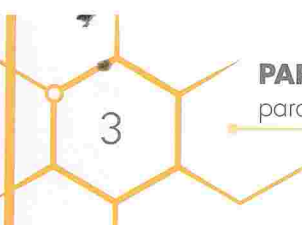


Figura 3.33. Variação da densidade com o rendimento de todas reações de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol descritas no item 3.3.2.1./ **Fonte:** Os autores (2015).

Para uma melhor visualização dos resultados, a seguir, são apresentados os valores obtidos para a viscosidade e a densidade em função do rendimento reacional para as diferentes condições reacionais estudadas. Os valores de viscosidade em função do rendimento reacional são apresentados nas Tabelas 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 e nas Figuras 3.34, 3.35, 3.36 e 3.37, e os valores de densidade em função do rendimento reacional são apresentados nas Tabelas 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 e nas Figuras 3.38, 3.39, 3.40 e 3.41.



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	20,60	14
		10	18,25	18
		15	15,00	26
		30	13,01	31
		60	12,00	39
		120	11,00	49
		180	8,90	61
5	1	5	18,40	17
		10	16,20	20
		15	14,50	26
		30	13,30	33
		60	10,20	48
		120	8,78	66
		180	7,60	75
7	1	5	24,00	12
		10	19,10	17
		15	14,90	28
		30	14,10	45
		60	11,30	53
		120	10,30	57
		180	9,10	62

Tabela 3.12. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	24,00	11
		10	16,25	16
		15	14,60	22
		30	13,29	29
		60	12,20	39
		120	11,00	45
		180	9,40	59
5	1	5	16,58	16
		10	15,70	18
		15	14,00	26
		30	13,26	30
		60	10,80	42
		120	7,00	64
		180	6,00	78
7	1	5	15,40	16
		10	14,30	18
		15	13,10	23
		30	12,58	32
		60	11,25	49
		120	10,70	51
		180	9,90	55

Tabela 3.13. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
para os processos de produção de biodiesel

3

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	15,48	24
		10	13,99	42
		15	11,30	50
		30	9,00	56
		60	8,20	68
		120	7,30	78
		180	9,67	53
5	1	5	14,30	34
		10	13,00	49
		15	12,59	53
		30	9,00	64
		60	7,80	73
		120	7,10	78
		180	10,40	63
7	1	5	15,20	22
		10	13,30	50
		15	11,90	53
		30	7,35	71
		60	7,00	83
		120	10,00	58
		180	14,20	32

Tabela 3.14. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	16,71	23
		10	14,00	25
		15	13,10	28
		30	11,21	35
		60	8,72	67
		120	7,00	72
		180	5,50	86
5	1	5	13,95	22
		10	12,00	36
		15	11,50	47
		30	10,42	56
		60	5,30	87
		120	12,60	40
		180	8,00	81
7	1	5	14,80	22
		10	11,27	44
		15	10,67	52
		30	9,10	67
		60	6,80	85
		120	10,05	57
		180	8,40	78

Tabela 3.15. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

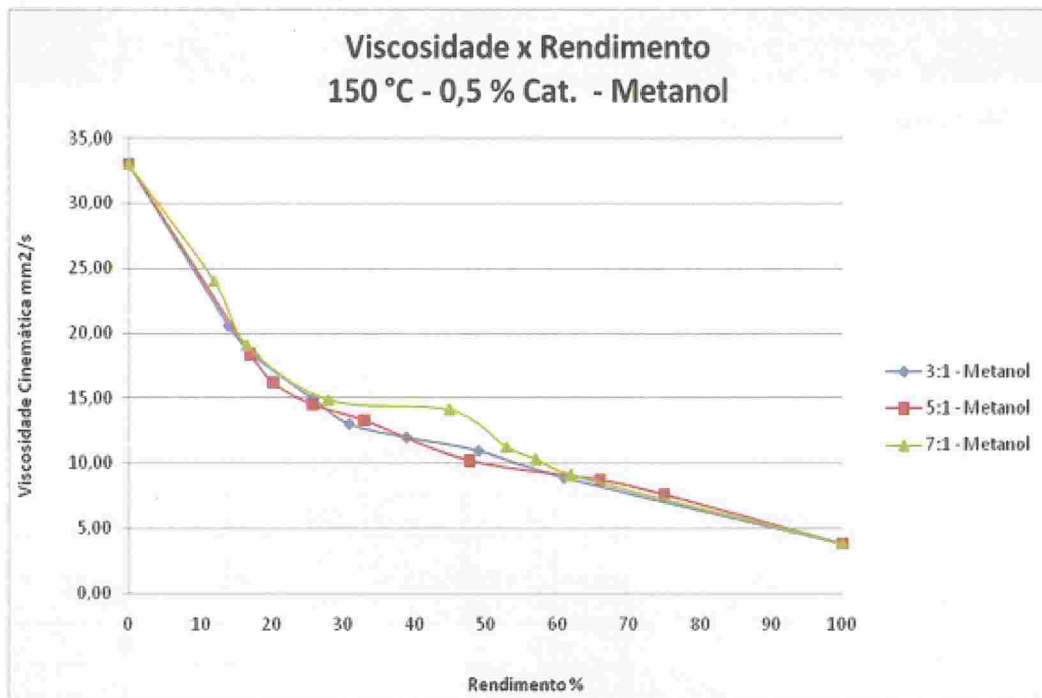


Figura 3.34. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

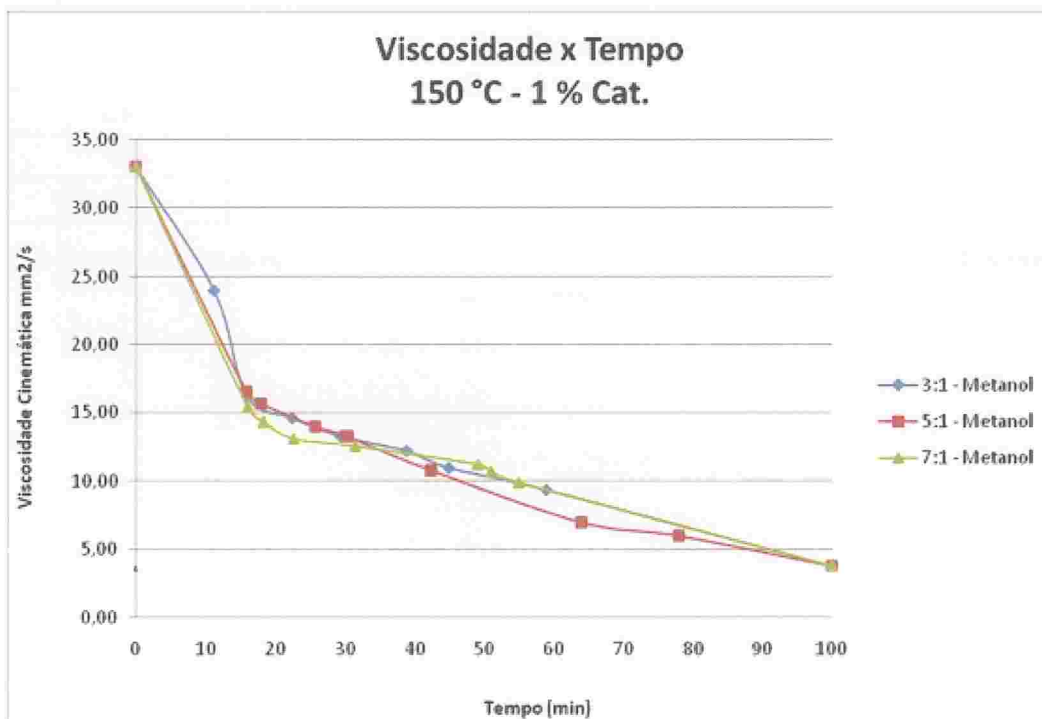


Figura 3.35. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

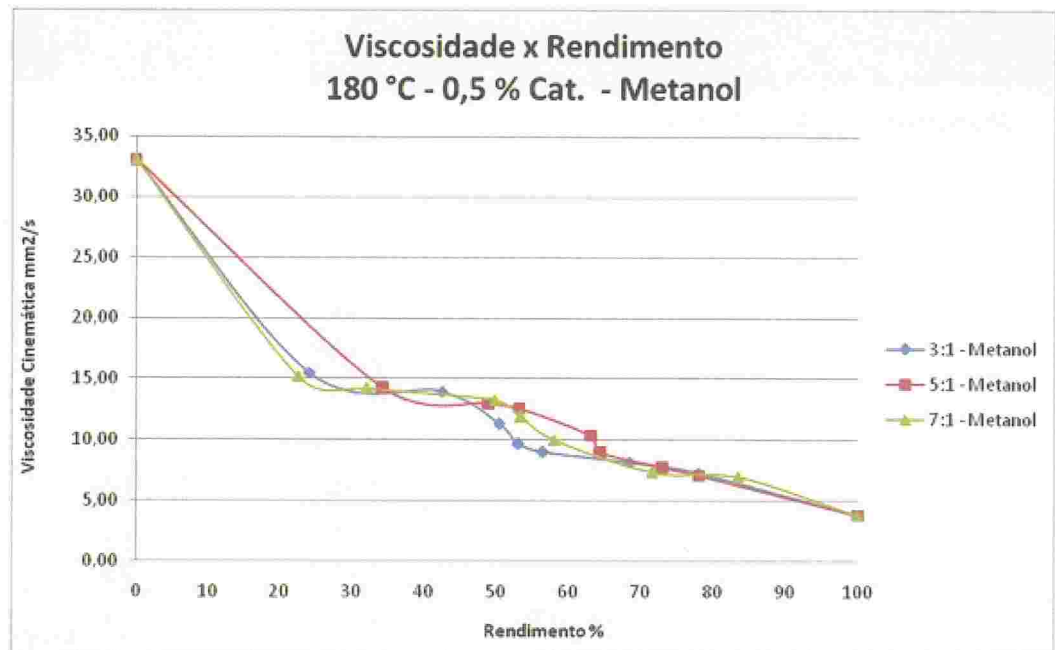


Figura 3.36. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

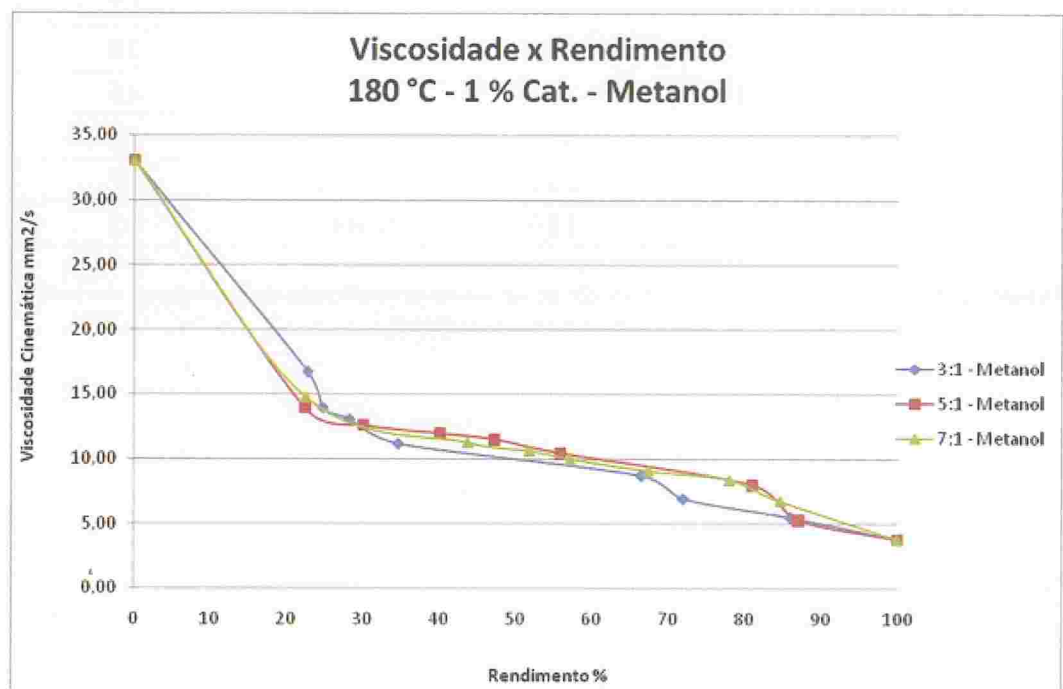
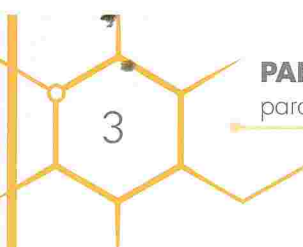


Figura 3.37. Viscosidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
para os processos de produção de biodiesel

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade g/cm ³	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	0,906	14
		10	0,903	18
		15	0,899	26
		30	0,897	31
		60	0,890	39
		120	0,886	49
		180	0,882	61
5	1	5	0,907	17
		10	0,903	20
		15	0,901	26
		30	0,900	33
		60	0,889	48
		120	0,884	66
		180	0,881	75
7	1	5	0,907	12
		10	0,906	17
		15	0,901	28
		30	0,889	45
		60	0,887	53
		120	0,883	57
		180	0,881	62

Tabela 3.16. Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade g/cm ³	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	0,904	11
		10	0,902	16
		15	0,900	22
		30	0,899	29
		60	0,895	39
		120	0,890	45
		180	0,885	59
5	1	5	0,908	16
		10	0,906	18
		15	0,902	26
		30	0,901	30
		60	0,897	42
		120	0,890	64
		180	0,888	78
7	1	5	0,907	16
		10	0,904	18
		15	0,901	23
		30	0,900	32
		60	0,894	49
		120	0,892	51
		180	0,891	55

Tabela 3.17. Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade g/cm ³	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	0,902	24
		10	0,898	42
		15	0,897	50
		30	0,892	56
		60	0,891	68
		120	0,889	78
		180	0,893	53
5	1	5	0,903	34
		10	0,902	49
		15	0,900	53
		30	0,891	64
		60	0,889	73
		120	0,888	78
		180	0,894	63
7	1	5	0,908	22
		10	0,904	50
		15	0,898	53
		30	0,893	71
		60	0,891	83
		120	0,894	58
		180	0,907	32

Tabela 3.18. Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade g/cm ³	Rendimentos (%)
Metanol	Ac. Graxo			
3	1	5	0,905	23
		10	0,902	25
		15	0,899	28
		30	0,897	35
		60	0,892	67
		120	0,888	72
		180	0,880	86
5	1	5	0,905	22
		10	0,895	36
		15	0,892	47
		30	0,889	56
		60	0,879	87
		120	0,899	40
		180	0,880	81
7	1	5	0,904	22
		10	0,894	44
		15	0,891	52
		30	0,887	67
		60	0,880	85
		120	0,890	57
		180	0,881	78

Tabela 3.19. Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al₂O₃. / **Fonte:** Os autores (2015).



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
para os processos de produção de biodiesel

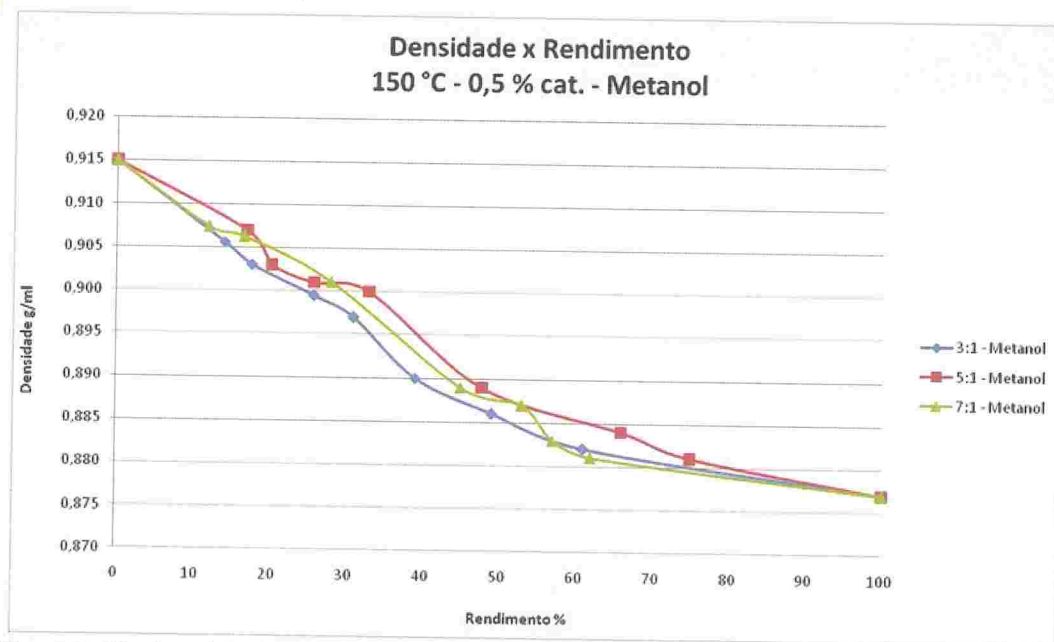


Figura 3.38 . Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

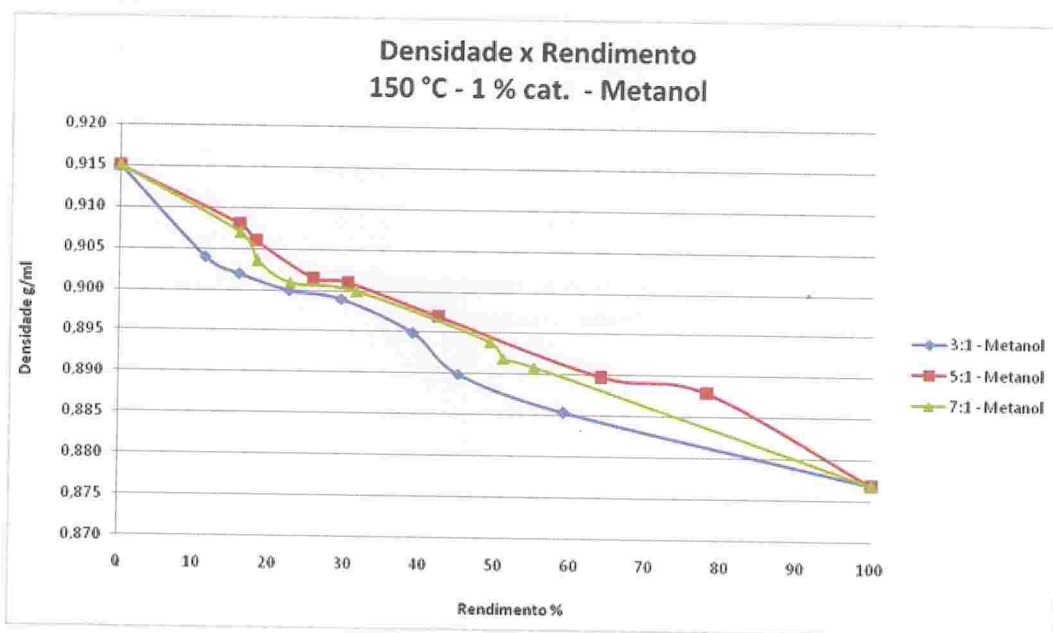


Figura 3.39. Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 150 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

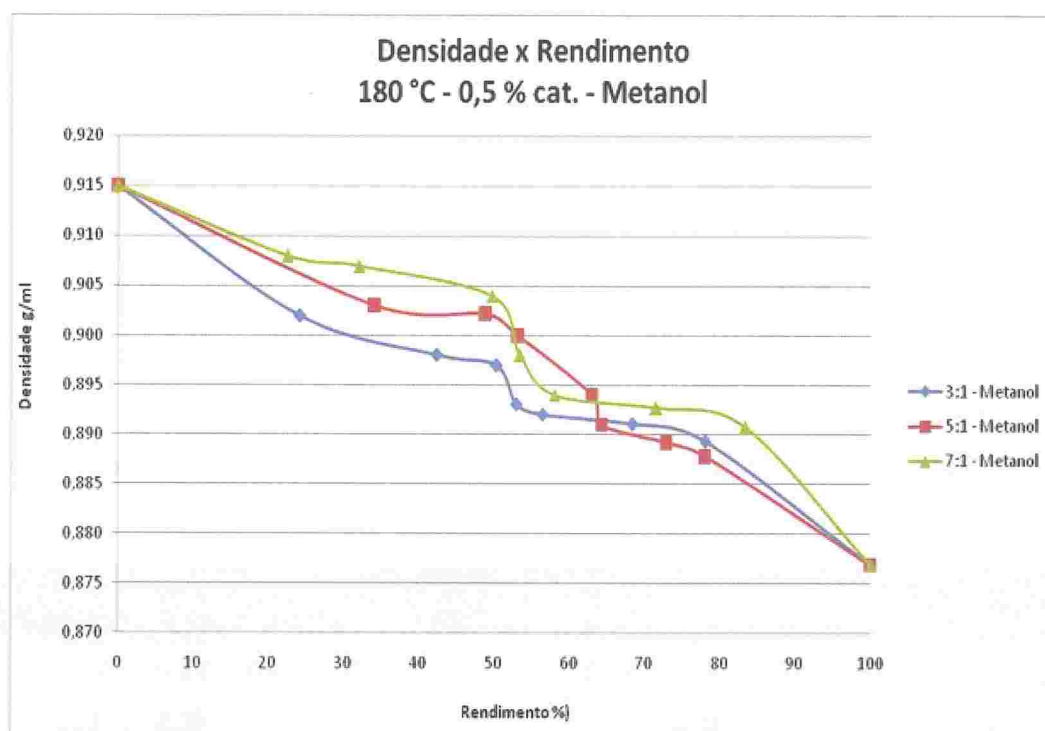


Figura 3.40 . Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 0,5 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).

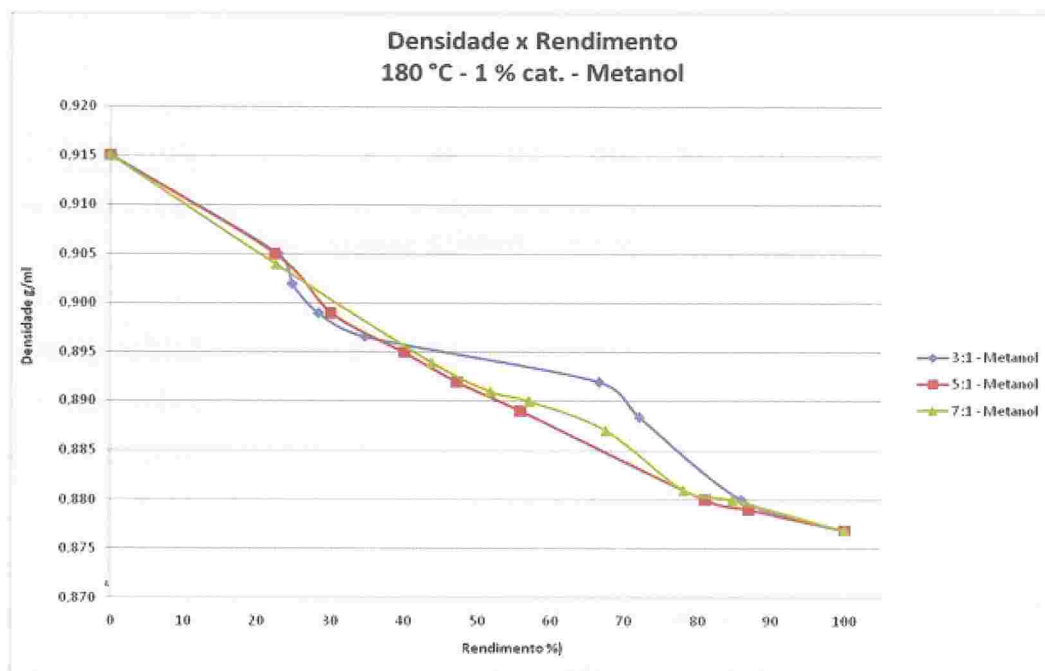


Figura 3.41 . Densidade do meio reacional em função do rendimento na esterificação de ácidos graxos com metanol a 180 °C e na presença de 1 % de Al_2O_3 . / **Fonte:** Os autores (2015).



3.3.3 ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE SOJA COM ETANOL

3.3.3.1 Rendimentos reacionais na esterificação de ácidos graxos com etanol

A Tabela 3.20 apresenta os rendimentos em função do tempo obtidos durante a reação de esterificação de ácidos graxos de soja com etanol, variando-se a temperatura, a quantidade do catalisador Al_2O_3 , e a razão molar Etanol: Ácido Graxo.

RAZÃO MOLAR (EtOH:AG)	03:01				05:01				07:01			
Temp. (°C)	150	150	180	180	150	150	180	180	150	150	180	180
Catalisador(%)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
AG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5min	18	17	27	15	10	10	13	12	8	6	9	13
10min	22	24	28	16	14	13	16	20	13	10	13	15
15min	27	28	47	24	16	15	36	24	15	13	16	18
30min	30	30	50	34	28	20	38	28	18	16	19	21
60min	49	35	59	48	22	29	41	34	20	19	21	30
120min	53	48	80	78	38	31	45	43	30	39	33	36
180min	59	55	34	36	50	40	61	52	36	45	57	53

Tabela 3.20. Variação do Rendimento (%) com o tempo na reação de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol na presença de Al_2O_3 a diferentes temperaturas. / **Fonte:** Os autores (2015).

Os resultados de rendimento para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 em função do tempo, podem ser melhor visualizados na Figura 3.42. O maior rendimento alcançado foi de 59%, na razão molar 3:1 (Etanol: Ácido graxo), após 180 min de reação. Nas mesmas condições, os rendimentos obtidos nas proporções de 5:1 e 7:1 foram, respectivamente, de 50% e 36%. Ou seja, os rendimentos são inferiores aos observados com metanol e um excesso de etanol inibe ainda mais fortemente a reação. Este resultado pode ser explicado pela presença

de um carbono a mais no etanol, que aumenta a densidade eletrônica no oxigênio, provavelmente, resultando numa maior habilidade do álcool em bloquear o sítio do catalisador e dificultando a saída do hidrogênio, o qual é menos ácido que o do metanol (Suarez et al., 2012).

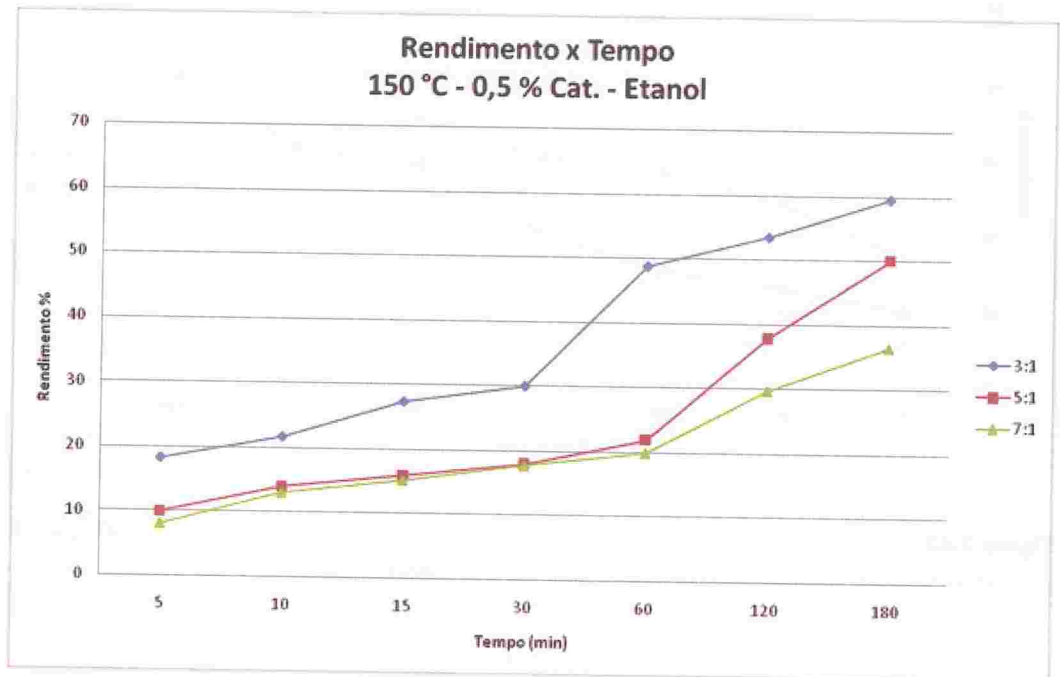


Figura 3.42 . Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos. / **Fonte:** Os autores (2015).

Os rendimentos obtidos para as reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % de catalisador Al_2O_3 podem ser visualizados na Figura 3.43. Como pode ser observado, foi obtido um resultado similar ao obtido com 0,5 % do catalisador.

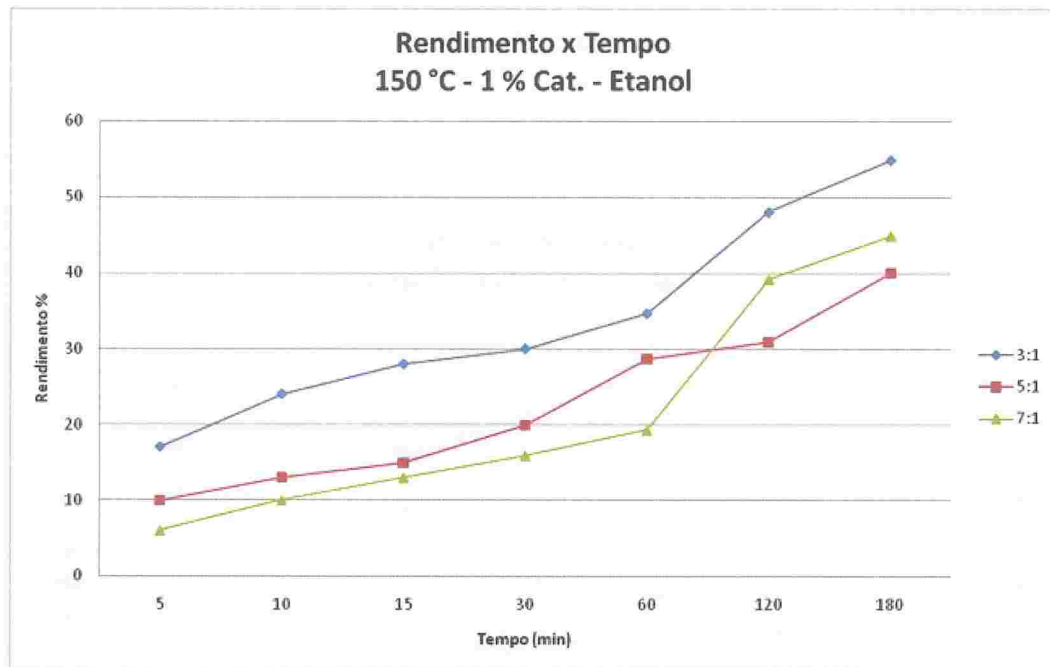
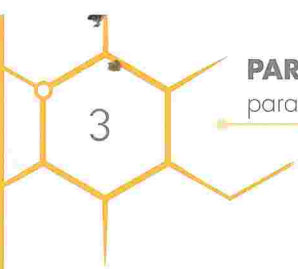


Figura 3.43. Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos. / **Fonte:** Os autores (2015).

Na Figura 3.44, aparecem os resultados obtidos para 180 °C e 0,5 % de catalisador. Nessa temperatura, na proporção molar 3:1 (Etanol: Ácido graxo), foi alcançado um rendimento de 80 % em 120 min de reação. Porém, transcorridos 180 min, assim como nas reações de esterificação com metanol, notou-se que há o deslocamento de equilíbrio, levando à formação de ácido graxo novamente. Como fica evidenciado, com a elevação da temperatura melhores rendimentos foram alcançados na razão molar de 5:1 chegando a 61 % e na razão molar 7:1 chegando a 57 %.

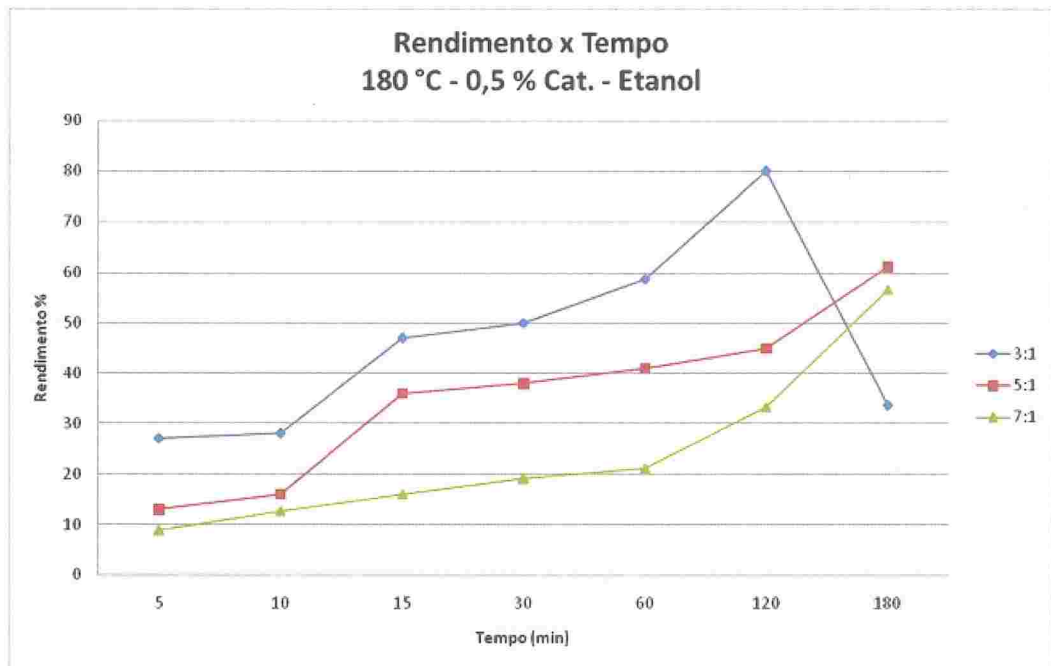


Figura 3.44. Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos. / **Fonte:** Os autores (2015).

Conforme pode ser observado na Figura 3.45, a 180 °C, com o aumento da massa de catalisador, não foram obtidas diferenças acentuadas nos rendimentos nas razões molares estudadas. Nestas condições, também se observou que, nas reações onde se alcançaram rendimentos próximos a 80 %, verifica-se a hidrólise após atingir o máximo de rendimento.

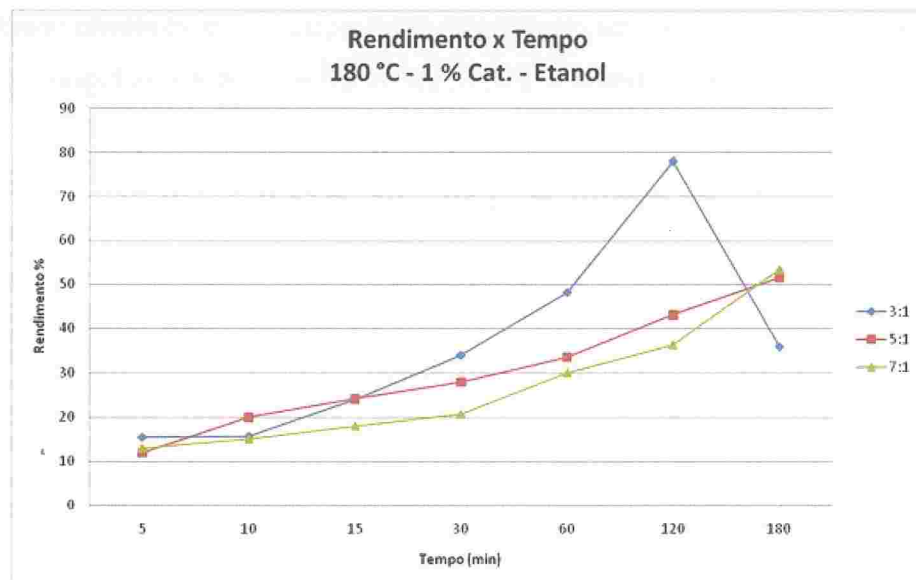


Figura 3.45. Rendimento em função do tempo para a esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 utilizando diferentes razões molares Etanol: Ácidos graxos. / **Fonte:** Os autores (2015).



Foram determinados os valores de viscosidade e densidade da fase oleosa de todas as reações descritas no item 3.3.3.1. Os resultados apresentados de todas as condições reacionais estudadas apresentaram um comportamento muito similar ao verificado para as reações de esterificação de ácidos graxos com metanol, ou seja, uma diminuição da viscosidade e da densidade com o avanço do rendimento. Assim como no caso do metanol, discutido no item 3.3.2.2, as curvas, que correlacionam a viscosidade e a densidade com o rendimento reacional, apresentaram um perfil muito semelhante, tanto no formato das curvas quanto nos valores obtidos. Portanto, também se pode sugerir que tanto a viscosidade quanto a densidade são dependentes apenas do rendimento reacional e independente das condições em que foram realizadas as reações.

Para uma melhor visualização dos resultados, a seguir, são apresentados os valores obtidos para a viscosidade e a densidade em função do rendimento reacional para as diferentes condições reacionais estudadas. Os valores de viscosidade, em função do rendimento reacional, são apresentados nas Tabelas 3.21, 3.22, 3.23 e 3.24, e nas Figuras 3.46, 3.47, 3.48 e 3.49. Os valores de densidade em função do rendimento reacional são apresentados nas Tabelas 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28 e nas Figuras 3.51, 3.52, 3.53 e 3.54.

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	15,10	18
		10	14,00	22
		15	13,60	27
		30	13,00	30
		60	11,50	49
		120	10,00	53
		180	8,00	59
5	1	5	17,00	10
		10	16,50	14
		15	15,40	16
		30	15,00	18
		60	14,20	22
		120	11,10	38
		180	10,38	50
7	1	5	18,50	12
		10	17,00	17
		15	16,20	28
		30	15,30	45
		60	14,20	53
		120	13,60	57
		180	12,70	62

Tabela 3.21. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	15,23	17
		10	14,12	24
		15	13,00	28
		30	12,20	30
		60	10,98	35
		120	10,33	48
		180	9,44	55
5	1	5	17,00	10
		10	16,70	13
		15	16,20	15
		30	15,30	20
		60	13,60	29
		120	12,25	31
		180	11,28	40
7	1	5	17,00	6
		10	16,84	10
		15	16,00	13
		30	15,35	16
		60	14,09	19
		120	10,18	39
		180	9,70	45

Tabela 3.22. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	13,41	27
		10	12,22	28
		15	8,10	50
		30	9,00	47
		60	7,00	59
		120	6,00	80
		180	10,00	34
5	1	5	15,09	13
		10	14,30	16
		15	12,51	36
		30	12,00	38
		60	11,34	41
		120	10,90	45
		180	8,45	61
7	1	5	17,00	9
		10	16,00	13
		15	15,30	16
		30	14,93	19
		60	14,00	21
		120	12,51	33
		180	8,90	57

Tabela 3.23. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Viscosidade mm ² /s	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	15,03	15
		10	14,60	16
		15	14,00	24
		30	13,10	34
		60	10,90	48
		120	8,00	78
		180	12,20	36
5	1	5	16,00	12
		10	15,00	20
		15	14,40	24
		30	13,60	28
		60	13,10	34
		120	12,00	43
		180	10,00	52
7	1	5	16,40	13
		10	16,00	15
		15	15,50	18
		30	14,10	21
		60	13,20	30
		120	11,00	36
		180	9,03	53

Tabela 3.24. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

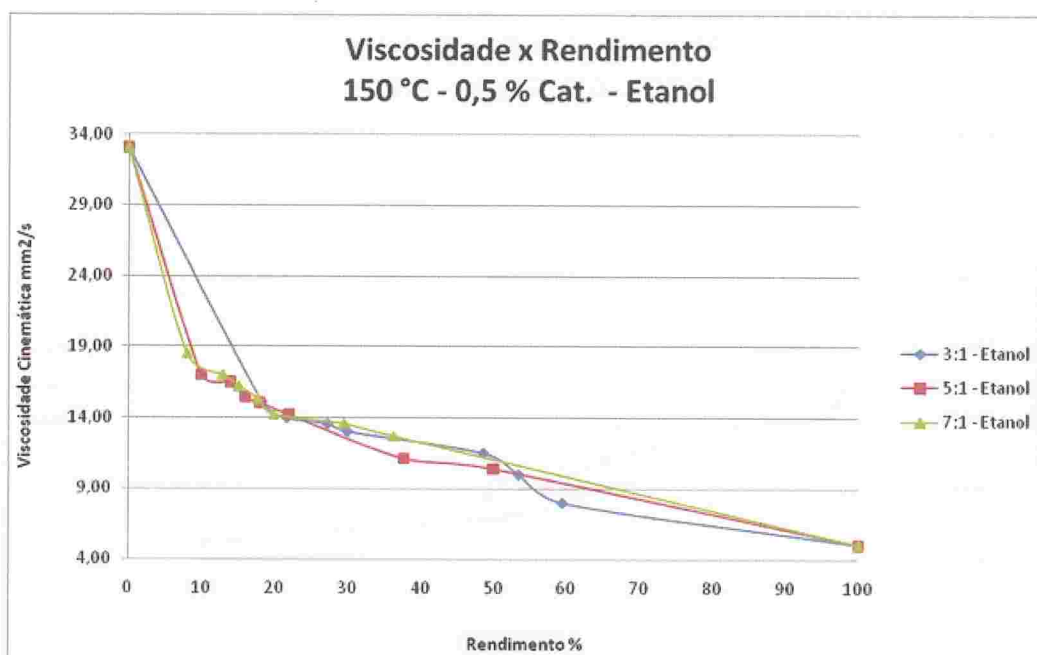


Figura 3.46. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / Fonte: Os autores (2015).

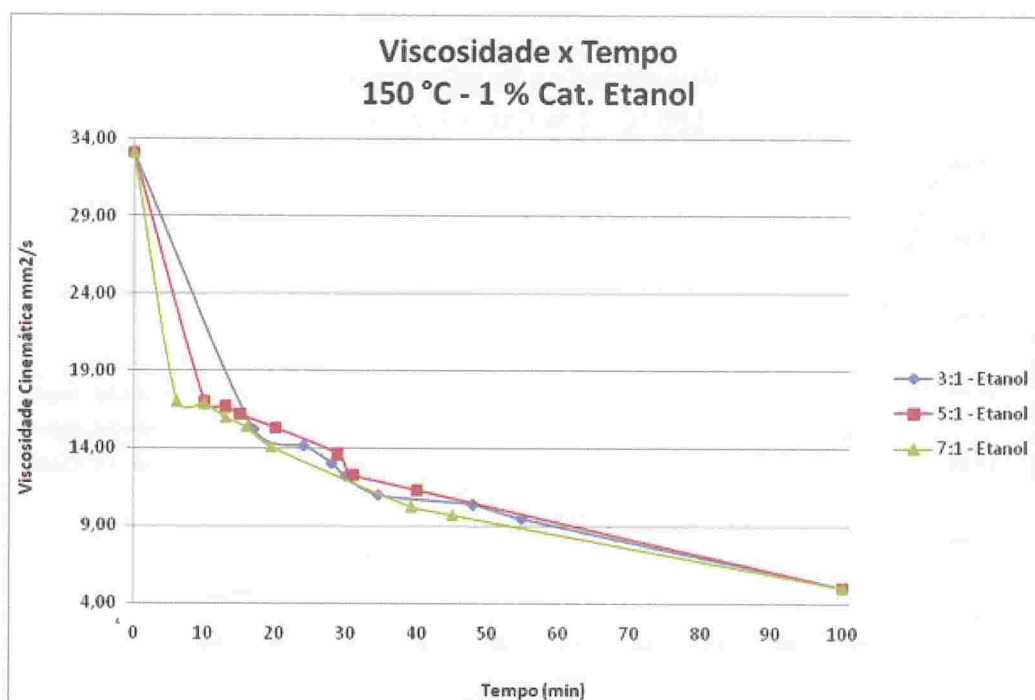


Figura 3.47. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / Fonte: Os autores (2015).

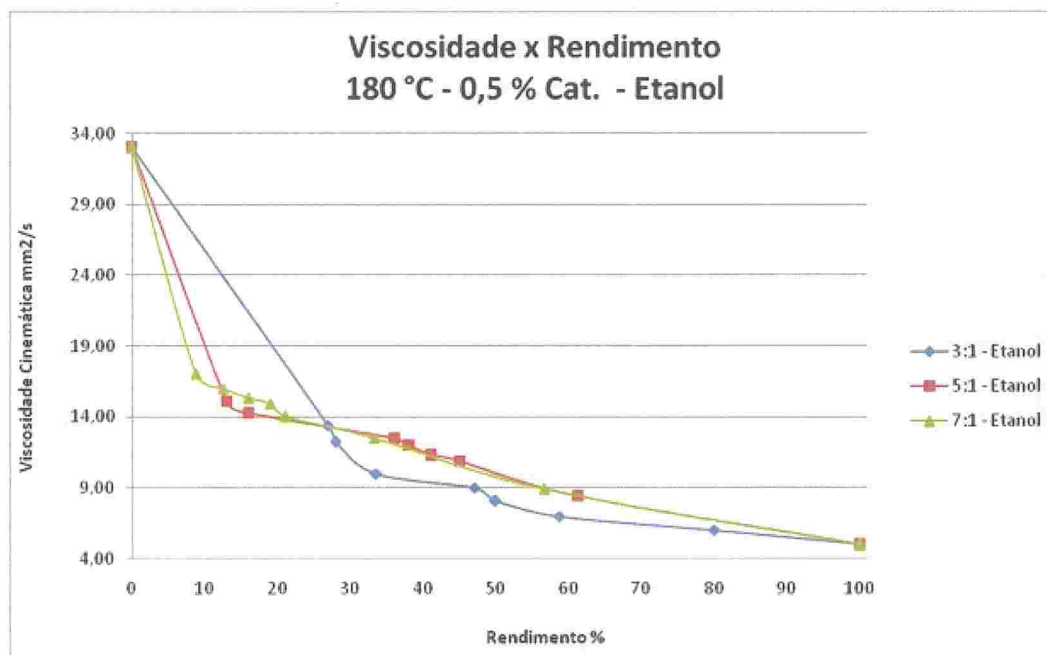


Figura 3.48. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

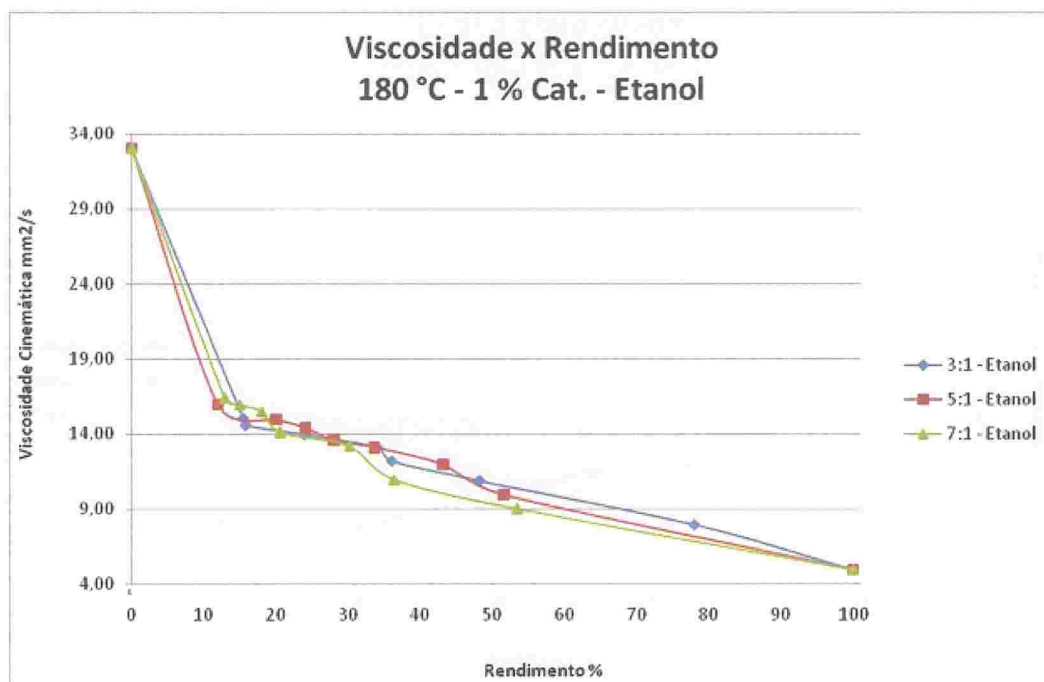


Figura 3.49. Variação da viscosidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	0,900	18
		10	0,898	22
		15	0,895	27
		30	0,890	30
		60	0,884	49
		120	0,880	53
		180	0,879	59
5	1	5	0,900	10
		10	0,898	14
		15	0,896	16
		30	0,893	18
		60	0,891	22
		120	0,890	38
		180	0,889	50
7	1	5	0,910	12
		10	0,905	17
		15	0,900	28
		30	0,898	45
		60	0,893	53
		120	0,891	57
		180	0,890	62

Tabela 3.25. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).



PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	0,899	17
		10	0,892	24
		15	0,891	28
		30	0,890	30
		60	0,889	35
		120	0,885	48
		180	0,881	55
5	1	5	0,904	10
		10	0,901	13
		15	0,898	15
		30	0,891	20
		60	0,890	29
		120	0,889	31
		180	0,887	40
7	1	5	0,912	6
		10	0,905	10
		15	0,900	13
		30	0,897	16
		60	0,894	19
		120	0,887	39
		180	0,883	45

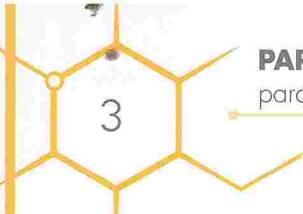
Tabela 3.26. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	0,896	27
		10	0,894	28
		15	0,887	50
		30	0,889	47
		60	0,886	59
		120	0,880	80
		180	0,891	34
5	1	5	0,906	13
		10	0,899	16
		15	0,894	36
		30	0,892	38
		60	0,890	41
		120	0,889	45
		180	0,881	61
7	1	5	0,910	9
		10	0,900	13
		15	0,898	16
		30	0,896	19
		60	0,895	21
		120	0,890	33
		180	0,885	57

Tabela 3.27. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

para os processos de produção de biodiesel



RAZÃO MOLAR (MeOH:AG)		Tempo (min)	Densidade (g/cm ³)	Rendimentos (%)
Álcool	Ac. Graxo			
3	1	5	0,900	15
		10	0,899	16
		15	0,893	24
		30	0,890	34
		60	0,883	36
		120	0,880	48
		180	0,889	78
5	1	5	0,899	12
		10	0,896	20
		15	0,893	24
		30	0,890	28
		60	0,889	34
		120	0,888	43
		180	0,885	52
7	1	5	0,899	13
		10	0,897	15
		15	0,894	18
		30	0,894	21
		60	0,895	30
		120	0,891	36
		180	0,889	53

Tabela 3.28. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al₂O₃ para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

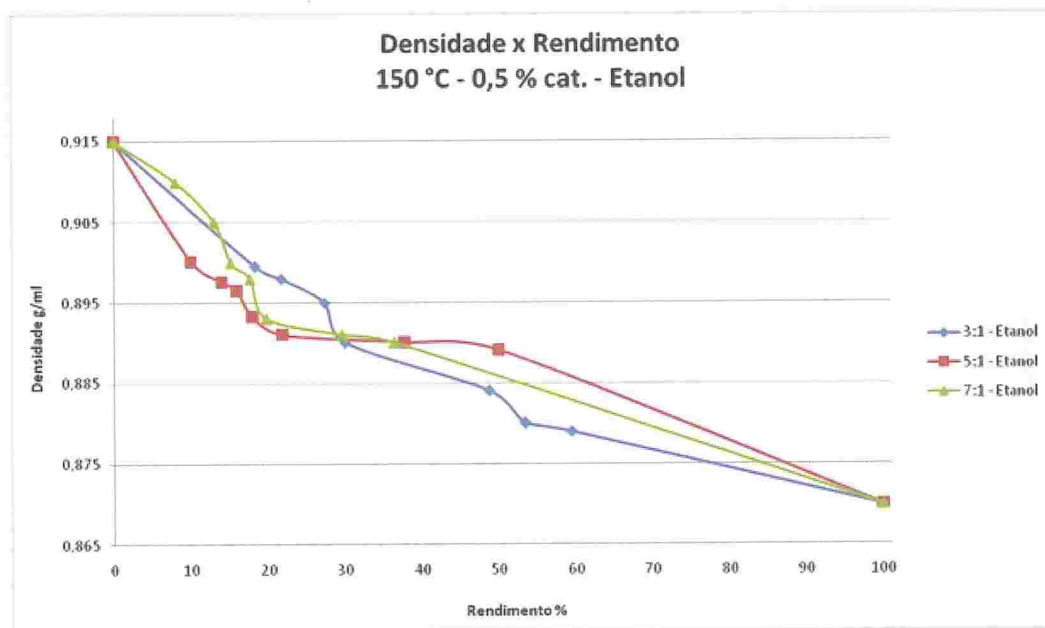


Figura 3.50. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

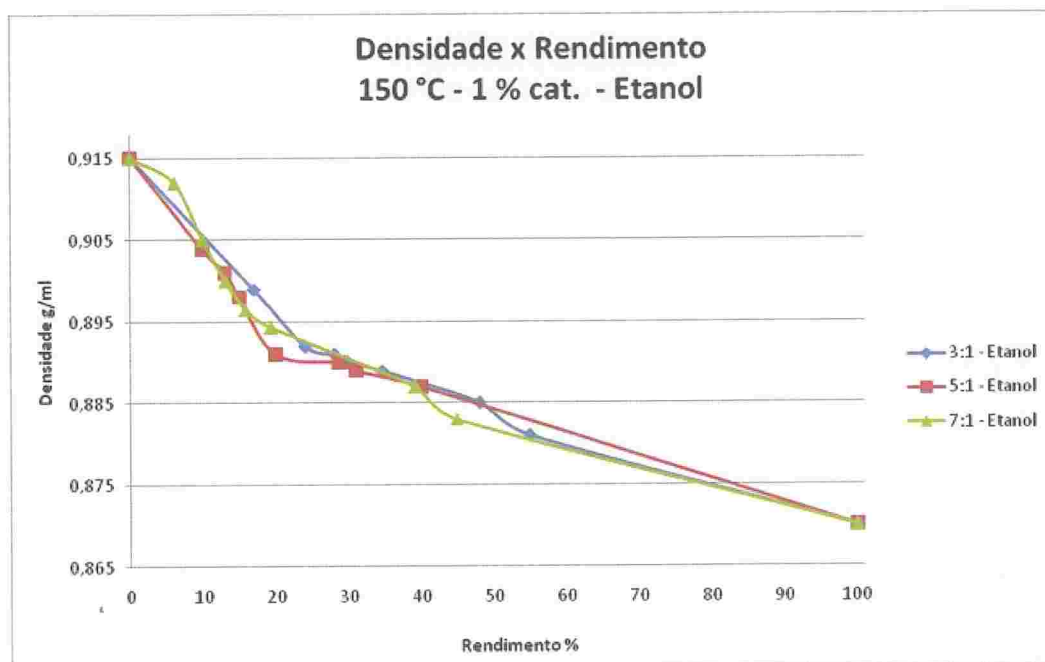


Figura 3.51. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 150 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

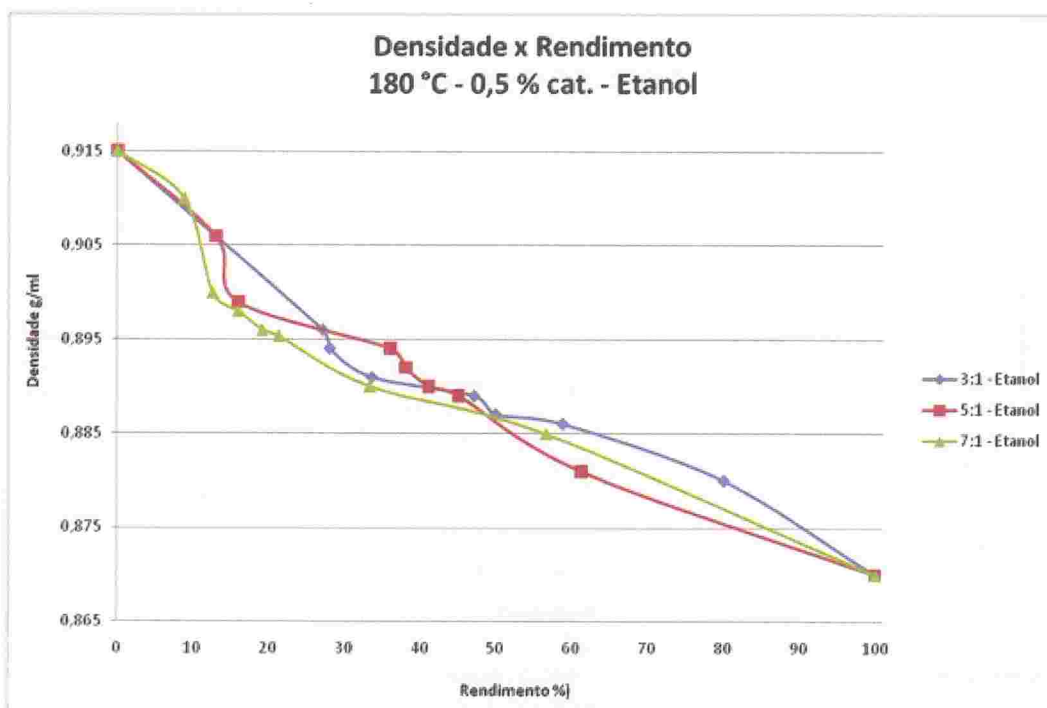


Figura 3.52. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 0,5 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

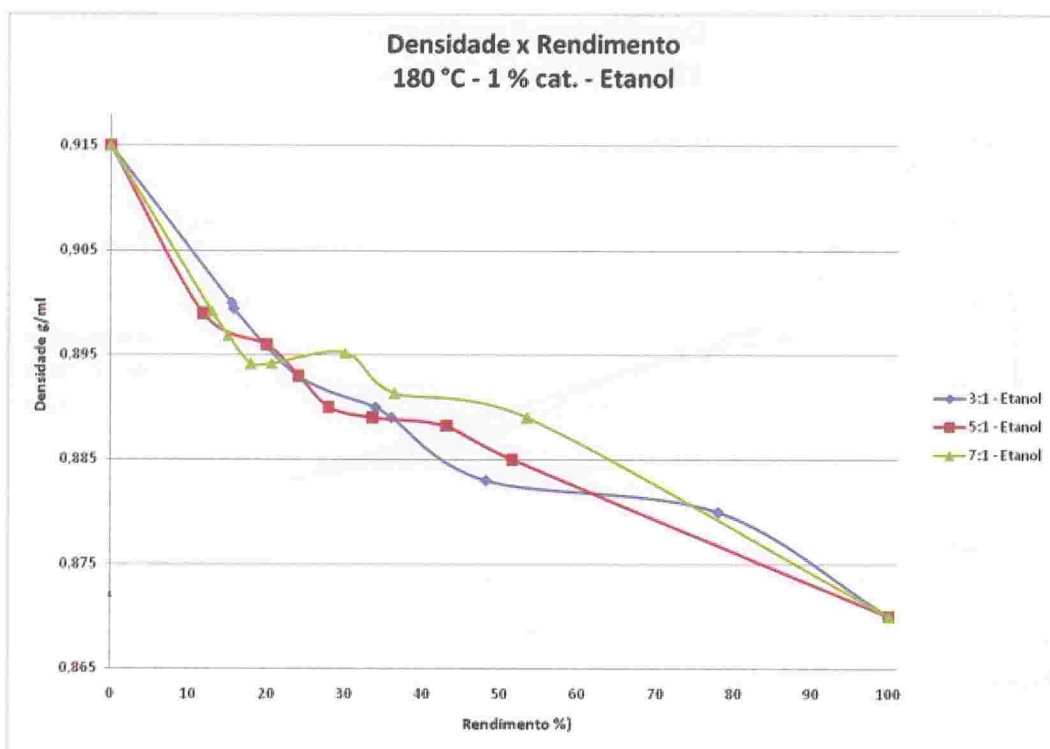


Figura 3.53. Variação da densidade com o rendimento de reações de esterificação de ácidos graxos com etanol a 180 °C e 1 % Al_2O_3 para diferentes razões molares Etanol: Ácido Graxo. / **Fonte:** Os autores (2015).

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os melhores rendimentos alcançados foram com 1% de catalisador e a 180 °C, 80% com metanol e 76% com etanol. Independentemente do álcool utilizado, metanol ou etanol, quando alcançados rendimentos próximos a 80% e mantendo as mesmas condições reacionais, ocorreu a hidrólise do mono-éster formado, levando à formação de ácido graxo.

Foi observado que quanto maior rendimento da reação de esterificação, menores os valores de viscosidade e massa específica, independente das condições experimentais. Ou seja, essas propriedades independem do processo e das condições e se relacionam apenas com a composição do meio.

3.5 BIBLIOGRAFIA

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACEDO, C.C.S.; ZARA, L.F.; SUAREZ, P.A.Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, Amsterdam, v. 227, p. 263-267, 2005.

ALVES, M. B.; MEDEIROS, F. C. M.; SUAREZ, P. A. Z. Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington-DC, v. 49, p. 7176-7182, 2010.

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC and gas chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 763-769, 2012.



DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Berlin, v. 72, p. 895-904, 1995.

KOLLAR, S. R. M. Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por RMN ^1H 1,40 T. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade de Brasília – 2012.

POUSA, G. A.; MELLO, V. M.; PEREIRA, M. C. S.; DIAS, M. I.; SUAREZ, P. A. Z.; Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. *Fuel Processing Technology*, Amsterdam, v. 92, p. 53-57, 2011.

SABOYA, R. M. A.; LUCENA, I. L.; OLIVEIRA, G. J. F.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE JR, C. L.; FERNANDES, F. A. N.; PARENTE JR, E. J. S.; SILVA, G. Otimização da Reação de Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Etanol PA e Técnicas de Adsorção. In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília. v. 1. p. 771-772.

SCHOLFIELD, C. R. High-performance liquid-chromatography of fatty methyl-esters- analytical separations. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Berlin, v. 52, p. 36-37, 1975.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 32, p. 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; SILVA, F. M. Development of a lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 23, p. 1201-1208, 2012.

CAPÍTULO 4

04

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO:

Laboratório de Catálise Heterogênea, Escola de
Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
(LCH/EQ/UFRJ)

Pesquisador:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Estudantes-bolsistas:

Guilherme Duenhas Machado

Mariana Monteiro Fortes

Gisel Chenard Diaz

Yordanka Reyes Cruz



>> Diagramas de Equilíbrio

4.1 INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, a maioria dos países tem buscado alternativas energéticas que se apresentem economicamente competitivas, ambientalmente aceitáveis e que estejam disponíveis em grande quantidade para a substituição da matriz energética proveniente do petróleo (Srivastava e Prasad, 2000). No Brasil, um exemplo do sucesso dessa política de valorização das energias renováveis, é a sólida participação do álcool de cana-de-açúcar no mercado consumidor de combustíveis. Nessa mesma corrente de substituição dos combustíveis de origem fóssil por combustíveis de origem vegetal, está a implantação de unidades industriais produtoras de biodiesel no país.

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 do desenvolvimento 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.

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). Com o aumento no preço 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 e gorduras vegetais ou animais e óleos descartados pelo setor alimentício (frituras), tem se tornado uma excelente alternativa para substituição desses combustíveis fósseis na matriz energética mundial. Além disso, o biodiesel oriundo de fontes vegetais naturalmente fixa 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.

A possibilidade do uso de biodiesel, como um substituinte ou aditivo ao diesel mineral, tem motivado pesquisas de desenvolvimento e implantação de diferentes processos produtivos no âmbito nacional. O biodiesel como combustível alternativo apresenta algumas vantagens em relação ao diesel mineral, dentre as quais se destaca a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e de baixa toxicidade, além de possuir alto número de cetano e um perfil de emissão favorável quando comparado ao diesel de petróleo (Meher, 2006; Oliveira e Costa, 2002; Hanna e Ma, 1999).

O biodiesel é uma mistura de ésteres provenientes de diferentes rotas tecnológicas, que variam dependendo da qualidade da matéria-prima e da escolha do produtor. A tecnologia mais utilizada é a transesterificação de óleos ou gorduras, que pode ser catalisada por álcalis (NaOH ou KOH), por ácidos como H_2SO_4 ou por enzimas. Nesta reação, uma molécula de triacilglicerídeo reage com três moléculas de álcool para produzir três moléculas de monoésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol como coproduto (Figura 4.1). A produção de biodiesel via catálise alcalina tem sido amplamente estudada e, até o momento, é a rota que apresenta maiores rendimentos em termos de conversão de óleos vegetais (Hanna e Ma, 1999).



Figura 4.1. Reação de transesterificação.

Fonte: Os autores (2015).

A natureza e as quantidades de matérias-primas usadas na transesterificação afetam consideravelmente a separação das fases que são formadas após a reação. Dependendo das condições usadas, parte dos reagentes pode ser transformada em produtos, podendo também estar presentes algumas impurezas, como traços de catalisador, glicerina, etanol, água e óleo não convertido (Italo, 2011). De acordo com o grau de solubilidade desses compostos, pode-se ter como efeito que quantidades consideráveis de monoésteres (biodiesel) fiquem na fase rica em glicerina e que a fase rica em ésteres contenha uma grande quantidade de impurezas.

Vários trabalhos têm sido conduzidos, tendo como foco uma variedade de óleos e processos, mas para o entendimento destes torna-se necessário caracterizar o produto obtido e reconhecer as diferenças presentes nas matérias-primas capazes de alterar positivamente o resultado final. Além disso, torna-se necessário entender os equilíbrios de fases formados com as misturas, para poder proceder à purificação do biodiesel e propor otimizações no processo. O estudo do equilíbrio entre as fases proporciona informação essencial para o projeto de sistemas com biodiesel e a otimização dos processos de separação. Dados sobre o comportamento de fases são escassos na literatura atualmente, aspecto que pode comprometer a realização de simulações computacionais.

Em relação às matérias-primas para produzir biodiesel, o óleo de soja tem surgido como alternativa interessante, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais e apresenta expectativas favoráveis de aumento de capacidade produtiva. No entanto, apesar dos inúmeros estudos dirigidos à produção de biodiesel de soja, algumas questões relacionadas ao processo merecem atenção, principalmente em relação à etapa de separação e purificação do biodiesel, bem como a recuperação de alguns subprodutos. Invariavelmente, o estudo do comportamento de fases dos sistemas a serem tratados na produção do biodiesel é uma etapa fundamental dos projetos focados em simular e otimizar tal processo.

Neste sentido, o estudo do comportamento de fases de equilíbrio líquido – líquido (ELL) do sistema reacional de biodiesel metílico de soja e girassol, em diferentes temperaturas é apresentado a seguir.

4.2 EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS TERNÁRIOS ÉSTER, GLICEROL E ÁLCOOL

Os estudos do equilíbrio de fases de sistemas ternários, compostos por ésteres de ácidos graxos, glicerol e álcoois, são fundamentais para viabilizar a simulação e otimização de reatores e de linhas de purificação em plantas de produção de biodiesel (Andreatta et al., 2008).

Durante a produção do biodiesel pelo processo convencional à pressão atmosférica, os dois componentes iniciais álcool/triacilglicerídeo reagem, dando origem a um sistema bifásico parcialmente miscível, constituído por álcool, glicerol e ésteres de ácidos graxos. A fase inferior é rica em glicerol e a fase superior rica em ésteres de ácidos graxos. Resíduos de catalisadores, água e sabões, podem estar presentes na mistura reacional, dependendo das condições reacionais e das matérias-primas empregadas nesses processos (Andreatta et al., 2008).

A formação de mono-, di-, triacilglicerídeos e sabões durante o processo de produção do biodiesel favorecem a formação de emulsões estáveis, podendo caracterizar um sistema pseudo-homogêneo (Stamenkovic et al., 2008).

A modelagem termodinâmica destes sistemas vem sendo realizada por meio de modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade como os modelos UNIQUAC, UNIFAC-Dortmund e NRTL (Andreatta et al., 2008).

Devido à presença de ligações de hidrogênio, dois modelos associativos se aplicam a dados experimentais obtidos para esses sistemas: a equação de estado com contribuição de grupos (GCA-EOS) e o UNIFAC modelo de atividade com associação (A-UNIFAC) (Andreatta et al., 2008). Desta forma, questões relacionadas às propriedades de solubilidade dos componentes do biodiesel constituem-se um importante problema a ser solucionado (ibidem).

4.2.1 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS DO EQUILÍBRIO DE FASES

4.2.1.1 Fundamentação do equilíbrio de fases

O estado de equilíbrio pode ser definido como o estado em que os potenciais capazes de produzir algum fluxo são nulos. Nos processos industriais, três são os potenciais possíveis de provocarem algum tipo de fluxo:

- Potencial térmico: surge devido à diferença de temperatura (T) e é responsável pelo fluxo de calor;
- Potencial mecânico: surge devido à diferença de pressão (P) e é responsável pelos processos de compressão e expansão;
- Potencial químico (μ): responsável pelo trabalho exigido no transporte de massa.

Sendo (T e P) propriedades mensuráveis, os equilíbrios térmico e mecânico podem ser observados quando a pressão e a temperatura das fases forem iguais.

Assim:

$$(1) T(\alpha) = T(\beta) \dots = T(\pi)$$

$$(2) P(\alpha) = P(\beta) \dots = P(\pi)$$

Onde: α , β e π representam fases de sistemas multicomponentes.

Entretanto, para garantir o equilíbrio termodinâmico de um sistema é necessário também que o equilíbrio químico seja atingido, ou seja, os potenciais químicos de cada um dos componentes do sistema devem ser iguais, independente da fase em que se encontre (Smith et al., 2005).

$$(3) \mu(\alpha) = \mu(\beta) \dots = \mu(\pi)$$

Por não ser possível a averiguação do equilíbrio químico de um sistema, por ser uma propriedade não mensurável, a termodinâmica tem como desafio estabelecer relações que permitam determinar o potencial químico de uma substância em funções de propriedade possíveis de ser medidas como pressão, temperatura, volume, capacidade calorífica, etc. Partindo da equação fundamental da termodinâmica, em termos de energia livre de Gibbs, tem-se que em sistemas abertos a temperatura e pressão constantes, o potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar (Prausnitz, 1999).

$$(4) \quad dG = -SdT + VdP + \sum u_i dn_i, i = \quad (5) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

A fugacidade (f) é dada como função auxiliar da energia livre de Gibbs, em termos de potencial químico, representada pela equação 6:

$$(6) \quad dG = RTd(\ln f_i)$$

Onde:

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

f_i = fugacidade do componente i .

Desta forma chega-se ao critério de equilíbrio químico para sistemas fechados, baseando-se na isofugacidade de cada componente:

$$(7) \quad f_i^\alpha = f_i^\beta \dots = f_i^\pi$$

Devido à fugacidade ser uma propriedade abstrata na grande maioria dos casos, duas funções auxiliares surgem para relacioná-la às propriedades mensuráveis (P , V e T). O coeficiente de atividade (γ) e o coeficiente de fugacidade (ϕ) são definidos pelas equações (8) e (9), respectivamente:

$$(8) \hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (9) \gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{y_i f_i^0}$$

Nas quais:

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

f_i^v, f_i^L = coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente;

f_i^0 = fugacidade do componente i puro no estado de referência;

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida;

P = pressão do sistema.

O coeficiente de fugacidade (ϕ_i) representa o distanciamento da idealidade do componente na mistura em relação a um gás ideal, enquanto o coeficiente de atividade (γ) a não idealidade em relação a uma solução ideal. Ambos são relacionados com a equação da energia livre de Gibbs por meio das equações 10 e 11:

$$(10) \bar{G}_i^R = \ln \hat{\phi}_i = RT \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (11) \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

Sabendo que \bar{G}_i^R é a energia livre de Gibbs parcial molar residual, definida como a diferença entre \bar{G}_i e \bar{G}_i^{gi} (\bar{G}_i do gás ideal), $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ é o volume parcial molar do componente i e \bar{G}^E que é a energia de Gibbs de excesso parcial molar, a qual pode ser definida como a diferença entre

energia livre de Gibbs do componente i na solução real (\bar{G}_i) e a energia livre de Gibbs na solução ideal \bar{G}_i^{ideal} , assim temos:

$$(12) \bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ideal}$$

$$(13) \bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi}$$

4.2.1.2 Equilíbrio Líquido – Líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado de equilíbrio Líquido – Líquido (ELL) (Smith, 2000).

4.2.1.3 Diagramas de fases ternários

De acordo com a regra das fases de Gibbs, $F = 2 - \pi + N$, onde π e N representam o número de fases e de espécies químicas no sistema, respectivamente. O número de graus de liberdade F em um sistema ternário ($N = 3$) é $5 - \pi$ e para o caso onde a temperatura e pressão são fixas é $3 - \pi$. Porém, há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas e no caso de:

- Uma fase ($F = 2$) há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero.
- Duas fases ($F = 1$), é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição da fase conjugada.

● Três fases ($F = 0$), a composição de três fases coexistentes e fixas, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

A curva de equilíbrio de um sistema ternário separa a região de duas fases da região homogênea e é denominada curva binodal, podendo ser representada a temperatura e pressão constante através de um diagrama triangular. Quando o sistema é binário se faz uso de um diagrama em coordenadas cartesianas.

Esses triângulos são construídos utilizando um triângulo equilátero e aproveitando suas propriedades, pois atribuindo um ponto qualquer em um triângulo equilátero, a soma das distâncias deste ponto a seus lados é constante e igual a um dos lados. A Figura 4.2 ilustra como é realizada a leitura destes tipos de diagramas.

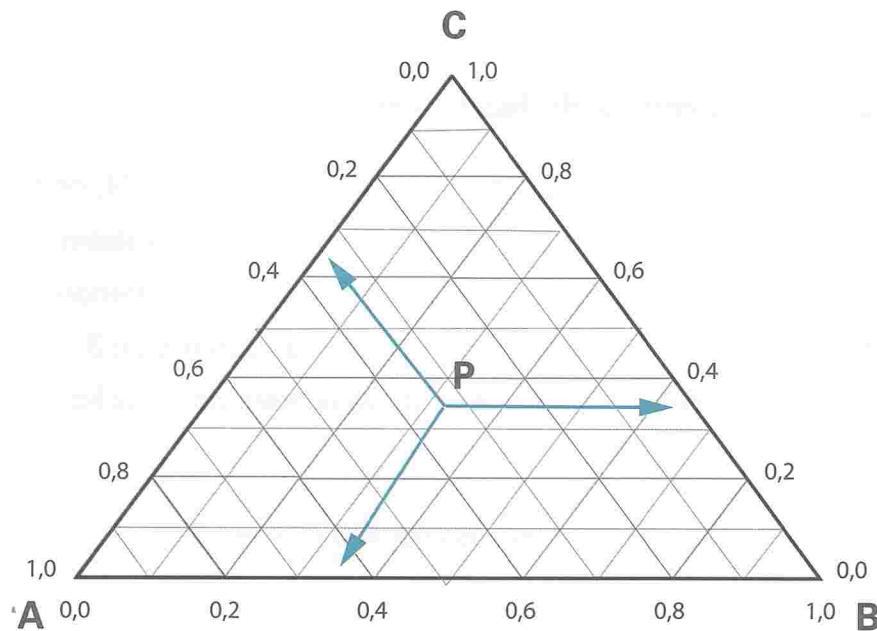


Figura 4.2. Leitura do diagrama ternário. / Fonte: Os autores (2015).

As distâncias, como representada na Figura 4.2, do ponto P aos lados do triângulo correspondem às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. De acordo com Treybal (1982), há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3 são:

- Tipo 0 % - nenhum par imiscível, diagrama em forma de ilha;
- Tipo 1 % - formação de um par parcialmente miscível;
- Tipo 2 % - formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- Tipo 3% - formação de três pares parcialmente miscíveis.

O Tipo 1, ilustrado na Figura 4.3, é a combinação mais frequente e neste sistema, os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A curva DNPLE é a curva binodal de solubilidade que indica a mudança na solubilidade das fases ricas em A e B ao adicionar C; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases, sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*.

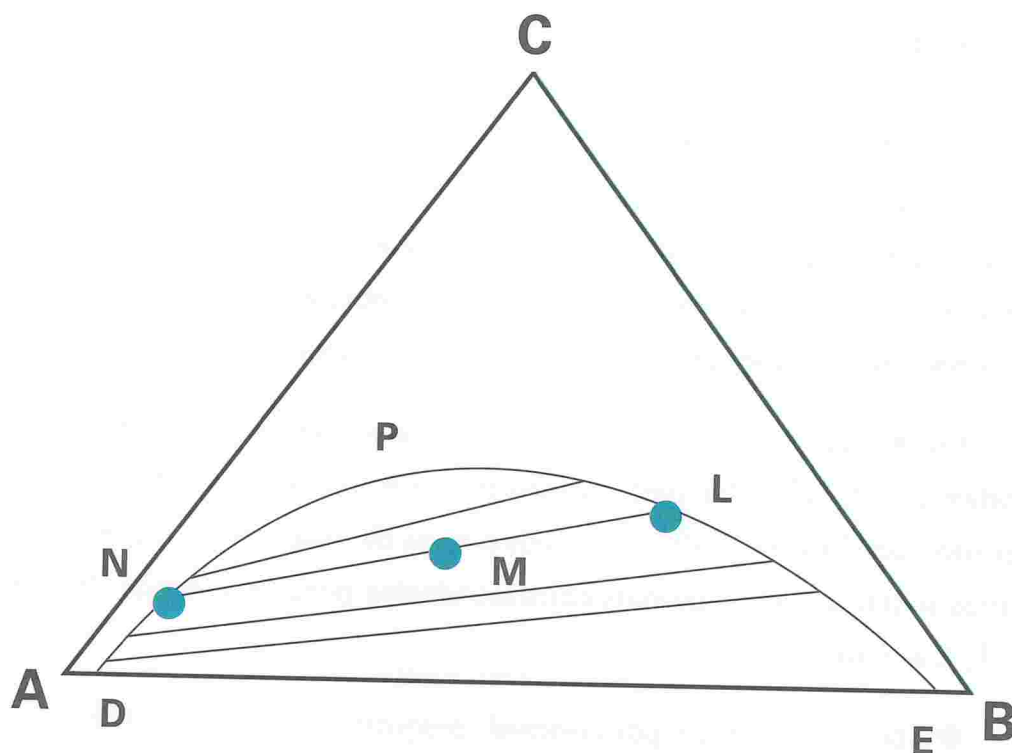
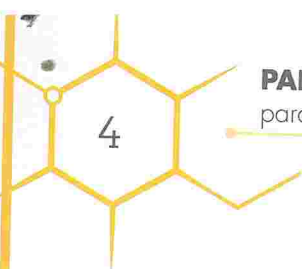


Figura 4.3. Equilíbrio Líquido - Líquido ternário do tipo 1.
Fonte: Os autores (2015).

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas na Figura 4.3, pela linha LMN; elas não são paralelas, mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto, se formam duas fases líquidas de mesma composição e massa específica.

4.2.1.4 Efeitos da temperatura e da pressão

A temperatura é uma variável de relevante influência sobre o ELL. A solubilidade entre os componentes do sistema geralmente aumenta com a temperatura, de tal forma que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, inclusive, promovendo o desaparecimento do sistema bifásico, tornando os componentes totalmente miscíveis entre si. Na Figura 4.4, pode-se observar um sistema com um par parcialmente miscível que é submetido a um aumento da temperatura.

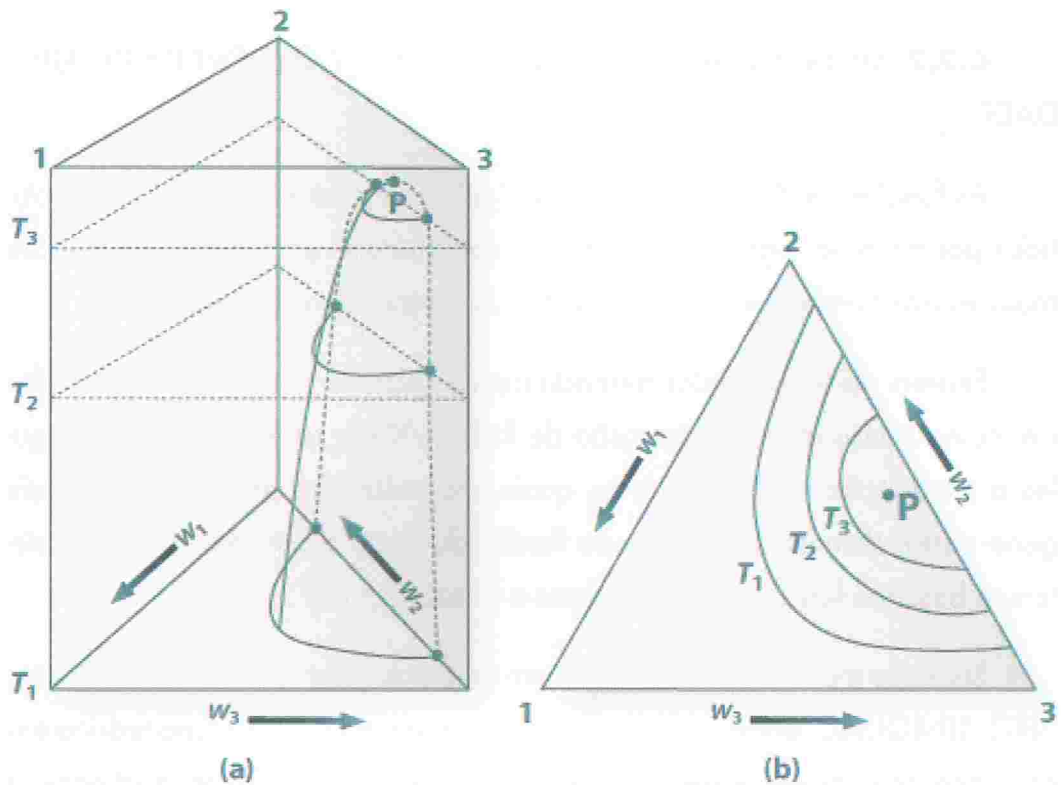


Figura 4.4. Diagrama ternário (T, w_i), esquemático, em que os pares (de líquidos) 1-2 e 1-3 são parcialmente imiscíveis até temperaturas ligeiramente abaixo de T' . Acima da temperatura T' e até T'' a situação de imiscibilidade parcial só se observa para o par 1-2.

Fonte: Lobo, L. Q.; Ferreira, A. G. M. Termodinâmica e Propriedades Termofísicas, Volume I, Termodinâmica das Fases; Imprensa da Universidade de Coimbra: Coimbra, 2006.

Exceto a pressões muito elevadas, o efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido é tão pequeno que geralmente pode ser ignorado. Portanto, todos os diagramas mostrados devem ser considerados como se fossem construídos a pressões o suficientemente altas como para manter um sistema completamente condensado, isto é, acima das pressões de vapor das soluções. No entanto, se a pressão for reduzida o suficiente para que se torne menor do que a pressão de vapor das soluções, uma fase vapor é formada e o equilíbrio líquido se interrompe.

4.2.2 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA COEFICIENTE DE ATIVIDADE

As funções de G^E são expansões algébricas e seus parâmetros são obtidos por meio de regressão de dados experimentais em função das frações molares dos componentes do sistema e da temperatura da solução.

Existem vários modelos termodinâmicos para o coeficiente de atividade, como a equação de expansão de Ridlich/Kister, a equação de Margules e a equação de Van Laar, as quais são utilizadas no tratamento mais generalista, demonstrando grande flexibilidade no ajuste dos dados de sistemas binários líquido-vapor (Abrams e Prausnitz, 1975).

Sistemas mais complexos requerem modelos como o modelo de Wilson, NRTL, UNIQUAC, entre outros, os quais possuem fundamentação teórica em considerações moleculares. O desenvolvimento teórico da termodinâmica molecular desses modelos é baseado na teoria da composição local que tem o seu fundamento baseado no conceito de que, dentro de uma solução líquida, composições locais, diferentes das composições globais da mistura, são supostamente responsáveis pela orientação molecular de curto alcance

e não aleatória que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (Smith et al., 2000).

A partir da equação de Wilson (1964), a qual se baseia na não randomicidade das misturas, diversas equações foram propostas como a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (Universal Quase Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). Estas equações representam muito bem as propriedades de misturas fortemente não ideais, o que não é observado nas equações clássicas, as quais apresentam dependência com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multi-componentes, utilizando apenas componentes de interação binários (Smith et al., 2000).

O modelo UNIQUAC e NRTL diferentemente do modelo de Wilson, representa tanto o equilíbrio líquido-vapor (ELV), quanto o equilíbrio líquido-líquido (ELL). A incapacidade em prever a miscibilidade parcial dos componentes é uma limitação do modelo Wilson.

4.2.2.1 UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que constitui uma extensão da teoria Quasi-Química de Guggenheim (1952) para moléculas não aleatoriamente distribuídas em mistura, contendo componentes de diferente tamanho. Esta extensão foi chamada de teoria Quasi-Química Universal, ou pela expressão equivalente em inglês UNIQUAC.

A equação UNIQUAC para G^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve uma contribuição puramente entrópica e uma parte residual, em que está presente a influência das forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura.

$$(14) \quad G_i^E = G_{combinatorial}^E + G_{residual}^E$$

A parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e forma das moléculas, e para seu cálculo são necessários apenas dados dos componentes puros (Abrams e Prausnitz, 1975).

O modelo de Wilson considera um sistema em que todas as moléculas são esféricas e de mesmo tamanho. O modelo NRTL considera a distribuição não aleatória das moléculas por causa da interação energética entre as mesmas. O modelo UNIQUAC se mostra melhor na representação de sistemas polares por considerar as formas diferentes entre as moléculas e a distribuição não aleatória das moléculas (Abrams e Prausnitz, 1975). A parte residual depende das forças intermoleculares e nela aparecem os parâmetros ajustáveis. Para misturas multicomponentes, o termo combinatorial é dado pela equação 15.

$$(15) \quad \frac{G_C^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$$

Onde: (z) é o número de coordenações (fixado em 10) e (ϕ) é a fração de segmento médio, definida pela equação 16.

$$(16) \quad \phi \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j}$$

E (θ) é a fração de área média definida pela equação 17.

$$(17) \quad \theta \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j}$$

O termo residual é dado pela equação 18 e τ_{ji} pela equação 19.

$$(18) \quad \frac{G_R^E}{RT} = - \sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right)$$

$$(19) \quad \tau_{ji} = \exp \left\{ \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right\}$$

As equações estão baseadas em parâmetros estruturais dos componentes puros, sendo (r_i) componentes de volume e (q_i) parâmetros de área do componente puro.

Para a expressão de G^E combinatorial há duas variáveis de composição, $(\theta = f(q_i))$ e $(\phi = f(r_i))$, e nenhum parâmetro a ser ajustado. Na expressão residual, existe uma variável de composição $(\phi = f(q_i))$ e dois parâmetros binários a serem ajustados $(\tau_{ji}$ e $\tau_{ij})$, e estes estão relacionados à energia de interação entre as moléculas i e j .

Assim, em termos do coeficiente de atividade, definimos a equação do modelo UNIQUAC pelas expressões 20, 21 e 22.

$$(20) \quad \ln \gamma = \ln \gamma_{\text{combinatorial}} + \ln \gamma_{\text{residual}}$$

De forma que:

$$(21) \quad \ln \gamma_{\text{combinatorial}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{\phi_i} \sum_j x_j l_j$$

$$(22) \quad \ln \gamma_{\text{residual}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \gamma_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \gamma_{ij}}{\sum_k \theta_k \gamma_{kj}} \right]$$



Sendo R a constante dos gases e definindo que $b_{ij} = (u_{ij} - u_{ij})/R$ e $b_{ij} = (u_{ij} - u_{ij}) / R$, podem-se representar os parâmetros $(\tau_{ij}$ e $\tau_{ij})$ em função de $(b_{ij}$ e $b_{ij})$, tendo no modelo dois parâmetros ajustáveis.

4.2.2.2 NRTL

O desenvolvimento do modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquid Model) foi baseado no conceito de composição local. Uma das vantagens desse modelo é a aplicabilidade tanto ao equilíbrio líquido-vapor quanto ao líquido-líquido.

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, o modelo NRTL não oferece muitas vantagens sobre outros modelos termodinâmicos, mas para sistemas fortemente não ideais, pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os 3 parâmetros do modelo. O modelo NRTL pode facilmente ser estendido para misturas multicomponentes.

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade, quando se emprega a composição expressa em fração mássica, assume a forma expressa em 23.

$$(23) \ln \gamma = \frac{\sum_j^c \tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \tau_{kj} G_{kj} w_k}{\sum_k^c \frac{G_{hj} w_k}{M_k}} \right) \right]$$

Sendo que:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij});$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} / T;$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}.$$

Onde: (C) é o número de componentes; (τ_{ij} e G_{ij}) são parâmetros do modelo; (γ_i , w_i e M_i) correspondem ao coeficiente de atividade, fração mássica e o peso molecular do componente i ; (A_{ij} , A_{ji}) parâmetros de interação e (α_{ij}) fator de não aleatoriedade. Todos são parâmetros ajustáveis do modelo termodinâmico.

4.2.2.3 UNIFAC

O método de contribuição de grupo UNIFAC é amplamente aplicado à predição do coeficiente de atividade em fase líquida de misturas não eletrolíticas e não poliméricas a baixa e moderadas pressões, e a temperaturas entre 275 e 425 K.

Os parâmetros necessários para o uso do UNIFAC são os parâmetros relacionados ao volume (R_k) e à área superficial (Q_k), e os parâmetros de interação entre grupos (a_{mn} e a_{nm}). A cada ano, surgem diversos trabalhos científicos apresentando tabelas com valores de parâmetros de interação entre grupos revisados e atualizados (Gitirana, 2007).

No modelo UNIFAC, assim como no UNIQUAC, a função de Gibbs em excesso é calculada como a soma dos termos combinatorial e residual (equação 24).

$$(24) \quad G_i^E = G_C^E + G_R^E$$

Onde: (G^E) é a função de Gibbs em excesso e (G_C^E e G_R^E) são as funções de Gibbs em excesso combinatorial e residual, respectivamente. A expressão combinatorial pode ser obtida da mecânica estatística. A expressão combinatorial de Flory-Huggins pode ser descrita pela equação 25.

$$(25) \quad \ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i}$$

Onde: γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na mistura; (x_i) é a fração molar do componente i e (ϕ_i) é a fração de volume do componente mistura.

A contribuição residual é dada pelo termo expresso em 26.

$$(26) \quad \frac{G_R^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_{ii}}{\theta_i} \right)$$

Onde: (θ_{ii}) é a fração de área superficial local.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 MATERIAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os reagentes usados foram todos de grau analítico. Quando necessário, os reagentes foram secos, utilizando sulfato de sódio anidro para remoção de traços de água. Os padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e de triacilgliceróis usados foram da marca Sigma (USA).

As matérias-primas utilizadas foram:

- Óleo de soja comercial refinado (Liza);
- Óleo de girassol comercial refinado (Liza);

- Óleo de mamona comercial (Aboissa);
- Óleo de pinhão manso comercial (Aboissa);
- Glicerol P.A. (Sigma-Aldrich);
- Metanol anidro 99,8% (Sigma-Aldrich);
- Etanol anidro 99,5% (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de potássio 85% (P.A ACS).

Catalisadores:

- Solução de metóxido de potássio (CH_3OK)
- Nióbio fosfatado ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$)

4.3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A solução de metóxido de potássio (CH_3OK) foi preparada dissolvendo 15,027g de KOH (Hidróxido de potássio) em 350 mL de CH_3OH (Metanol) a uma temperatura de 45 °C e agitação constante até dissolução completa do KOH e formação do metóxido, segundo equação 27.



O volume de metanol e a massa de KOH empregados na reação de transesterificação têm por finalidade alcançar um melhor rendimento da produção do monoéster. E, segundo testes prévios, o melhor rendimento ocorreu com 1,5 g de KOH e 35% de metanol em relação a 100 mL de óleo.

O catalisador nióbio fosfatado (H_3PO_4/Nb_2O_5) foi preparado a partir da metodologia de impregnação úmida do ácido nióbico (HY-340), cedido pela CBMM, com uma solução aquosa 1 mol L⁻¹ de ácido fosfórico (85% Vetec). Preparou-se uma suspensão, na qual se adicionou 15 mL de solução aquosa 1 mol L⁻¹ de ácido fosfórico (H_3PO_4) para cada grama de ácido nióbico (óxido de nióbio na forma $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$). Essa suspensão permaneceu sob agitação por 48 h e, em seguida, foi centrifugada e seca numa estufa a 100 °C por aproximadamente 12h. Logo após, foi calcinado por 3h a uma temperatura de 300 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO E DO BIODIESEL

Os óleos refinados foram caracterizados através das seguintes análises físico-químicas:

- Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)
- Ácidos graxos livres (%)
- Teor de água (ppm)
- Índice de saponificação (mg KOH/g)
- Índice de iodo (g de I₂/100 g)
- Índice de peróxido (meq/Kg)
- Medida da estabilidade à oxidação (h)
- Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)
- Massa específica relativa à 25°C (Kg/m³)

- Ponto de fusão (°C)
- Determinação de cinzas (%)

As amostras de biodiesel foram caracterizadas, conforme as normas especificadas na Resolução ANP N° 14, de 11 de maio de 2012-DOU 18.5.2012.

4.3.4 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS (%) POR CROMATOGRAFIAGASOSA

A técnica mais utilizada para análise do perfil em ácidos graxos dos lipídeos é a cromatografia gasosa (CG). Para isso, os ácidos graxos são convertidos em substâncias com maior volatilidade, a fim de reduzir a adsorção de solutos no suporte e superfície da coluna e melhorar a separação dos compostos. Ésteres metílicos são os derivados preferenciais utilizados nas análises por cromatografia gasosa. O método selecionado para preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos dos óleos de soja e girassol foi o método proposto por Hartman e Lago (1973).

A identificação dos perfis dos ésteres de ácidos graxos foi realizada no cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2010, acoplado a um detector de ionização em chama (DIC), injetor do tipo split/splitless (injeção com ou sem divisão de fluxo) e uma coluna capilar DB-23 (composição polar: 50% cianopropilmetilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm , marca Agilent.

As injeções foram realizadas em duplicata. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 37

padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma (C4:0-C24:0). A composição foi determinada através do percentual das áreas relativas de cada pico característico de éster de ácido graxo com a área total de picos do cromatograma (método de normalização).

Uma vez que os componentes injetados no cromatógrafo a gás são ésteres, mas o interesse é o quantificar os ácidos graxos e não os ésteres, há necessidade de se utilizar um fator de conversão para corrigir a resposta diferencial do detector entre um éster e o seu ácido graxo correspondente. Este fator é denominado de fator de conversão FCEA (fator de conversão de éster para ácido). O FCEA é determinado dividindo-se a massa molar do éster pela massa molar do ácido graxo correspondente, conforme mostra a Equação 28:

$$(28) \quad FCEA = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\ graxo}}$$

Portanto, na expressão em ácidos graxos, deve-se utilizar o FCEA, conforme a equação 29 abaixo, que converte o teor de ésteres em teor de ácidos graxos:

$$(29) \quad \%_{ácidos\ graxos} = \sum \frac{\%_{éster}}{FCEA}$$

4.3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a produção de biodiesel, via catálise homogênea básica, foi utilizado um sistema reacional constituído por um balão de vidro de 500 mL, com 3 saídas. Na saída central, foi conectado o agitador mecânico. Em uma das saídas laterais, acoplou-se um condensador, utilizado para promover refluxo, evitando perdas de álcool. Na outra saída lateral, foi co-

nectado um termômetro de mercúrio, para medida da temperatura, que foi mantida constante ao longo das reações. O aquecimento foi promovido por um banho de água, no qual o balão foi parcialmente imerso. Uma representação deste sistema está na Figura 4.5.

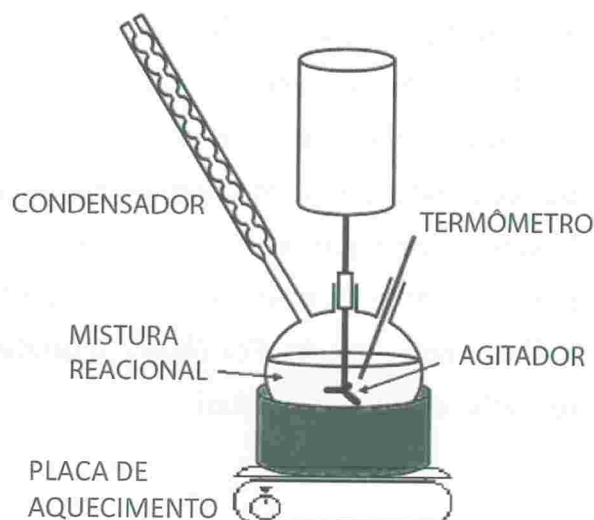


Figura 4.5. Sistema reacional utilizado nas reações de transesterificação.

Fonte: Os autores (2015).

Óleo de Soja e Óleo de Girassol:

Em um balão de fundo chato de 1000 mL, foi adicionado 350 mL do óleo vegetal a ser transformado em biodiesel e aquecido em banho-maria, sob agitação, até atingir 45 °C. Em seguida, foi adicionado 175 mL da solução de metóxido de potássio ao óleo vegetal em questão e deixado por 60 min a temperatura constante de 45 °C, sob agitação em uma chapa de aquecimento.

Após aquecimento na chapa por 60 min a 45 °C, a mistura feita na reação de transesterificação foi transferida para um funil de separação para permitir a decantação e a separação das fases: superior, contendo o biodiesel, e a inferior, composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool.

Óleo de mamona:

Os ésteres foram produzidos por transesterificação alcalina de 100 g de óleo de mamona ($MM = 927,76 \text{ g/mol}$) e álcool, empregando hidróxido

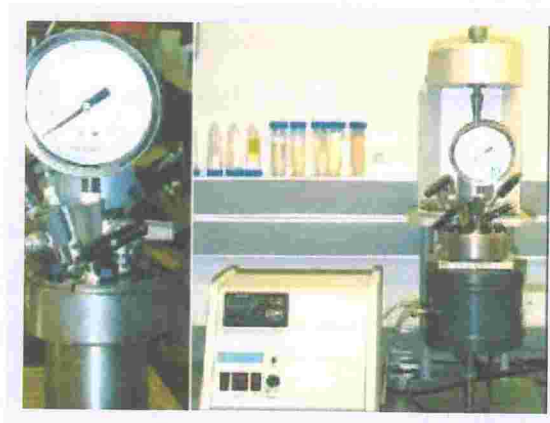
de potássio (KOH) e excesso de álcool. As condições de operação foram: relação molar álcool/óleo de 4/1, com 0,5 % de hidróxido de potássio em relação à massa de óleo sob agitação durante uma hora a temperatura de 45 °C. Após a reação, adicionou-se água ao sistema para promover a formação de duas fases líquidas. A fase rica em glicerina foi separada por decantação e a fase rica em biodiesel foi submetida a duas etapas de lavagem com água destilada; na primeira etapa, lavou-se com uma solução aquosa quente de ácido fosfórico (0,08 %) para remoção de catalisador e o álcool não reagido. Por último, o biodiesel foi aquecido até 110 °C para remoção do álcool residual.

4.3.6 REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO

As reações de hidroesterificação foram realizadas em um reator batelada, do tipo autoclave marca Parr® Instruments Inc., modelo 4836, em aço inoxidável, de volume útil de 450 mL e pressão máxima de trabalho de 3.000 psi. Esse reator possui tubo para a retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento (Figura 4.6).

Figura 4.6. Sistema reacional utilizado nas reações de hidroesterificação do óleo de pinhão manso.

Fonte: Os autores (2015).



Devido à acidez do óleo de pinhão manso ser superior a 1,5 mg KOH/g, foi utilizado o processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) para a produção dos ésteres metílicos.

4.3.7 REAÇÃO DE HIDRÓLISE – GERAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Para a produção dos ácidos graxos (reações de hidrólise), foi utilizado 100g de óleo de pinhão-manso. Os reagentes, óleo de pinhão manso ($MM = 869,93 \text{ g/mol}$) e água destilada como agente hidrolisante, foram adicionados ao copo do reator juntamente com o catalisador heterogêneo ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$). As condições operacionais foram: razão molar óleo: água de (1:9), 24 % de catalisador calculado em relação à massa de óleo, temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de reação de 120 min e agitação de 500 rpm. Ao término da reação, as amostras foram filtradas sob a utilização de vácuo. O filtrado foi transferido para um funil de separação e lavado duas vezes com 80 mL de água destilada morna. Logo após, foi promovida uma forte agitação para maior interação das fases. Depois da agitação, a mistura foi mantida em repouso por 1h para a completa separação dos ácidos graxos (fase apolar) da fase aquosa (rica em glicerol). As amostras foram lentamente aquecidas por cerca de 3h a uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma chapa aquecedora, de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resíduo de água. A acidez das amostras obtidas, ao final do processo, foi determinada por titulação ácido-base.

Os ácidos graxos foram purificados através de uma operação de filtração em sulfato de sódio anidro, com o intuito de eliminar traços de água e posteriormente, foram submetidos a uma destilação a vácuo, para promover não só a remoção dos glicerídeos não reagidos, mas também as impurezas presentes no óleo de pinhão manso, tais como: fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, característica comum para todos os óleos vegetais. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos glicerídeos a baixa pressão e alta temperatura. Em todos os ensaios de destilação a vácuo, foi utilizada alta temperatura ($200 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixa pressão ($5-8 \text{ mmHg}$).

Ao início de cada teste, os ácidos graxos eram pesados e aquecidos em estufa a 70 °C até garantir uma homogeneização completa. Ao final, foi determinado o rendimento da purificação.

4.3.8 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO – GERAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS

Nas reações de esterificação, os reagentes, ácidos graxos de pinhão manso (MM= 277,8 g/mol) e álcool, foram adicionados ao copo do reator juntamente com o catalisador heterogêneo (H_3PO_4/Nb_2O_5), previamente calcinado a 300 °C por 3h. As condições operacionais foram: razão molar ácidos graxos: álcool de (1:3,5), 17 % de catalisador calculado em relação à massa de ácidos graxos, temperatura de 200 °C, tempo de reação de 90 min e agitação de 400 rpm.

Ao término da reação, as amostras foram filtradas, sob a utilização de vácuo, e o filtrado transferido para um funil de separação. Embora na reação de esterificação não haja formação de glicerol, o produto foi lavado duas vezes com 25 mL de água destilada morna. Logo após, foi promovida uma forte agitação para maior interação das partes. Depois da agitação, a mistura foi mantida em repouso por 30 min, a fim de promover a completa separação dos ésteres da fase aquosa. As amostras foram lentamente aquecidas por cerca de 1h a uma temperatura de 110 °C em uma chapa aquecedora, de forma a eliminar por meio de evaporação qualquer resquício de água.

4.3.9 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS BINODAIS EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Para determinar as curvas de solubilidade (binodal), utilizou-se o método da titulação, que consiste na observação visual da mudança de duas para uma fase em equilíbrio no sistema. No momento em que esta mudança ocorre, pode-se dizer que a composição da mistura coincide com um ponto da curva de equilíbrio. Como o volume de cada componente acrescentado ao sistema foi previamente determinado, ao final de cada experimento foi possível calcular a composição em fração molar ou mássica da mistura.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.4.1.1 Composição Química

A composição dos óleos foi determinada pelo percentual de ésteres obtidos na metanólise dos óleos em meio ácido, utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Na Tabela 4.1, é possível identificar os ácidos graxos constituintes da amostra. Esses componentes foram comparados com uma mistura dos 37 padrões de ésteres metílicos da Sigma.

Segundo os resultados, nos óleos de soja e girassol, observa-se predominância do ácido graxo poli-insaturado Ácido Linoléico (C18:2) e do mono-insaturado Ácido Oléico (C18:1). Uma vez que a estabilidade oxidativa é menor quando existe uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados (AGI), isso indica que o biodiesel de soja e girassol não terá boa estabilidade a oxidação. Além disso, o tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas outras proprieda-

des do biodiesel. Como exemplo, o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição dos valores do calor de combustão (medida do conteúdo energético), do número de cetano e dos pontos de fusão e ebulição. Entretanto, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível.

Componente	Nº de átomos de carbono: Nº de insaturações	Composição soja (% área normalizada)	Composição girassol (% área normalizada)
Ácido Mirístico	C14:0		0,08
Ácido Palmítico	C16:0	11,42	8,36
Ácido Palmitoléico	C16:1		0,09
Ácido Esteárico	C18:0	3,26	5,03
Ácido Oléico	C18:1	22,18	27,65
Ácido Linoléico	C18:2	56,24	56,30
Ácido Linolênico	C18:3	6,90	2,06
Ácido Araquídico	C20:0		0,43

Tabela 4.1. Composição em ácidos graxos dos óleos de Soja e Girassol.
Fonte: Os autores (2015).

Segundo os resultados da Tabela 4.2, a composição química em ácidos graxos do óleo de pinhão manso mostrou a prevalência dos radicais graxos de oléico, linoléico e palmítico. No caso do óleo de mamona, sua composição química mostrou a grande porcentagem do ácido ricinoléico, cerca de 90 %, conferindo a este óleo características atípicas como alta viscosidade em largas faixas de temperatura, estabilidade oxidativa, pouca solidificação em baixas temperaturas e total solubilidade em alcoóis de baixa massa molar.

ÁCIDOS GRAXOS	COMPOSIÇÃO	
	MAMONA (% área normalizada)	PINHÃO MANSO (% área normalizada)
Ácido Palmítico	1,0	17,01
Ácido Palmitoléico	-	0,29
Ácido Esteárico	1,0	7,5
Ácido Oléico	3,0	40,1
Ácido Ricinoleico	89,2	-
Ácido Linoléico	4,2	34,5
Ácido Linolénico	0,6	0,6
Ácido Dihidroxiesteárico	0,7	-
Ácido Eicosanóico	0,3	-

Tabela 4.2. Composição em ácidos graxos dos óleos de mamona e pinhão manso. / **Fonte:** Os autores (2015).

4.4.1.2 Caracterização físico-química

Apenas os ésteres metílicos foram caracterizados por completo e a mesma está apresentada a seguir. As propriedades físico-químicas dos óleos de soja e girassol são apresentados na Tabela 4.3. De acordo com os resultados de acidez e teor de água, conclui-se que poderá ser utilizada a tecnologia de transesterificação para produzir biodiesel a partir das matérias-primas selecionadas.

Parâmetro	Unidade	Método	Óleo de soja	Óleo de girassol
Índice de acidez ^a	mgKOH.g ⁻¹	AOCS Cd 3D-63	1,44	1,60
Ácido graxos livres ^a	%	AOCS Ca 5a-40	0,72	0,80
Índice de saponificação	mgKOH.g ⁻¹	ASTM D-94	213,14	206
Índice de lodo	gI ₂ .100g ⁻¹	EN ISO 14111	136,00	129,75
Índice de peróxido	meq/kg óleo	ISO 3960	2,11	9,43
Viscosidade a 40°C	mm ² /s ⁻¹	ASTM D-445	29,50	29,10
Medida da estabilidade à oxidação	h	EN 14112	1,50	2,00
Densidade a 25°C	Kg/m ³	ASTM D-1298	919,00	917,00
Teor de água	%	ASTM D-6304	0,09	0,08

^a - valores obtidos da média dos resultados das análises feitas em triplicatas

Tabela 4.3. Caracterizações físico-químicas dos óleos de soja e girassol. / **Fonte:** Os autores (2015).

O índice de iodo dos óleos caracterizados se corresponde com os dados da composição química de cada matéria-prima, devido à presença majoritária de cadeias carbônicas monoinsaturadas e poli-insaturadas (Tabela 4.1). O índice de saponificação encontrado foi alto, mostrando que ambos os óleos possuem alto teor em matéria saponificável. Observou-se também que, pelo resultado do índice de peróxidos, os óleos tem boa qualidade, visto que os valores considerados normais não devem ultrapassar 10 meq/kg óleo.

As propriedades físico-químicas dos óleos de mamona e pinhão manso são apresentados na Tabela 4.4. De acordo com os resultados de acidez e teor de água, conclui-se que poderão ser utilizadas as tecnologias de transesterificação e hidroesterificação para produzir biodiesel a partir das matérias-primas selecionadas, mamona e pinhão manso, respectivamente.

Parâmetro	Unidade	Óleo de MAMONA	Óleo de PINHÃO MANSO
Índice de acidez ^a	mgKOH/g	1,3	9,8
Ácido graxos livres ^a	%	0,72	0,96
Índice de saponificação	mgKOH/g	143	189,0
Insaponificáveis	%	-	1
Índice de lodo	gI ₂ /100g	92	97,0
Índice de peróxido	meq/1000g	0,10	10,0
Viscosidade a 40°C	mm ² /s ⁻¹	29,50	29,10
Índice de refração	-	1,4770	1,4680
Densidade a 20°C	Kg/m ³	960	914,9
Cor ASTM		2	1
Viscosidade a 40°C	mPa.s	285	31,5
Ponto de fluidez	°C	<-10	<-10
Teor de água	%	0,50	0,08
a - valores obtidos da média dos resultados das análises feitas em triplicatas			

Tabela 4.4. Caracterizações físico-químicas dos óleos de mamona e pinhão manso. / **Fonte:** Os autores (2015).

Na Tabela 4.4 pode-se observar que o índice de iodo dos óleos caracterizados está relacionado aos dados da composição química de cada matéria-prima, devido à presença majoritária de cadeias carbônicas monoinsaturadas e poliinsaturadas. O índice de saponificação encontrado foi alto, mostrando que ambos os óleos possuem alto teor em matéria saponificável. Observou-se também que, pelo resultado do índice de peróxidos, os óleos têm boa qualidade, visto que os valores considerados normais, não devem ultrapassar 10 meq/kg óleo.

O óleo de mamona contém entre 85 a 90 % de ácido ricinoléico do total de ácidos graxos, apresentando comportamento de um álcool devido à presença de um grupamento hidroxila (OH) no carbono 12 (Meneghetti et al., 2004), tornando a solubilidade desse óleo em álcoois de cadeia curta relativamente alta.

A viscosidade é um problema evidente do biodiesel de mamona, pois apresenta valores elevados quando comparado ao diesel. Todavia, o uso do biodiesel de mamona em misturas com o diesel mineral constitui um artifício para corrigir tal distorção. Além disso, estudos mostram que a lubrificidade do biodiesel de mamona é maior que a dos biodieseis produzidos a partir de outras matérias-primas (Parente, 2003).

Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, a degradação do óleo durante o armazenamento e o desempenho como combustível, irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima para ser adotada na produção comercial de biodiesel.

O óleo de pinhão-manso apresentou elevado teor de acidez, relacionado com o tempo de obtenção e processo utilizado para sua extração. A auto-oxidação do óleo de pinhão durante estocagem pode, contudo, ser acelerada por ação de calor, oxigênio ou traços de metais pesados de

seus cátions. Estes compostos estão comumente presentes nos materiais empregados na fabricação dos tanques de armazenagem, o que pode conduzir ao desenvolvimento de reações laterais, com a formação de aldeídos saturados. Devido à acidez do óleo de pinhão manso ser superior a 1,5 mgKOH/g, foi utilizado para a produção dos ésteres metílicos o processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação).

4.4.1.3 Caracterização do biodiesel

Os biodieseis de soja, girassol, mamona e pinhão-manso produzidos, segundo a metodologia descrita anteriormente, foram caracterizados conforme as normas especificadas na Resolução ANP N° 14, de 11 de maio de 2012-DOU 18.5.2012. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam parâmetros como teor de éster, conteúdo de metanol, viscosidade cinemática, acidez, teor de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol livre e total, que dependem da eficiência dos processos de transesterificação (conversão) ou hidroesterificação e da qualidade da etapa de purificação. Além desses, parâmetros, como a estabilidade à oxidação, índice de iodo e ponto de entupimento de filtro a frio, dependem da natureza do óleo.

Conforme pode-se observar, na Tabela 4.5, todas as propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos encontram-se dentro dos limites estabelecidos, com exceção da estabilidade à oxidação.

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes e com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica provenientes dos óleos. Nos biodieseis obtidos de soja e girassol não foi possível superar o limite mínimo de 6h, uma vez que os óleos utilizados tem 85,32 e 86,01%, respectivamente, de insaturados na composição.

A estabilidade à oxidação do biodiesel poderia ser aumentada pela adição de antioxidantes. A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada a diferentes fatores: composição química do antioxidante, tipo de biodiesel empregado e impurezas presentes. Ainda, misturas com óleos vegetais ricos em ácidos saturados poderiam promover uma maior estabilidade à oxidação. A estabilidade à oxidação é um dos grandes problemas que afetam o uso do biodiesel por causa de seu conteúdo de ésteres metílicos poli-insaturados (Knothe, 2006), formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

Característica	Unidade	RANP n° 14/2012	Biodiesel Metílico de soja
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	Límpido
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	866,75
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	5,93
Teor de água, máx.	mg/kg	350 mg/kg (01/01 até 31/12/2013) 200 mg/kg (A partir de 01/01/2014)	320
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	0,049
Índice de lodo	g/100g	Anotar	21,20
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,49
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	6	2,25
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	97,8
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,001
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,07
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	0,24
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,01
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,02
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,02
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (exceto para os estados de SP, MG, MS, GO/DF - MT - ES - RJ, PR - SC - RS)	14

Tabela 4.5. Caracterização dos biodieseis metílicos obtidos por meio da transesterificação dos óleos de soja e girassol. / **Fonte:** Os autores (2015).

Conforme pode ser observado na Tabela 4.6, após a conversão do óleo de mamona em biodiesel, houve uma redução da viscosidade devido à reação de transesterificação transformar os triacilglicerídeos em moléculas menores de monoésteres de ácidos graxos. A mistura do biodiesel de mamona ao biodiesel produzido a partir de outra oleaginosa pode manter a viscosidade final do combustível adequado ao motor.

De acordo com a literatura pesquisada, misturas com percentual de aditivção de até 40% de biodiesel de mamona mostraram-se dentro do limite estabelecido para o óleo diesel mineral (Maia et al., 2006).

Característica	Unidade	RANP n° 14/2012	Biodiesel Metílico Mamona	Biodiesel Metílico de Pinhão Manso
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	Límpido	Límpido
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	866,9	887,7
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	16,5	5,80
Teor de água, máx.	mg/kg	350 mg/kg (01/01 até 31/12/2013 200 mg/kg (A partir de 01/01/2014	310	255
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	0,029	0,034
Índice de lodo	g/100g	Anotar	84,5	89,4
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,48	0,42
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	6	2,34	4,77
Teor de éster, min.	% massa	96,5	97,5	98,2
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,001	0,003
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,07	0,06
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	0,24	0,22
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,01	0,01
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,02	0,01
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,02	0,005
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (exceto para os estados de SP, MG, MS, GO/DF - MT - ES - RJ, PR - SC - RS)	14	13

Tabela 4.6. Caracterização dos biodieseis metílicos obtidos dos óleos de mamona e pinhão manso. / **Fonte:** Os autores (2015).

4.4.1.4 Construção das curvas binodais em diferentes temperaturas

● Avaliação de equilíbrio termodinâmico Líquido-Líquido para o sistema ternário Biodiesel de soja + Glicerol + Álcool pelo modelo de energia livre de Gibbs UNIQUAC.

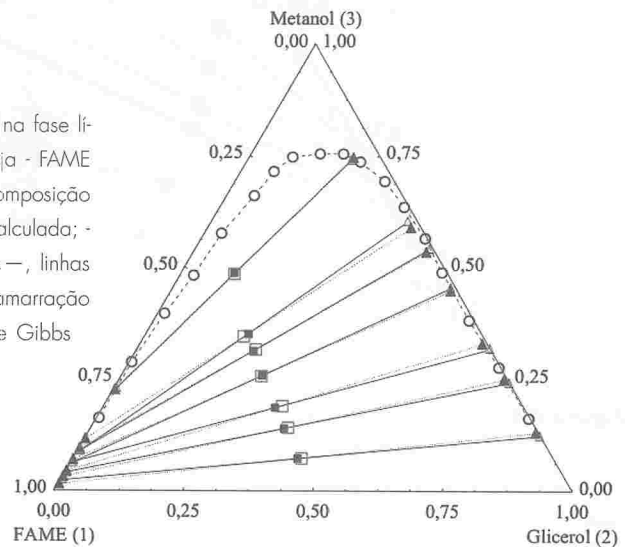
1) Álcool = Metanol, Temperatura = 30 °C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
95,288	0,357	4,355	0,843	66,261	32,896
96,622	0,370	3,008	0,688	74,394	24,918
98,213	0,390	1,397	0,525	86,427	13,048
92,711	0,336	6,953	1,191	54,052	44,757
90,181	0,323	9,497	1,603	45,116	53,281
88,102	0,316	11,582	1,997	39,297	58,706
76,979	0,329	22,692	5,086	20,389	74,526

Tabela 4.7. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

Figura 4.7. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).



2) Álcool = Metanol, Temperatura = 45°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
98,380	0,497	1,123	0,588	89,912	9,500
95,781	0,477	3,742	0,893	72,365	26,742
91,694	0,459	7,847	1,519	53,788	44,693
89,543	0,455	10,002	1,927	46,736	51,337
85,003	0,459	14,538	2,983	35,555	61,462
78,002	0,497	21,502	5,186	24,168	70,646

Tabela 4.8. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

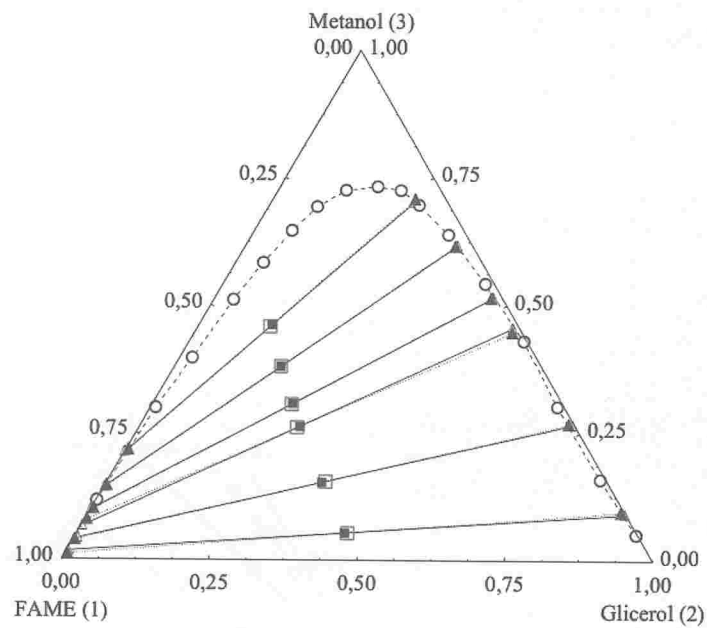


Figura 4.8. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de soja - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

3) Álcool = Etanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
75,524	0,866	23,610	11,711	14,040	74,249
76,302	0,856	22,843	7,197	23,670	69,133
83,811	0,706	15,483	3,268	43,055	53,676
87,073	0,648	12,278	2,537	51,253	46,209
92,404	0,568	7,028	1,695	67,454	30,852
95,129	0,533	4,338	1,376	77,813	20,811

Tabela 4.9. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

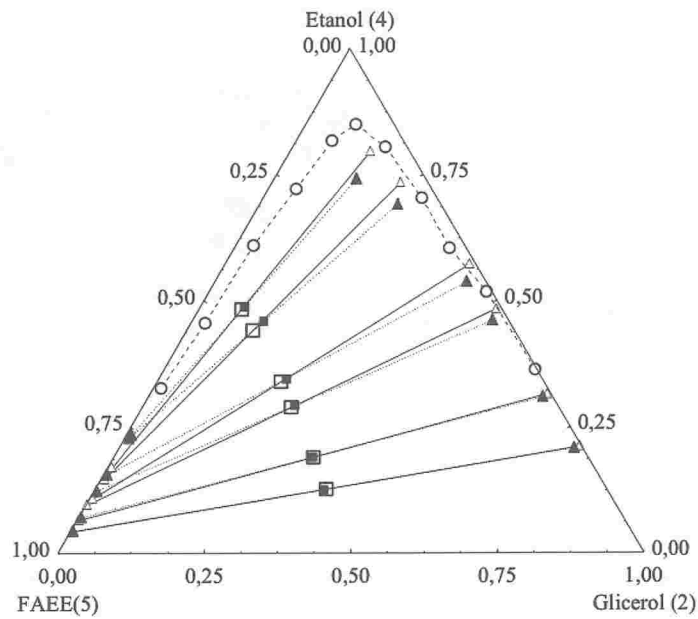


Figura 4.9. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...△..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

4) Álcool = Etanol, Temperatura = 45°C

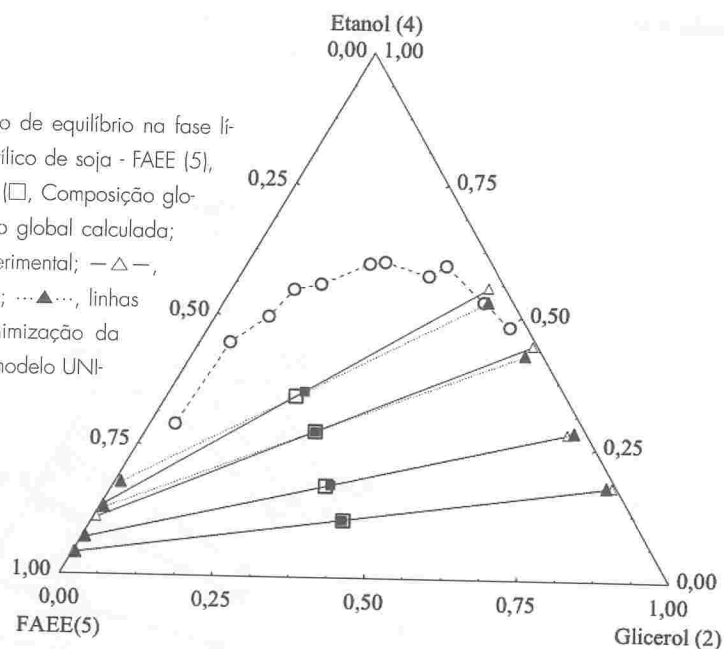
FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
81,369	1,000	17,631	4,050	43,100	52,850
86,544	0,858	12,598	2,864	54,368	42,768
92,209	0,733	7,058	1,942	70,092	27,966
95,246	0,676	4,077	1,563	80,721	17,716

Tabela 4.10. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45 °C.

Fonte: Os autores (2015).

Figura 4.10. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de soja - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).



Na Figura 4.10, da mesma forma que foi observado na Figura 4.9, nota-se que há desvio entre os valores calculados e os valores obtidos experimentalmente, principalmente, para maiores composições de etanol. Já nos cálculos computacionais, o fato de o etanol possuir maior quantidade de água em sua composição, quando comparado ao metanol e também à carência de pontos experimentais (quatro apenas), os desvios dos resultados obtidos aumentaram, dificultando a obtenção de parâmetros para o sistema com etanol.

i	J	A _{ij} / K	A _{ji} / K
1	2	273,790	-10,190
1	3	7,930	93,940
2	3	-414,770	577,520
2	4	-228,390	564,180
2	5	-23,640	300,390
4	5	81,820	88,540

Tabela 4.11. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5).

Fonte: Os autores (2015).

● Avaliação de equilíbrio termodinâmico Líquido-Líquido para o sistema ternário Biodiesel de Girassol + Glicerol + Álcool pelo modelo de energia livre de Gibbs UNIQUAC.

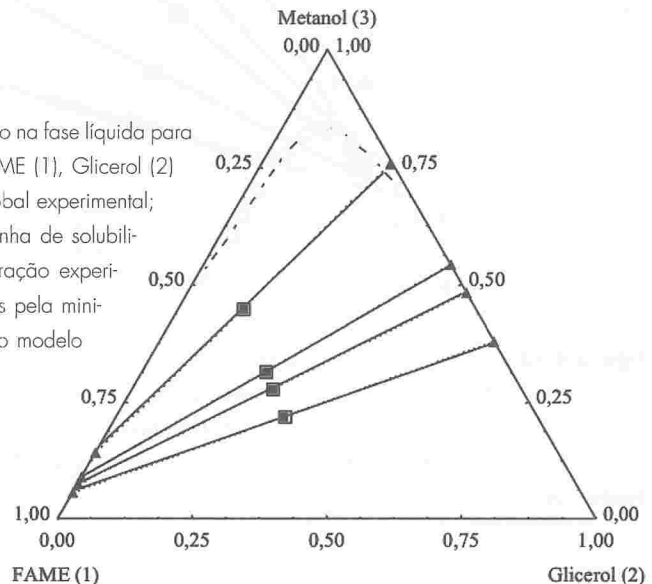
1) Álcool = Metanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
94,369	0,007	5,624	0,003	62,178	37,819
92,411	0,008	7,581	0,011	51,745	48,244
91,225	0,008	8,767	0,024	45,948	54,028
85,894	0,009	14,097	0,375	23,850	75,775

Tabela 4.12. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

Figura 4.11. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).





2) Álcool = Metanol, Temperatura = 40°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
95,015	0,008	4,977	0,002	67,170	32,828
91,837	0,010	8,152	0,016	50,784	49,200
87,551	0,013	12,437	0,156	32,685	67,159
84,280	0,013	15,708	0,601	21,326	78,074

Tabela 4.13. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 40 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

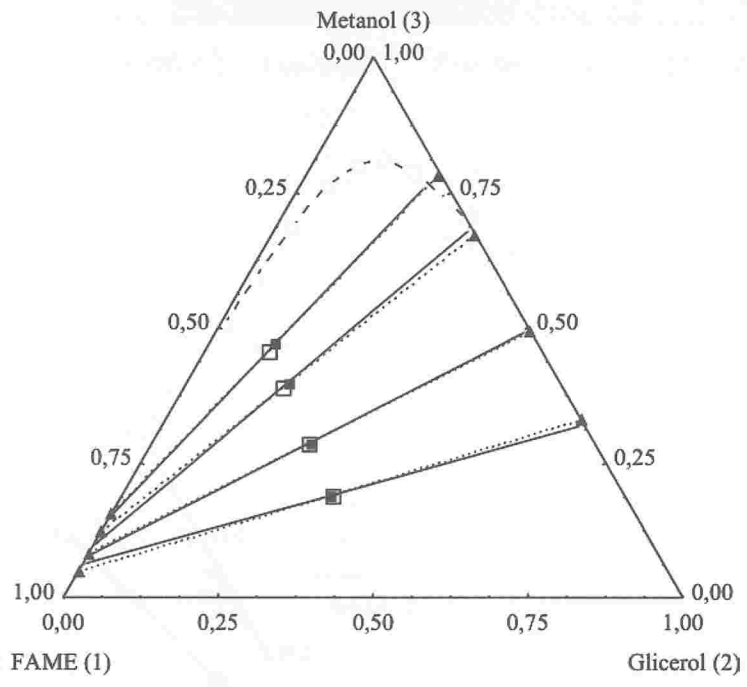


Figura 4.12. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 40°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; --○--, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

3) Álcool = Metanol, Temperatura = 50°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
91,569	0,013	8,417	0,019	51,273	48,707
87,443	0,016	12,541	0,149	34,599	65,252
86,021	0,017	13,962	0,267	29,644	70,089
83,072	0,018	16,910	0,777	20,461	78,761

Tabela 4.14. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de Girassol- FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 50 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

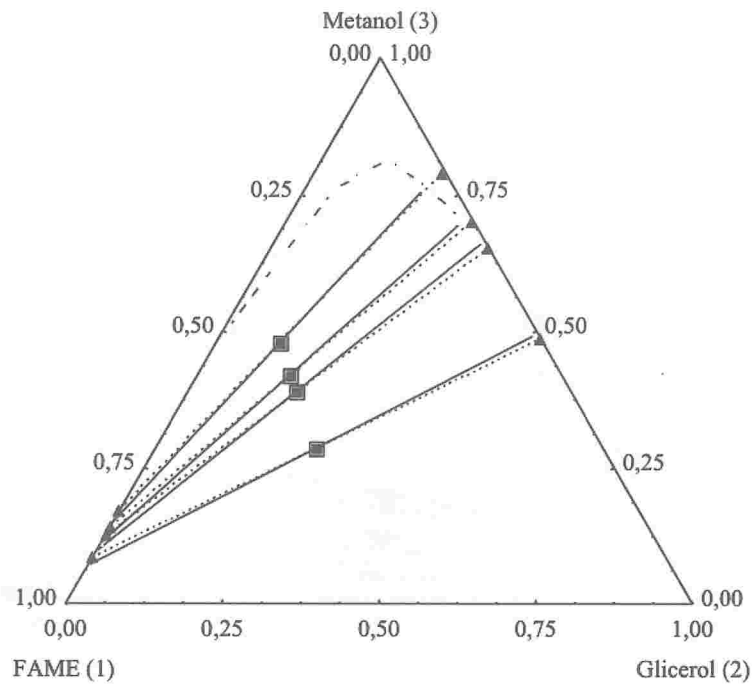


Figura 4.13. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de Girassol - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 50°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -·-·-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ···▲···, linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

4) Álcool = Etanol, Temperatura = 25°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
96,015	1,725	2,260	1,846	92,088	6,066
94,706	1,830	3,463	2,067	88,689	9,244
92,832	1,987	5,180	2,425	83,865	13,710
91,154	2,133	6,713	2,793	79,587	17,621
88,160	2,402	9,438	3,572	72,075	24,353
86,510	2,556	10,934	4,077	68,011	27,912

Tabela 4.15. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 25 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

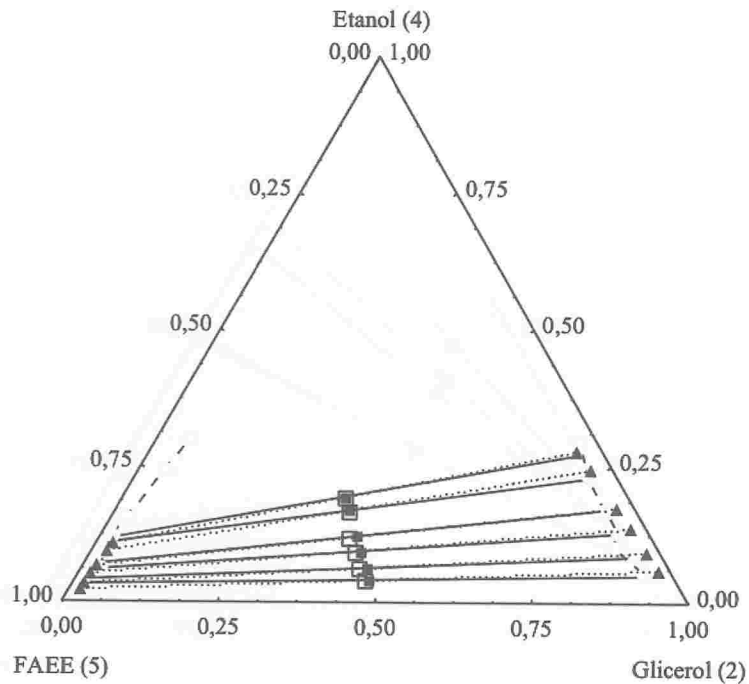


Figura 4.14. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 25°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

5) Álcool = Etanol, Temperatura = 40°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
96,344	1,980	1,676	2,001	93,610	4,390
94,504	2,146	3,350	2,330	88,975	8,695
92,538	2,330	5,133	2,734	84,085	13,181
90,283	2,550	7,167	3,272	78,568	18,160
87,949	2,787	9,264	3,923	72,970	23,108
85,711	3,022	11,267	4,645	67,723	27,632

Tabela 4.16. Valores calculados de percentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de Girassol-FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 40 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

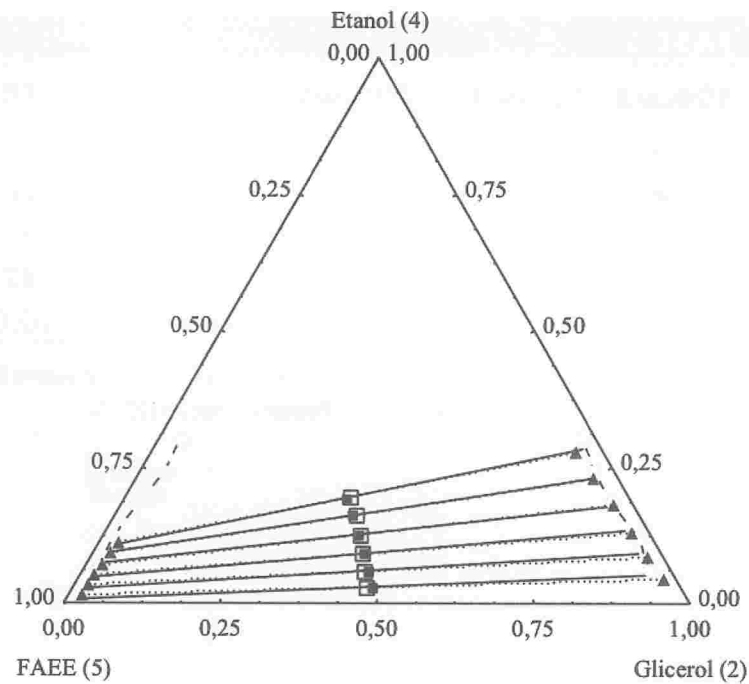


Figura 4.15. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de Girassol - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 40°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; --O--, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

i	J	A _{ij} / K	A _{ji} / K
1	2	375,367	248,919
1	3	107,034	72,250
2	3	-30,136	-3,664
2	4	-10,247	69,349
2	5	-33,956	222,892
4	5	74,673	25,517

Tabela 4.17. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5). FAME e FAEE são os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, formados a partir do óleo de Girassol. / **Fonte:** Os autores (2015).

● Avaliação de equilíbrio termodinâmico Líquido-Líquido para o sistema ternário Biodiesel de mamona + Glicerol + Álcool pelo modelo de energia livre de Gibbs UNIQUAC.

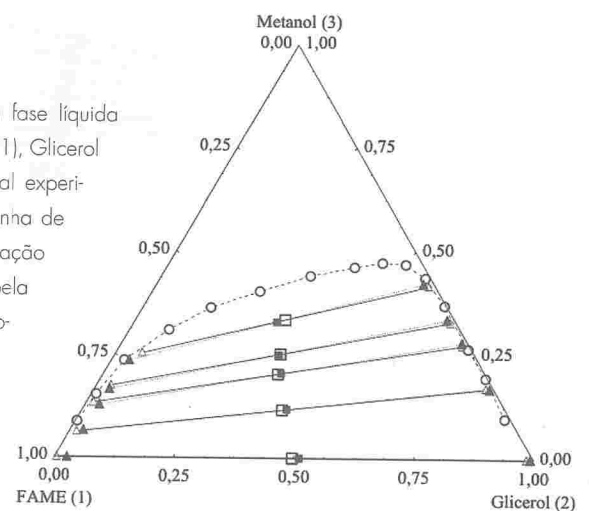
1) Álcool = Metanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
90,611	2,787	6,602	0,875	82,342	16,783
84,239	3,041	12,720	1,210	70,700	28,090
80,323	3,245	16,432	1,465	64,886	33,650
72,714	3,758	23,528	2,089	55,528	42,383
97,377	2,618	0,005	0,608	99,377	0,015

Tabela 4.18. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

Figura 4.16. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30 °C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).



2) Álcool = Metanol, Temperatura = 45°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
83,407	3,609	12,984	1,556	71,691	26,753
78,540	3,939	17,521	1,946	64,882	33,172
72,781	4,418	22,801	2,506	58,011	39,483
96,996	2,999	0,005	0,784	99,201	0,015
91,711	3,185	5,104	1,035	86,506	12,459

Tabela 4.19. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

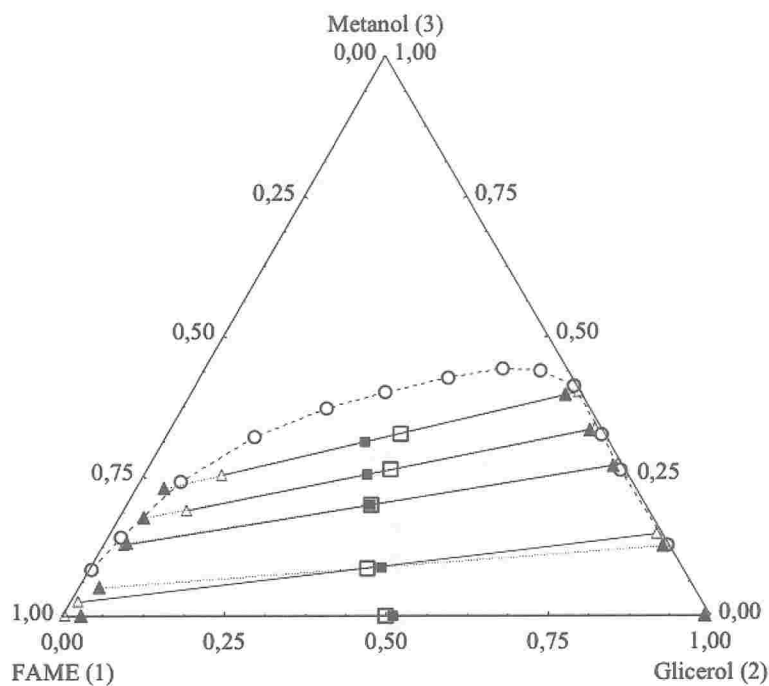


Figura 4.17. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de mamona - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

3) Álcool = Etanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
67,051	5,421	27,528	3,222	66,522	30,256
98,547	1,446	0,008	0,682	99,305	0,012
83,188	2,904	13,908	1,797	79,007	19,197
89,620	2,201	8,179	1,248	86,682	12,070

Tabela 4.20. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

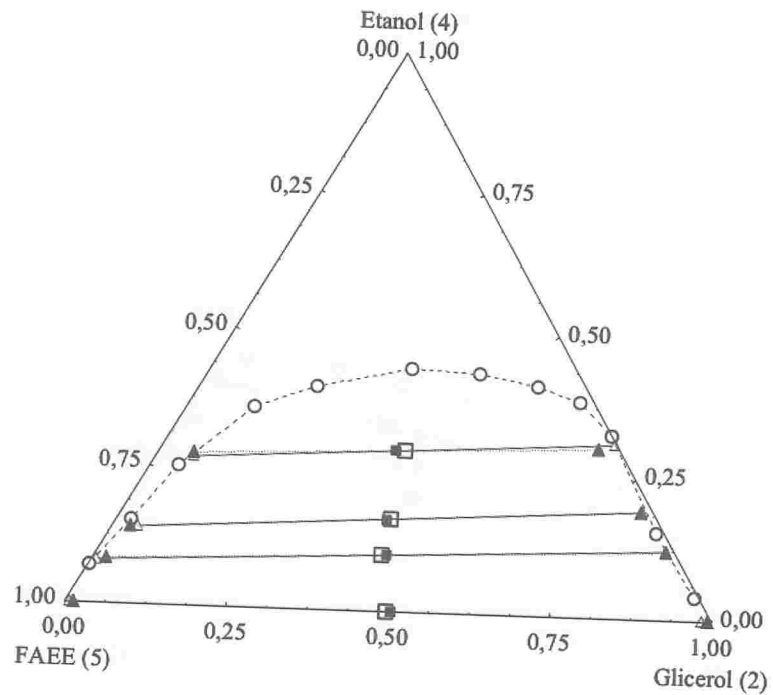


Figura 4.18. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30 °C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

4) Álcool = Etanol, Temperatura = 45°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
71,613	4,586	23,801	2,905	68,771	28,324
79,908	3,323	16,769	2,112	75,580	22,308
98,547	1,446	0,008	0,682	99,305	0,012
85,160	2,673	12,167	1,617	81,231	17,152

Tabela 4.21. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45°C. / **Fonte:** Os autores (2015).

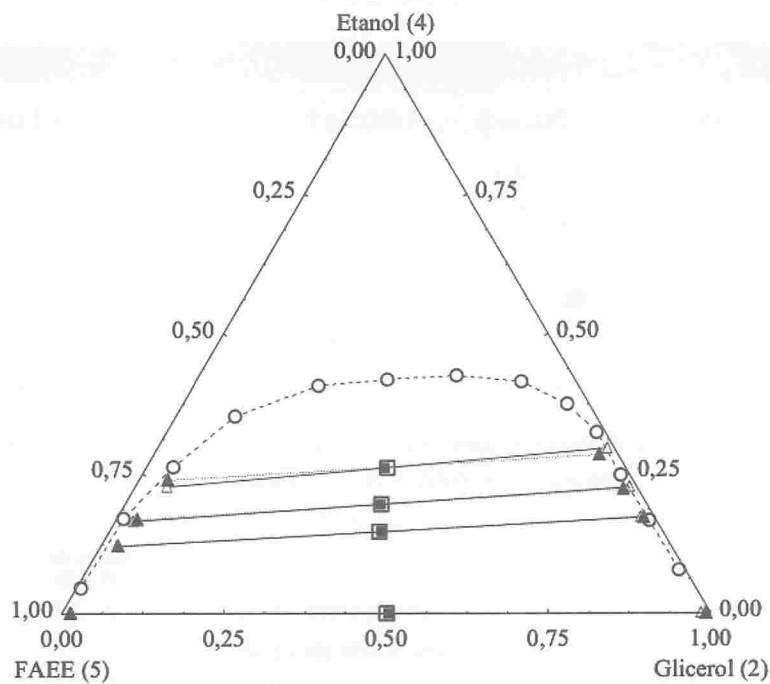


Figura 4.19. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de mamona - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

i	J	A _{ij} / K	A _{ji} / K
1	2	75,218	92,462
1	3	-382,930	324,190
2	3	-544,880	4903,700
2	4	111,230	88,311
2	5	1,892	193,210
4	5	-17,625	184,500

Tabela 4.22. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5). / **Fonte:** Os autores (2015).

● Avaliação de equilíbrio termodinâmico Líquido-Líquido para o sistema ternário Biodiesel de pinhão manso + Glicerol + Álcool pelo modelo de energia livre de Gibbs UNIQUAC.

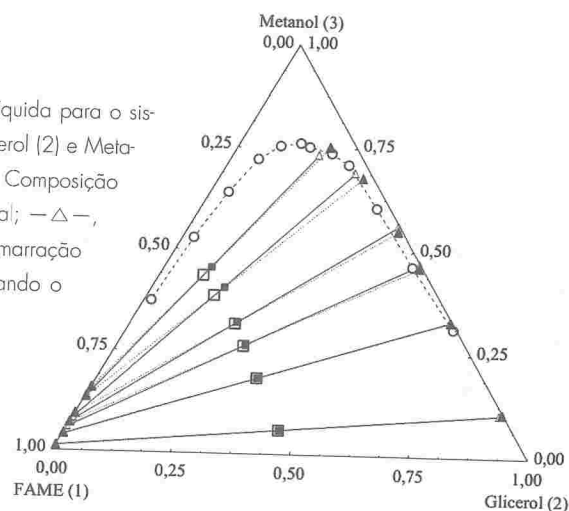
1) Álcool = Metanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
98,656	0,204	1,140	0,224	89,194	10,582
95,550	0,194	4,256	0,400	66,908	32,692
92,928	0,189	6,884	0,640	53,367	45,993
90,703	0,187	9,110	0,953	44,244	54,803
86,521	0,189	13,291	2,200	30,110	67,690
84,173	0,188	15,639	5,456	19,427	75,117

Tabela 4.23. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. / **Fonte:** Os autores (2015).

Figura 4.20. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 30°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).



2) Álcool = Metanol, Temperatura = 45°C

FASE 1			FASE 2		
100.w1	100.w2	100.w3	100.w1	100.w2	100.w3
98,174	0,266	1,561	0,290	87,654	12,056
94,994	0,270	4,736	0,497	68,632	30,871
92,062	0,280	7,658	0,789	55,806	43,405
88,815	0,298	10,887	1,284	45,019	53,698
81,960	0,371	17,669	3,645	28,505	67,851
79,633	0,407	19,960	7,295	20,616	72,089

Tabela 4.24. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

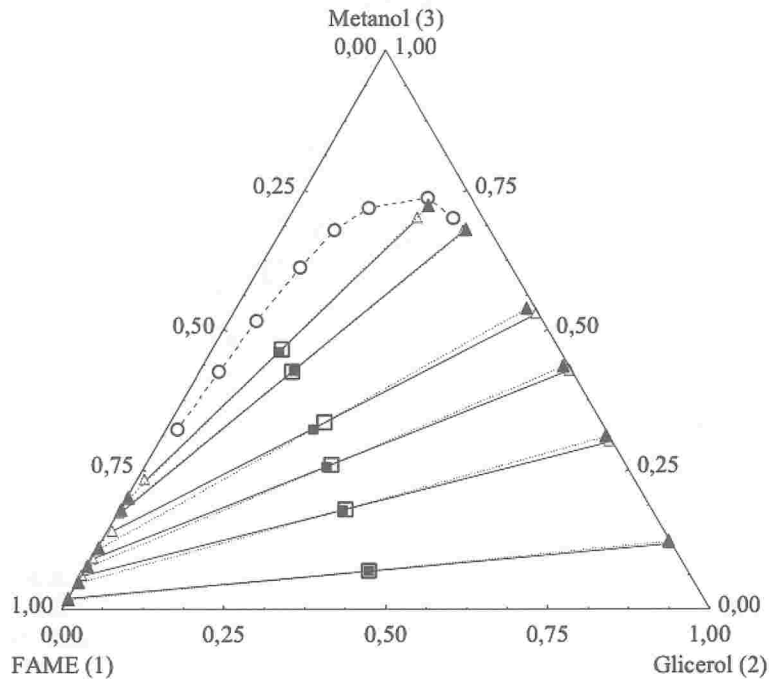


Figura 4.21. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel metílico de pinhão manso - FAME (1), Glicerol (2) e Metanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC

Fonte: Os autores (2015).

3) Álcool = Etanol, Temperatura = 30°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
91,603	0,199	8,198	1,121	79,456	19,423
86,716	0,269	13,016	1,630	67,785	30,585
81,453	0,358	18,189	2,357	55,124	42,519
76,974	0,436	22,590	2,931	44,286	52,784

Tabela 4.25. Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 30 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

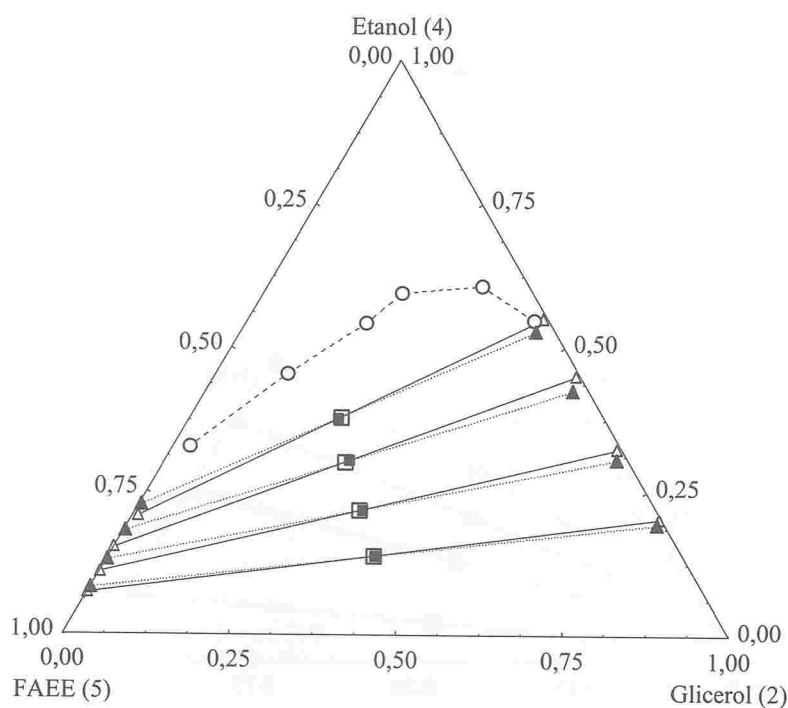


Figura 4.22. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 30 °C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; --○--, linha de solubilidade experimental; —△—, linhas de amarração experimental; ...▲..., linhas de amarração previstas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

4) Álcool = Etanol, Temperatura = 45°C

FASE 1			FASE 2		
100.w5	100.w2	100.w4	100.w5	100.w2	100.w4
92,140	0,239	7,621	1,154	79,213	19,633
88,084	0,300	11,617	1,572	68,619	29,809
83,094	0,381	16,525	2,178	55,430	42,392
78,552	0,446	21,001	2,502	43,231	54,267

Tabela 4.26. - Valores calculados de porcentagem mássica das fases em equilíbrio para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (4) a 45 °C. / **Fonte:** Os autores (2015).

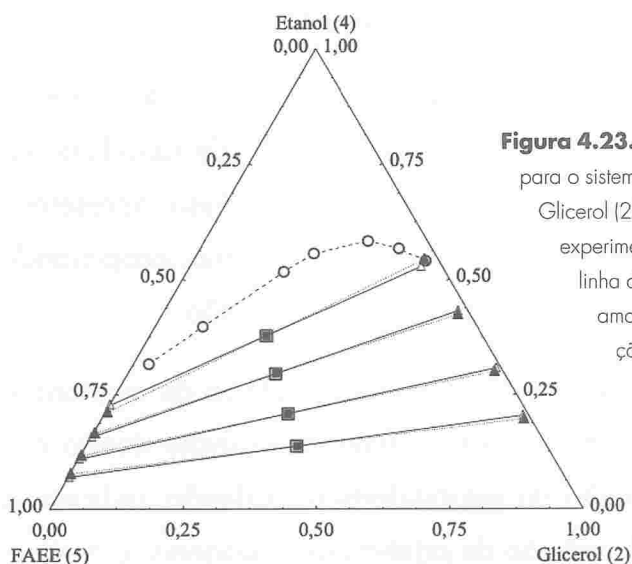


Figura 4.23. Diagrama ternário de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel etílico de pinhão manso - FAEE (5), Glicerol (2) e Etanol (3) a 45°C. (□, Composição global experimental; ■, Composição global calculada; -○-, linha de solubilidade experimental; -△-, linhas de amarração experimental; ...△..., linhas de amarração preditas pela minimização da energia livre de Gibbs usando o modelo UNIQUAC).

Fonte: Os autores (2015).

i	J	A_{ij} / K	A_{ij} / K
1	2	302,310	0,570
1	3	112,050	121,010
2	3	-327,800	3274,500
2	4	-206,930	330,580
2	5	-76,090	425,370
4	5	7965,010	-290,580

Tabela 4.27. Parâmetros de interação do modelo UNIQUAC ajustados a partir dos dados experimentais para os sistemas envolvendo os componentes FAME (1), Glicerol (2), Metanol (3), Etanol (4) e FAEE (5). FAME e FAEE são os biodieseis metílicos e etílicos, respectivamente, formados a partir do óleo de pinhão manso. / **Fonte:** Os autores (2015).

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os óleos avaliados podem ser processados pelas tecnologias de transesterificação (óleos de soja, girassol e mamona) e hidroesterificação (óleo de pinhão manso). Para a produção de biodiesel, a hidroesterificação mostrou-se satisfatória para a redução da acidez do óleo de pinhão manso.

Os ensaios de caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico de soja e girassol indicaram que a maioria dos parâmetros estavam dentro dos limites, com exceção da estabilidade à oxidação. Este índice pode ser melhorado a partir da adição de aditivos antioxidantes.

O óleo de pinhão manso apresenta excelentes propriedades de estabilidade à oxidação, menor teor de fósforo, menor ponto de solidificação, favorecendo seu uso em região de clima temperado. Além disso, apresentou também menor viscosidade e massa específica que a mamona, propiciando melhor atomização do combustível no processo de combustão.

A caracterização físico-química dos biodieseis metílico de mamona e pinhão manso indicou que a maioria dos parâmetros estavam dentro dos limites especificados, com exceção da estabilidade à oxidação, índice que pode ser melhorado a partir da adição de aditivos antioxidantes, e a viscosidade para o biodiesel de mamona, que pode ser resolvida em misturas do biodiesel de mamona ao biodiesel produzido a partir de outra oleaginosa com percentual de aditivação de até 40%.

O modelo UNIQUAC mostrou-se adequado para a construção e avaliação dos diagramas ternários de equilíbrio na fase líquida para o sistema Biodiesel + Glicerina + Álcool (Etanol e Metanol). Os modelos experimentais e os modelos teóricos ajustaram-se bem, ficando dentro das margens de erro aceitáveis, ou seja, os modelos são capazes de simular a realidade.

4.6 BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, D. S. P., et al, Statistical Thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for excess Gibbs energy of partly miscible systems. *Alche. Journal* V. 21, p. 116 – 129, 1975.

ANDREATTA, E. A. CASÁS L. M., HEGEL, P., BOTTINI, S. B. BRIGNOLE, E. A., Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. *American Chemical Society*. V47, p 5157-5164, 2008.

GITIRANA, L. L. Avaliação do processo de extração Líquido-Líquido com adição de sais para recuperação e purificação de sais orgânicos - Tese de Doutorado - Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, 2007.

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

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. *Lab. Pract.* v. 22, p. 474-476, 1973.

ITALO, D. Medidas experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel. *Teses de Mestrado*. Curitiba, 2011.

KNOTHE, Gerhard, et al, *Manual do Biodiesel*, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

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

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. *J. Chem. Thermodynamics*, 58, 83 – 94, 2013.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, 2006.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O., Biodiesel – Uma experiência de desenvolvimento sustentável. IX CBE , 4, 772, Rio de Janeiro, 2002.

PARENTE, E. J. S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3 rd. Prentice – Hall, Inc. New Jersey. 1999.

Renon, H. and Prausnitz, J.M., Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AI.Ch. E. J.*, 14, 135-144, 1968.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª ed. 2007, LTC.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.

STAMENKOVIC O.S., TODOROVIC, Z. B, LAZIC, M. L., VELJKOVIC V. B., SKALA, D. U., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource Thechnology*, v99, 2008.

TREYBAL, R. E., Operaciones de Transferencia de Massa, Mc Graw Hill, 2a edição, 1991.

Wilson, G.M., Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130, 1964.

APOIO:

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

 **CNPq**
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

 **RBTB**

ISBN 978-85-62539-28-2



9 788562 539282