

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Tese

**CONVERSÃO DE RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURAS COM A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ROTA CATALÍTICA
HETEROGÊNEA**

MARIA APARECIDA DE SOUZA

Florianópolis (SC), Agosto de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CONVERSÃO DE RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURAS COM A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ROTA CATALÍTICA
HETEROGÊNEA

MARIA APARECIDA DE SOUZA

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

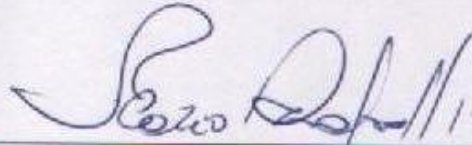
Co-orientador: Prof. Dr. Henry França Meier

Tese de doutorado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Santa
Catarina.

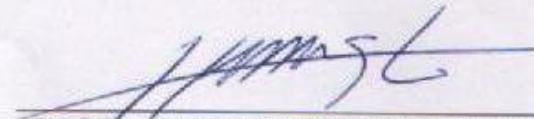
Florianópolis (SC), Agosto de 2010.

**CONVERSÃO DE RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURA COM A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ROTA CATALÍTICA
HETEROGÊNEA**

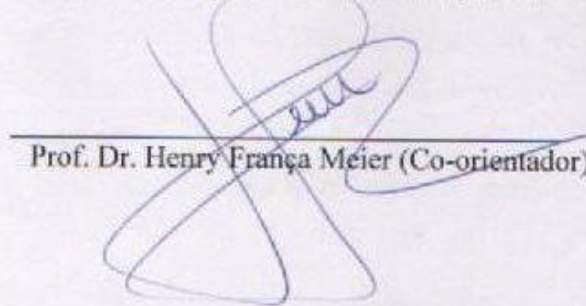
Tese submetida ao corpo docente do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito necessário para obtenção do grau de doutor em Engenharia Ambiental.



Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

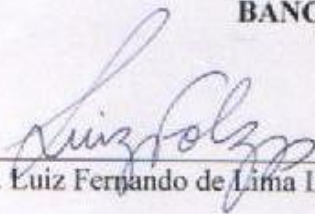


Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa (Orientador)



Prof. Dr. Henry França Meier (Co-orientador)

BANCA EXAMINADORA



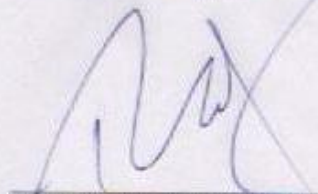
Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior



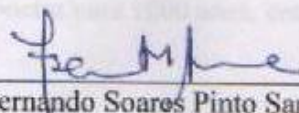
Prof. Dr. Elis Regina Duarte



Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Júnior



Prof. Dr. Paulo Belli Filho



Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna

“Se você tem metas para um ano, plante arroz;
Se você tem metas para 10 anos, plante uma árvore;
Se você tem metas para 100 anos, então eduque uma criança.
Se você tem metas para 1000 anos, então preserve o meio Ambiente.”

Confúcio

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado a capacidade de persistência para vencer todos os obstáculos na conclusão desta tese.

À minha família, pelo incentivo e principalmente ao meu filho pela compreensão e carinho.

A Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e a Fundação Regional de Blumenau-FURB, que oportunizaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores José Alexandre Borges Valle-FURB e Rita de Cássia Siqueira Curto-Valle-FURB que disponibilizaram espaços físicos, vidrarias e equipamentos para a realização dos experimentos.

Aos meus orientadores, professor Henrique de Melo Lisboa-UFSC e professor Henry França Meier-FURB, pelos ensinamentos técnicos, dedicação e amizade.

As empresas, CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e Votorantim que disponibilizaram amostras de pentóxido de nióbio hidratado e caulim para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste sonho.

SOUZA, M. A.. **CONVERSÃO DE RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURA COM A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ROTA ALTERNATIVA**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina.

Resumo

Convencionalmente a produção industrial de biodiesel emprega o processo de transesterificação de óleos vegetais *in natura* como o óleo de soja, de mamona, de girassol entre outros, com a catálise homogênea. Apesar desta rota se encontrar muito difundida nos processos industriais, principalmente pela alta eficiência de transferência de calor e massa em meios homogêneos, ainda apresenta alguns inconvenientes associados às atividades de purificação do biodiesel, de maneira a atender às normas padronizadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que levam à geração de significativas quantidades de efluentes líquidos e a impossibilidade tecno-econômica de recuperação e reutilização do catalisador. A busca por tecnologias que maximizem a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, através de rotas limpas, tem sido objetivo de pesquisas em todo o mundo. Portanto, a presente pesquisa científica tem como objetivo realizar estudos de conversão de resíduos gordurosos de fritura com a produção de biodiesel por rota catalítica heterogênea etanólica, eliminando a etapa de lavagem e reaproveitando os resíduos gordurosos de fritura (RGF) para a produção do biodiesel. A metodologia desenvolvida consiste na preparação, caracterização e aplicação do catalisador heterogêneo ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) na reação de transesterificação em escala de laboratório, análises físico-químicas do biodiesel, constituição de modelos e estudos cinéticos da reação. Os estudos experimentais de transesterificação foram realizados nas temperaturas a 63°C, 73°C e 83°C com tempo de reação de 6 h. A reação foi realizada na proporção 1:1 em massa (RGF/ etanol), a massa de catalisador foi de 10% em relação à massa de RGF. Os resultados obtidos através das técnicas de análises de DRIFTS, o método BET e microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução mostraram que a metodologia desenvolvida foi eficiente na preparação e aplicação do catalisador. Os melhores rendimentos da reação foram obtidos a 83°C, indicando que o aumento da temperatura favorece o mecanismo da reação em relação ao mecanismo de adsorção e dessorção. E que os modelos Hom-3, Hom-7 e Het-c2, tiveram o melhor comportamento, podendo ser utilizados em projetos futuros de mudança de escala. Com isso conclui-se que houve a conversão dos RGF com a produção de biodiesel por rota catalítica heterogênea etanólica.

Palavras-Chave: resíduo gorduroso de fritura, biodiesel, catálise heterogênea, modelo, cinética

Abstrat

Conventionally the industrial biodiesel production process employs the transesterification of vegetable oils *in natura* as soybean oil, castor oil, sunflower and others, with homogeneous catalysis. Although this route is thoroughly widespread in industrial processes, mainly owing to the high efficiency of heat and mass transfer in homogeneous media, still has some drawbacks associated with the activities of purifying biodiesel in order to meet the norms established by the National Petroleum Agency (ANP), which lead to the generation of significant quantities of liquid effluents and the impossibility of techno-economic recovery and reuse of the catalyst. The search for technologies that maximize the conversion of vegetable oils into biodiesel, through clean routes, has been the purpose of research worldwide. Therefore, this research aims to conduct scientific studies of conversion of waste frying fat into biodiesel following the heterogeneous catalytic ethanol route, eliminating the step of washing and reusing the waste frying fat (FGR) for biodiesel production. The methodology developed consists of the preparation, characterization and application of heterogeneous catalyst (Nb₂O₅/Al₂O₃-SiO₂) in the transesterification reaction in a laboratory scale, physic-chemical analysis of biodiesel, setting up models and kinetic studies of the reaction. Experimental studies of transesterification were carried out at temperatures of 63°C, 73°C and 83°C with a reaction time of 6 h. The reaction was performed in a 1:1 ratio by weight (FGR / ethanol), the mass of catalyst was 10% compared to the mass of FGR. The results obtained through the techniques of analysis of DRIFTS, BET method and high resolution transmission electron microscopy, showed that the methodology was effective in preparing and implementing the catalyst. The best results were obtained from the reaction at 83°C, indicating that increasing temperature favors the reaction mechanism vis-à-vis the mechanism of adsorption and desorption. And the models Hom-3, Hom-7 and Het-c2, had the best performance and can be used in future projects for the change of scale. With all these elements, it is concluded that there was a conversion of the FGR with the production of biodiesel following the heterogeneous catalytic ethanol route.

Keyword: waste frying fat, biodiesel, heterogeneous catalytic, model, kinetic

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	4
1.2 OBJETIVOS	6
1.2.1. Objetivo geral.....	6
1.2.2. Objetivos específicos.....	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 PRINCÍPIOS GERAIS.....	7
2.2. SUSTENTABILIDADE E DESENVOLVIMENTO	8
2.2.1 Impactos ambientais	9
2.3 BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIAS RENOVÁVEIS	11
2.3.1 Resíduos gordurosos.....	11
2.3.2. Reaproveitamento dos resíduos gordurosos	12
2.4. CONVERSÃO DO RESÍDUO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO	12
2.4.1 Transesterificação alcalina.....	14
2.4.2 Rota tecnológica predominante.....	23
2.5 Características físicas e químicas do biodiesel.....	32
2.6 Biodegradação do Biodiesel	38
2.7 IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DO BIODIESEL.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GORDUROSOS	46
3.1.1 Índice de acidez e acidez pelo método titulométrico	46
3.1.2 Índice de iodo pelo método de Wijs.....	47
3.1.3 Massa específica	48
3.2 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	49
3.2.1 Preparação do catalisador	49
3.2.2 Caracterização do catalisador	50
3.3 APLICAÇÃO DO CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	51
3.3.1 Materiais utilizados nos testes preliminares e na padronização do método	51

3.3.2 Testes preliminares.....	52
3.3.3 Padronização do método para a determinação do rendimento de ésteres na reação.....	53
3.4. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	56
3.4.1 Reação de transesterificação heterogênea	56
3.4.2 Caracterização dos ésteres obtidos na destilação	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURA (RGF).....	61
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	62
4.2.1 Produto da metacaulinita	62
4.2.2 Impregnação do pentóxido de nióbio em meta-caulinita	64
4.3 APLICAÇÃO DO CATALISADOR PARA O ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	70
4.3.1 Estudo cinético da reação	70
4.3.2 Comparando o fluxograma das etapas da reação heterogênea com a homogênea.....	76
4.3.3 Caracterização do biodiesel	79
4.4 REGRESSÃO NUMÉRICA UTILIZANDO OS MODELOS CINÉTICOS.....	84
4.4.1 Modelos macro e micro cinético.....	84
4.4.2 Constituindo modelos macro cinéticos ou homogêneos	85
4.4.3 Constituindo modelos micro cinéticos ou heterogêneos	86
4.4.4 Comparando e selecionando os modelos macro e micro cinético	89
4.4.5 Regressão não- linear para os modelos homogêneos	89
4.4.6 Gráficos dos melhores ajustes para os modelos homogêneos	93
4.4.7 Regressão não-linear para os modelos heterogêneos	102
4.4.8 Gráficos dos melhores ajustes para os modelos heterogêneos	106
4.4.9 Analisando os resultados das constantes no Modelo Het-c2.....	115
4.4.10 Determinando a energia de ativação utilizando os modelos macro e micro cinético .	117
4.4.11 Dependência da temperatura utilizando os modelos macro cinéticos.....	118
4.4.12 Modelo micro cinético.....	121
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	127
5.1 CONCLUSÕES	127
5.2 SUGESTÕES.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130

GLOSSÁRIO.....	140
APÊNDICE A-MECANISMO HOMOGÊNEO	1411
APÊNDICE B- MECANISMO HETEROGÊNEO.....	1455
ANEXO A- BS EN 14105:2003.....	1588

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1: Comparação entre a estrutura do hexadecano (a) e o palmitato de etila (b).	14
Figura 2: Esquema da reação de esterificação.	17
Figura 3: Reação genérica de esterificação envolvendo álcool e éster.....	17
Figura 4: Reação de transesterificação (R_1 , R_2 , R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R' a cadeia carbônica do álcool reagente).....	17
Figura 5: Etapas da transesterificação para a obtenção do biodiesel.....	18
Figura 6: Etapas da transesterificação.	26
Figura 7: Reação de formação do catalisador.	28
Figura 8: Ciclo dos Resíduos Gordurosos.....	41
Figura 9: Representação gráfica da opacidade da fumaça em função da proporção de mistura biodiesel e diesel.	45
Figura.10: Preparação catalisador.....	50
Figura 11: Preparação da solução aquosa ($Nb_2O_5.nH_2O$).....	50
Figura 12: Aparatos utilizados nos testes preliminares	53
Figura 13: Determinação do rendimento da reação.....	53
Figura 14: Destilação da amostra resultante da reação de transesterificação.....	54
Figura 15: Determinação do rendimento da reação.....	55
Figura 16: Aparato utilizado no estudo cinético.....	55
Figura 17: Biodiesel destilado	58
Figura 18: Modelo conceitual da transesterificação por catálise heterogênea: A é o resíduo gorduroso, B o álcool, C o biodiesel e D a glicerina.	59
Figura 19: TEM da amostra de caulinita calcinada.	63
Figura 20: Curva TG/DSC do precursor pentóxido de nióbio ($Nb_2O_5.nH_2O$) e do catalisador calcinado $Nb_2O_5/Al_2O_3-SiO_2$	65
Figura 21: Espectro DRIFT do precursor ($Nb_2O_5.nH_2O$), sílica-alumina ($Al_2O_3-SiO_2$) e do catalisador $Nb_2O_5/Al_2O_3-SiO_2$	66

Figura 22: EDX da amostra de Nb ₂ O ₅ .	67
Figura 23: EDX da amostra de Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .	67
Figura 24: Catalisador calcinado Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂ : (a-b) Imagens HRTEM; (c) Padrão SAED; (d) Imagens HAADF/STEM.	68
Figura 25: Área da superfície do catalisador.	69
Figura 26: Tamanho das partículas do catalisador	70
Figura 27: Fluxograma das etapas da transesterificação heterogênea.	77
Figura 28: Fluxograma das etapas da transesterificação homogênea.	78
Figura 29: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 63°C.	81
Figura 30: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 73°C.	81
Figura 31: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 83°C.	82
Gráfico 1: Conversão dos triglicerídeos a 63°C.	72
Gráfico 2: Conversão dos triglicerídeos a 73°C.	73
Gráfico 3: Conversão dos triglicerídeos a 83°C.	74
Gráfico 4: Conversão dos triglicerídeos a 63°C, 73°C. e 83°C.	75
Gráfico 5: Modelo Hom3 a 63°C.	94
Gráfico 6: Modelo Hom4 a 63°C.	95
Gráfico 7: Modelo Hom5 a 63°C.	96
Gráfico 8: Modelo Hom3 a 73°C.	97
Gráfico 9: Modelo Hom4 a 73°C.	98
Gráfico 10: Modelo Hom5 a 73°C.	99
Gráfico 11 : Modelo Hom3 a 83°C.	100
Gráfico 12: Modelo Hom4 a 83°C.	101
Gráfico 13: Modelo Hom5 a 83°C.	102
Gráfico 14 : Modelo Het-b2 a 63°C.	107
Gráfico 15 : Modelo Het-c1 a 63°C.	108
Gráfico 16: Modelo Het-c2 a 63°C.	109

Gráfico 17:	Modelo Het-b2 a 73°C.....	110
Gráfico 18:	Modelo Het-c1 a 73°C.....	111
Gráfico 19:	Modelo Het-c2 a 73°C.....	112
Gráfico 20:	Modelo Het-b2 a 83°C.....	113
Gráfico 21:	Modelo Het-c1 a 83°C.....	114
Gráfico 22:	Modelo Het-c2 a 83°C.....	115
Gráfico 23:	versus para o modelo Hom 3 da reação direta	119
Gráfico 24:	versus para o modelo Hom 3 da reação reversa	120
Gráfico 25:	versus para o modelo Het-c2.....	122
Gráfico 26:	L versus para o modelo Het-c2.	123
Gráfico 27:	versus para o modelo Het-c2.	124
Gráfico 28:	versus para o modelo Het-c2.....	125

Lista de Tabelas

Tabela 1: Especificações de alguns óleos vegetais in natura e do óleo diesel.	15
Tabela 2: Principais ácidos graxos presentes em biodiesel de diferentes origens.....	32
Tabela 3: Densidade e viscosidade medida por alguns autores.....	33
Tabela 4: Análise elementar típica de biodiesel.	34
Tabela 5: Valores limites e normas padronizadas da ASTM para o biodiesel.	35
Tabela 6: Propriedades do éster metílico obtido de óleo usado.	36
Tabela 7: Especificações do diesel US-2D e do éster metílico de óleo usado em fritura.....	36
Tabela 8: Especificações Preliminares para o Biodiesel no Brasil.....	37
Tabela 9: Síntese da análise de variância e do teste de médias para a opacidade da fumaça.	44
Tabela 10: Grau de avanço da reação de transesterificação.....	55
Tabela 11: Concentrações molares ([I]).....	56
Tabela 12: Propriedades físico-químicas do RGF.....	62
Tabela 13: Média das concentrações molares (C) a 63°C.	71
Tabela 14: Média das concentrações molares (C) a 73°C.	72
Tabela 15: Média das concentrações molares (C) a 83°C.	74
Tabela 16: Propriedades físico-químicas do biodiesel.....	79
Tabela 17: Resultado dos percentuais de mono, di e triglicerídeos livres e totais	83
Tabela 18: Mecanismo homogêneo e equações.....	85
Tabela 19: Mecanismo heterogêneo e equações.....	87
Tabela 20: Valores do χ^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 63°C.....	90
Tabela 21: Valores do χ^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 73°C.....	91
Tabela 22: Valores do χ^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 83°C.	92
Tabela 23: Valores dos demais parâmetros nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C.....	93
Tabela 24: Caso 63 °C	103
Tabela 25: Caso 73 °C	104

Tabela 26: Caso 83 °C	105
Tabela 27: Modelos heterogêneos selecionados.....	106
Tabela 28: Constantes do modelo Het-c2.	117
Tabela 29: Valores das constantes e da energia de ativação direta e reversa.	121
Tabela 30: Parâmetros cinéticos	125

1 INTRODUÇÃO

A humanidade vem se defrontando com uma série de problemas ambientais, tais como a contaminação e degradação do meio ambiente, a crise dos recursos naturais, dos recursos energéticos e dos alimentos, exigindo dos seres humanos novos padrões de comportamento. Atualmente, a luta pela preservação do meio ambiente e a sobrevivência do homem no planeta estão diretamente relacionadas com a geração de resíduos, motivada, principalmente, por uma sociedade eminentemente consumista, a qual tem como hábito extrair da natureza a matéria-prima, utilizá-la e descartá-la em lixões. Esta prática caracteriza-se numa relação depredatória do homem para com o seu habitat, intensificando a degradação do planeta Terra.

Neste contexto, grande quantidade de resíduos que poderiam ser reaproveitados é inutilizada na forma de destino final, implicando grande perda ambiental. Com isso, o potencial altamente poluidor dos resíduos seguido do mau gerenciamento, representa desperdício de recursos naturais e comprometimento da qualidade do ar, do solo e, principalmente, das águas superficiais e subterrâneas (AZEVEDO, 1996).

Outra grande preocupação que se inclui neste universo de análise está relacionada com a velocidade do processo de geração dos resíduos, superior ao processo natural de degradação. Este incremento do processo de geração dos resíduos é evidenciado principalmente no meio urbano, representando impactos ambientais relevantes, que afetam e degradam a qualidade de vida (TENÓRIO; ESPINOSA, 2004). Na atual circunstância, as diferentes faces do problema que se apresenta exigem um pensamento voltado para um melhor gerenciamento da trama social que envolve o descarte, a coleta e a disposição final dos resíduos sólidos. A disposição final dos resíduos sólidos em aterros sanitários é uma medida meramente paliativa, já que essas ações buscam administrar o problema e não anular as suas fontes causadoras, transferindo-o para as futuras gerações. Soluções mais adequadas poderiam ser tomadas com o desenvolvimento de atitudes e ações de conservação e preservação do ambiente natural, demonstrando que a utilização de práticas de proteção ao meio ambiente resulta no proveito próprio e comunitário, ajudando a desenvolver uma postura social e política preocupada e comprometida com a questão da vida na terra (CORREA, 2001).

A comunidade científica deve buscar apoio junto à sociedade para o desenvolvimento de novas tecnologias que possam ser aplicadas para minimizar ou solucionar os atuais problemas ambientais. Entretanto, há dificuldades contemporâneas no esclarecimento e conscientização das comunidades quanto à necessidade emergencial do paradigma da sustentabilidade, para preservar o meio ambiente às gerações futuras.

Por outro lado, o apelo às questões ambientais a cada dia torna-se uma exigência não mais apenas dos órgãos ambientais, mas da sociedade organizada e consciente que reivindica qualidade de vida e preservação do meio ambiente.

O crescimento populacional seguido da quantidade e da diversidade de resíduos gerados, além dos desperdícios, tem conduzido o planeta Terra para situações catastróficas e de desequilíbrio global. A poluição gerada por ações antropogênicas não tem fronteiras, e a contaminação e a escassez dos recursos naturais disseminam-se em uma escala de crescimento exponencial, comprometendo a qualidade do ar, da água e do solo.

A qualidade do ar, da água e do solo são fundamentais para a existência de vida no planeta Terra. Portanto, há necessidade de se buscar uma nova forma de pensar e de agir, construindo-se alternativas para minimizar os impactos negativos causados pelo homem, na sua ânsia de exploração e consumismo.

Os fatores físicos ar, água e solo, além de serem fundamentais, estão interligados e se encontram no mesmo patamar de importância. Portanto, o impacto negativo causado a um deles, conseqüentemente afetará aos demais. No entanto, atualmente, a poluição atmosférica ganha destaque e apresenta significativa preocupação ambiental, em consequência do aquecimento global.

Sobre o aquecimento global e o efeito estufa, assim se manifesta Porto-Gonçalves (2006):

Entre os gases estufa se destacam o dióxido de carbono, o dióxido de enxofre, o monóxido de carbono, óxido nitroso, hidrofluorcarbonos (HFC) além de partículas em suspensão. São chamados de gases estufa exatamente pelo fato de, ao se dispersarem pela atmosfera, impedirem que o calor liberado pelo intenso processo de trabalho realizado, tanto pela energia solar como pelo conjunto da humanidade, seja liberado para fora da atmosfera, contribuindo assim para o aquecimento do planeta.

Assunção (2004, p. 139), por sua vez, salienta que:

O gás carbônico é considerado o principal gás responsável por cerca de 55% do efeito estufa. Sua concentração no início do século XX era de 229 ppm e chegou ao final do mesmo século em torno de 365 ppm. Sua principal fonte de emissão é a queima de combustíveis fósseis e orgânicos.

Além do aquecimento global, outros poluentes como monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, SO_x, NO_x, hidrocarbonetos, material particulado, entre outros, têm contribuído na poluição atmosférica e, conseqüentemente, na poluição da água e do solo.

Os veículos movidos a combustíveis fósseis são responsáveis por grande parte da poluição atmosférica. Considerando a importância do setor de transporte para os dias atuais e as limitações das reservas dos combustíveis fósseis, bem como os problemas ambientais já mencionados, torna-se premente a necessidade de desenvolver alternativas de recursos energéticos renováveis e com menos impacto negativo ao meio ambiente.

O biodiesel é uma das alternativas de recurso energético renovável que está sendo acrescido na matriz energética, gradativamente. Este biocombustível tem como matéria-prima para a sua produção óleos vegetais, gorduras animais e resíduos gordurosos, que têm como constituinte principal carbono que integra um ciclo biogeoquímico mais rápido do que aquele presente nos materiais fósseis, sendo rapidamente absorvido após sua utilização como combustível nos processos de combustão, pelos processos fotossintéticos de produção de biomassa. Pode-se, inclusive, neste viés, considerar a biomassa original como um reservatório de energia solar.

Existem várias rotas para a produção de biodiesel em escala industrial, tendo-se destacado a transesterificação por catálise homogênea, utilizando-se, principalmente, como matéria prima óleos vegetais in natura derivados de plantas oleaginosas. Apesar desta rota se encontrar muito difundida nos processos industriais, principalmente pela alta eficiência de transferência de calor e massa em meios homogêneos, ainda apresenta alguns inconvenientes associados às atividades de purificação do biodiesel, de maneira a atender às normas padronizadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que levam à geração de significativas quantidades de efluentes líquidos (para cada litro de biodiesel produzido, gera-se aproximadamente 0,4L litro de efluente), além da impossibilidade tecno-econômica de recuperação e reutilização do catalisador.

Diante dos aspectos anteriores, apresenta-se nesta tese uma pesquisa científica desenvolvida tendo como foco de caráter inovador o estudo cinético da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos utilizando-se catálise heterogênea. Este estudo mostra a possibilidade de minimizar os efeitos negativos associados às etapas de purificação

do biodiesel produzido convencionalmente com a catálise homogênea, bem como, reduzir a quantidade de resíduos gordurosos, promovendo a atividade de produção de biocombustíveis à atividade sustentável de destinação final de resíduos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Convencionalmente a produção industrial de biodiesel emprega o processo de transesterificação de óleos vegetais *in natura* como o óleo de soja, de mamona, de girassol entre outros, com a catálise homogênea e processos em batelada. A transesterificação homogênea consiste na utilização de um catalisador em solução (álcool+base/ácido), que reage com óleos ou gorduras, a uma determinada temperatura e tempo, formando duas fases distintas, sendo que a fase superior consiste em monoaquil ésteres (biodiesel) e a fase inferior em glicerol. Após a separação das fases, o biodiesel é conduzido para uma etapa de purificação. Nesta etapa o biodiesel é lavado com água quente, aproximadamente a 90°C, para fins de neutralização, e após a lavagem faz-se a secagem utilizando-se estufa ou um material dessecante como sulfato de magnésio anidro, seguido de centrifugação ou filtração para a retirada do sulfato de magnésio hidratado. Essas etapas de purificação são necessárias para atendimento das normas da Agência Nacional do Petróleo (ANP) que estabelecem os padrões de qualidade do biodiesel a ser utilizado como combustível automotivo. No processo de lavagem do biodiesel ocorre a formação de emulsões e geram-se grandes quantidades de efluentes (aproximadamente 0,4 litros de efluente por litro de biodiesel). As emulsões diminuem o rendimento do biodiesel e os efluentes necessitam de tratamento adequado, visto que apresentam um pH muito alcalino, concentrações elevadas de sódio (Na) ou potássio (K), e formação de sabões.

Além da questão de geração considerável de efluentes na rota homogênea, o processo tem empregado como matéria-prima os óleos vegetais *in natura*, competindo inclusive com a indústria de produção de alimentos, e pouco estudo tem sido dedicado ao aproveitamento de resíduos gordurosos como fonte de triglicerídeos para a reação de transesterificação.

O álcool mais utilizado é o metanol, derivado do petróleo, devido às facilidades cinéticas que proporciona à reação. Entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico oriundo da biomassa e, portanto, renovável, fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol.

Aliado a questão do esgotamento das reservas de petróleo e à busca por fontes de energia renovável está a questão dos resíduos, que a cada dia se torna um dos problemas mais graves da atualidade.

Muitos estabelecimentos comerciais (restaurantes, bares, lanchonetes, pastelarias, Hotéis, etc) e residências, jogam os resíduos gordurosos de frituras (RGF) na rede de esgoto. Estes resíduos nos corpos hídricos criam uma barreira sobre a superfície da água dificultando a entrada de luz e a oxigenação da água comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, os fitoplânctons. Além de, gerar graves problemas de higiene e odores, a presença de resíduos gordurosos na rede de esgoto causa o entupimento da mesma, bem como o mau funcionamento das estações de tratamento. Para retirar esses resíduos e desentupir os dutos, são empregados produtos químicos altamente tóxicos, o que acaba criando uma cadeia perniciosa.

Entretanto, com a pesquisa científica, o reaproveitamento dos resíduos gordurosos de frituras vem ganhando espaço investigativo com proposição de metodologias de reciclagem, destacando-se entre outros, a produção biodiesel. A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma o RGF em matéria-prima com diversas vantagens ambientais. Podendo contribuir para a economia dos recursos naturais, assim como para a qualidade de vida.

Portanto, neste trabalho de investigação científica em nível de doutorado, considerando as limitações identificadas na transesterificação homogênea, busca-se explorar e investigar o processo de conversão de RGF com a produção de biodiesel por rota catalítica heterogênea etanólica, a fim de avaliar o seu emprego na produção de biodiesel em escala industrial. Com esta rota, pretende-se eliminar a etapa de lavagem, recuperar o catalisador e não gerar efluente líquido. Vislumbra-se ainda a implementação do processo de transesterificação heterogênea com uso de resíduos gordurosos como matéria-prima em substituição aos óleos vegetais *in natura*, aliando-se a atividade de produção de biocombustíveis com a destinação final adequada dos resíduos.

Com a finalidade de somar esforços e competências, e também face à multidisciplinaridade do tema em questão, o trabalho foi realizado com uma parceria entre o Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e o Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) do Departamento de Engenharia Química da Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB). Esta parceria já vem acontecendo entre os dois laboratórios com trabalhos de pós-graduação em nível de mestrado, enfatizando estudos analíticos das emissões gasosas da queima de biodiesel de óleos de fritura e de suas misturas com diesel fóssil em motores de combustão interna. (MIRANDA, 2007).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa científica é realizar estudos de conversão de resíduos gordurosos de fritura com a produção de biodiesel por rota catalítica heterogênea etanólica, eliminando a etapa de lavagem. Com isso, pretende-se minimizar os efeitos negativos associados às etapas de purificação do biodiesel produzido convencionalmente com a catálise homogênea, bem como o reaproveitamento dos resíduos gordurosos de fritura para a produção do biodiesel.

1.2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos que norteiam esta pesquisa são:

- investigar através de experimentos e análises físico-químicas qual o catalisador heterogêneo indicado para a conversão dos resíduos gordurosos em biodiesel neste estudo;
- desenvolver modelos cinéticos aplicáveis a reação de transesterificação heterogênea;
- estudar a cinética da reação executando experimentos de transesterificação por catálise heterogênea em escala de laboratório.

Na sequência apresenta-se uma fundamentação teórica com os principais assuntos pertinentes a esta proposta.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PRINCÍPIOS GERAIS

Desde os primórdios da civilização, a sobrevivência do homem esteve sempre atrelada à exploração dos recursos naturais, gerando grandes quantidades de resíduos, que comprometem a qualidade do meio ambiente, bem como a disponibilidade de recursos naturais para as presentes e futuras gerações.

O decréscimo da disponibilidade dos recursos naturais tem como fator principal o crescimento populacional desordenado associado ao desenvolvimento econômico que, por sua vez, incentiva o consumo exagerado, ultrapassa os limites da disponibilidade dos recursos naturais e afeta o equilíbrio dos ecossistemas.

O consumo exagerado é proporcionado pelos desejos humanos que são ilimitados e insaciáveis, porém os recursos disponíveis para satisfazê-los são insuficientes. Ao longo do tempo, o homem ignorou o fato de que esses recursos eram escassos, simplesmente porque imaginava essa escassez muito distante de sua vida. (CALDERONI, 2004).

No entanto, os desejos insaciáveis dos seres humanos mostram, nos dias atuais, que o perigo dos elevados níveis de consumo não está relacionado apenas aos danos causados pela extração, que conduz a exaustão dos recursos naturais, mas ao processamento e, principalmente, ao destino final, tanto dos resíduos gerados durante o processamento, quanto do produto final descartado em forma de resíduo (BROWN, 1991 *apud* ANDREOLI; PEGORINI, 1998).

O desperdício de matéria-prima e o descarte inadequado dos resíduos revelam os impactos ambientais causados pelo homem sobre o meio ambiente. Os impactos ambientais tornam-se cada vez mais complexos, podendo gerar reações em cadeia com efeitos sinérgicos que repercutem no(s) ecossistema(s), onde os efeitos de uma ação somam-se aos efeitos de outras e, por essa sinergia, produzem um resultado inesperado (COIMBRA, 2004).

O homem não avalia os resultados de suas ações e persiste em ações depredatórias, consumistas e inseqüentes, inferindo as leis da natureza, gerando impactos ambientais e conduzindo o planeta Terra para uma situação catastrófica e insustentável. Portanto, é preciso uma nova forma de pensar e de agir, possibilitando inserir, de maneira consciente, novos

padrões de consumo em nível planetário, permitindo uma nova direção para a atual situação do planeta, entretanto, para isso é necessário uma mudança de paradigma.

Há necessidade premente de uma mudança de paradigma construindo-se uma nova concepção ambiental, no sentido de privilegiar a qualidade de vida ao invés da quantidade de bens à disposição dos indivíduos. Neste mesmo raciocínio, Sterling (2001 *apud* LIMA, 2003, p. 116) salienta que “precisamos ver diferente, deslocar e renovar nosso ponto de vista para compreender e agir diferentemente. Aprendizado e mudança são inseparáveis, pois não é possível mudar sem aprender (ver o novo), ou aprender sem mudar”. Sabe-se que é muito difícil mudar os padrões de vida da atual sociedade, porém é necessário encontrar caminhos capazes de informar a sociedade para que esta se mobilize, discuta e “veja o novo” de forma consciente, buscando alternativas que minimizem os impactos negativos gerados pelo homem.

A busca por ações políticas, inovações tecnológicas, educação ambiental tem sido alternativa de grande valia para a minimização dos impactos negativos gerados pelo homem contemporâneo para viabilizar a sustentabilidade, a fim de garantir não somente a preservação do meio ambiente, como a preservação da espécie humana.

2.2.SUSTENTABILIDADE E DESENVOLVIMENTO

A sustentabilidade é um termo que começou a ser usado pelos ecologistas modernos a partir dos anos 80 e está sendo muito utilizado na conjuntura atual da globalização em áreas de atuação, como econômica, social e ambiental e discutida por vários autores dentro do seu ponto de vista e de sua visão filosófica.

Ruscheinsky (2003, p. 40) interpreta o termo sustentabilidade, dentro de uma visão filosófica, afirmando que “a sustentabilidade no conflito das interpretações consiste em visualizar o ardid e a trama desencadeados como enredo de uma ação histórica, de uma obra de ficção ou ainda de uma peça a ser moldada”.

No entendimento de Coimbra (2004, p. 529), o desenvolvimento sustentável deve considerar os aspectos econômicos e ambientais sem desprezar os aspectos sociais, culturais, científicos e políticos, salientando que:

O desenvolvimento sustentável é um processo, um modelo – não é um objetivo em si mesmo. Por sua vez, ele é impraticável se não lhe agregarem a produção e o consumo sustentáveis. Evidentemente, o aspecto econômico das questões ambientais não pode ser encarado sem as lentes proporcionadas pelos demais aspectos, social, cultural, científico e político. Entre todos eles

há um nexo de cumplicidade, uma vez que o conhecimento, o usufruto e a perpetuação do planeta fazem parte da convergência geral para aquele fim último, que a ciência, a filosofia e a ética procuram explicar.

No que concerne o conceito de desenvolvimento sustentável como ideia-força integradora entre o meio ambiente e o desenvolvimento, Jacobi (1997, p. 385) comenta:

Freqüentemente observa-se o conceito de desenvolvimento sustentável como ideia-força integradora, apesar do consenso que tem sido construído e que serve para impulsionar os enfoques integradores entre o meio ambiente e o desenvolvimento, assim como a forma paralela entre a economia e ecologia. Pode-se afirmar que a transcendência do enfoque sobre o desenvolvimento sustentável radica-se mais na sua capacidade de ideia-força, nas suas repercussões intelectuais e no seu papel articulador de discursos e de práticas atomizadas e que apesar de seguirem fragmentados, tem uma matriz única, originada na existência de uma crise ambiental, econômica e também social.

A afirmação de Ruscheinsky (2003, p. 41) é enfática e coerente, quanto ao conceito de sustentabilidade, dizendo que “a bem da verdade, sustentabilidade consiste num conceito bastante amplo e admite variações de acordo com interesses e posicionamentos, sujeitos a ambigüidades e dilemas quanto ao seu uso e significado”.

Fenzl (1998, p. 2), por seu turno, comenta que “todas as tentativas de vislumbrar um desenvolvimento sustentável decorrem da esperança de poder combinar crescimento e desenvolvimento econômico com justiça social e domínio dos problemas ambientais”.

Dentre os autores citados pode-se dizer que não há um conceito único que defina o termo “sustentabilidade”, porém de alguma forma abordam a complexidade de se encontrar um caminho que conduza ao mesmo discernimento de idéias contemplando todos os aspectos ambientais, econômicos, sociais.

Garantir o desenvolvimento de forma sustentável é uma tarefa árdua e difícil, porém necessária. Atender as necessidades presentes comprometendo as necessidades futuras ou mesmo às presentes, não é desenvolvimento sustentável, é contribuir significativamente com os impactos negativos ambientais ocasionando cada vez mais o desequilíbrio da natureza.

2.2.1. Impactos ambientais

O crescimento populacional e a concentração em grandes cidades, somado ao desenvolvimento industrial, tecnológico e ao crescente consumo de produtos descartáveis

ocasionaram um problema sério devido à grande produção de resíduos em geral. Estes fatores proporcionaram alterações ambientais, sanitárias e sociais.

O olhar da sociedade e do poder público sobre os resíduos e os trabalhos que compõe seu cotidiano sempre ocorreu de uma forma marginal, permitindo silenciosamente a degradação dos recursos naturais, o desperdício do potencial energético, a continuidade da utilização de matéria prima para a manufatura de produtos menos nobres e o risco à manutenção da saúde pública.

O ser humano parece desconsiderar o fato de que é parte da natureza e, ao destruí-la, destrói a si próprio. Referindo-se à interação do ser humano com o meio, Vigotski, (1988, p. 62) afirma que “o controle da natureza e o controle do comportamento estão mutuamente ligados, assim como a alteração provocada pelo homem sobre a natureza altera a própria natureza do homem”.

Todavia, lentamente, a sociedade vem demonstrando sinais de consciência quanto à finitude dos recursos naturais, bem como em relação aos danos irreversíveis causados ao ambiente e, conseqüentemente, aos seres humanos. A comunidade científica, por sua vez, tem procurado soluções para minimizar as diversas formas de agressão ao meio ambiente, sem, contudo, conseguir pleno êxito. Devido ao crescimento exponencial na geração de resíduos, soluções precisam ser estudadas imediatamente, visto que os tratamentos e a disposição final, atualmente, estão tornando-se inadequados para o desenvolvimento sustentável.

É fundamental, do ponto de vista político, econômico e ambiental, na formulação do modelo de gerenciamento de resíduos sólidos, em países como o Brasil, considerar as condições de sua realidade e projetar um sistema adequado e capaz de produzir uma efetiva evolução no tratamento de resíduos e na redução de seus impactos negativos, bem como a utilização dos resíduos como matéria-prima para a produção de energia compatíveis com as necessidades e possibilidades do planeta Terra.

Na busca da sustentabilidade, Calderoni (2004) salienta que o primeiro passo necessário seria aumentar a eficiência energética, porém há a necessidade de uma preparação para a transição rumo a fontes energéticas sustentáveis, sendo que para os recursos não-renováveis é impossível estabelecer um nível de uso de forma sustentável.

Várias pesquisas científicas relevantes têm apresentado soluções em relação à produção de energia por fontes renováveis. Existem muitos resíduos que apresentam

características físicas, químicas e poder calorífico factíveis de serem utilizados como fonte renovável para a produção de energia.

Dentre os vários tipos de resíduos disponíveis, a biomassa residual configura-se como poluente e, portanto, representa custos de tratamento e de disposição final, no entanto, como matéria-prima para a produção de energia, representa recurso renovável e abundante, além de apresentar características físicas e químicas que permite a sua transformação em biocombustível.

A biomassa residual é composta por uma grande variedade e diversidade de resíduos orgânicos, podendo ser de origem doméstica, comercial e industrial. Dentre estes, os mais representativos são os resíduos gordurosos (RG), que apresentam aspectos relevantes tanto do ponto de vista ambiental como econômico.

2.3. BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

2.3.1. Resíduos gordurosos

Os resíduos gordurosos são biomassa residuais à base de triglicerídeos, oriundos de atividades domésticas, comerciais e industriais, basicamente da preparação ou processamento dos alimentos. Entretanto, de acordo com as atividades, há uma grande variedade de RG tais como óleos e gorduras provenientes de fritura dos alimentos, dos processos industriais em indústrias alimentícias e em frigoríficos (frangos, suínos, carnes, peixes), comerciais (restaurantes, pizzarias, congelados, etc.) e das caixas de gorduras residenciais e comerciais.

Os óleos e gorduras são substâncias formadas a partir de ácidos carboxílicos com cadeias carbonadas longas, conhecidos por ácidos graxos. Esses ácidos são, em geral, monocarboxílicos (apresentam apenas um radical carboxila: $-\text{COOH}$), e formam os chamados glicerídeos que, por sua vez, pertencem à família dos lipídios. Os ácidos graxos formadores dos óleos diferem dos formadores das gorduras por possuírem mais insaturações (ligações π) em sua cadeia. Por isto, os óleos possuem menor ponto de fusão e ebulição quando comparados com as gorduras sendo, por isso, geralmente líquidos na temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$), diferentemente das gorduras, que são sólidas nesta temperatura. Existem diferenças entre óleos de origem animal e os de origem vegetal. Óleos de origem animal, em geral, são mais densos que os óleos vegetais, devido ao menor número de insaturações da cadeia carbônica (ZAGO NETO; DEL PIANO, 1996).

No entanto, os óleos e gorduras residuais têm alterações nas suas propriedades físicas e químicas devido às reações químicas tais como hidrólise, polimerização e oxidação, decorrentes dos processos térmicos de preparação ou processamento dos alimentos. Como consequência das reações químicas, as propriedades organolépticas, viscosidade e índice de acidez dos RG são alterados e variam de um RG para o outro, pois os RG são de diferentes fontes e dependem dos alimentos processados. Entretanto, Canakci (2007) classifica os RG em função do percentual de ácidos graxos livres ou índice de acidez em duas classes principais: as graxas amarelas com índices de ácidos graxos livres inferiores a 15% e as graxas marrons com índices superiores a 15%. Esta classificação possibilita o armazenamento e acondicionamento dos RG, não inviabilizando a caracterização física e química para posterior classificação, e avaliação de impactos ambientais e de reaproveitamento.

2.3.2. Reaproveitamento dos resíduos gordurosos

A quantidade de RG descartados é um problema ambiental por afetar a qualidade dos recursos hídricos quando se discute a escassez da água no planeta. No entanto, há viabilidade tecnológica que permite o reaproveitamento dos RG, principalmente devido à versatilidade de uso deste tipo de resíduo.

Apesar da dificuldade de quantificar e coletar, os RG são utilizados nas indústrias para a produção de tintas, ração, massa para vidros, sabão e atualmente vislumbra-se a possibilidade de produção de biodiesel. Na forma de biomassa (óleos vegetais), já se produz biodiesel em escala industrial, porém a utilização de RG na produção de biodiesel em escala industrial é limitada dadas as dificuldades decorrentes do índice de acidez que varia de um tipo de resíduo para o outro, da composição química, em termos de números e tipos de cadeia carbônica. No entanto, diante da disponibilidade desse tipo de resíduo e dos impactos ambientais negativos ocasionados pela sua disposição inadequada e concomitantemente a necessidade emergente de fontes de energia renováveis, vislumbra-se o avanço de pesquisas com resultados positivos, visando à produção de biodiesel em escala industrial a partir dos RG.

2.4. CONVERSÃO DO RESÍDUO GORDUROSO POR TRANSESTERIFICAÇÃO

O uso de óleo vegetal como combustível remonta ao fim do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna (motor diesel), utilizou em seus

ensaios petróleo, álcool e óleo de amendoim como combustível. Entre as décadas de 1930 e 1940, já no século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores de ciclo diesel, mas suas aplicações ficaram restritas a situações emergenciais, como às de guerra. Finalmente, as crises no mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de 70 e 90, aliadas ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental conduziram um movimento no sentido da produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis (SUAREZ, 2004).

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board”, dos Estados Unidos, como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, para a substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel), ou seja, para substituir o óleo diesel.

A diferença entre as propriedades do diesel e dos óleos vegetais resulta principalmente na diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupo funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel. (RAMOS, 1999 *apud* DANTAS, 2006). Essa diferença pode ser observada na Figura 1, onde se apresenta as estruturas do palmitato de etila e o hexadecano (cetano). O palmitato de etila representa o componente de referência para o biodiesel e o hexadecano para o diesel de petróleo.

Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), que por ser um composto oxigenado, apresenta melhor comportamento quando em processo de combustão. (ANASTOPOULOS *et al.*, 2005).

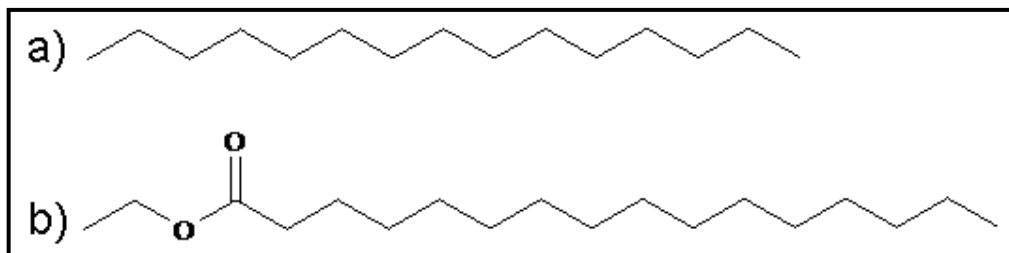


Figura 1: Comparação entre a estrutura do hexadecano (a) e o palmitato de etila (b).

2.4.1 Transesterificação alcalina

Apesar de ser favorável, do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos, assim como a baixa volatilidade e à alta viscosidade dos óleos vegetais que conduzem a problemas na atomização do combustível. (VARGAS 1998, *apud* FELIZARDO, 2003). Esses problemas estão relacionados às características físico-químicas dos óleos em relação ao diesel, que podem ser observados na Tabela 1.

Por outro lado, foram também efetuados estudos sobre as emissões associadas à utilização dos óleos vegetais como substitutos do diesel fóssil. Esses estudos mostraram que apesar dos óleos vegetais serem competitivos com o diesel fóssil, em algumas emissões foram identificados problemas com as emissões de NO_x, aldeídos e cetonas. Além do mais, a combustão de óleos vegetais conduz à formação de acroleína, uma substância muito tóxica, que se forma pela decomposição química do glicerol. (VARGAS, 1998 *apud* FELIZARDO, 2003).

Tabela 1: Especificações de alguns óleos vegetais in natura e do óleo diesel.

Características	Tipos de Óleo					
	mamona	babaçú	dendê	soja	piqui	Óleo diesel
Poder calorífico (Kcal/Kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd	38	38-40	36-49	38	40
Densidade a 25°C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0-4,3
Destilação a 90 % (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1.0	0,5	1,0	nd	2,0	2,0
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% de resíduo seco (%)	nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

Fonte : (NETO; ROSSI, 2000)

Para tentar reduzir os problemas acima descritos, foram consideradas as seguintes soluções: (VARGAS, 1998 *apud* FELIZARDO, 2003).

- Diluição de óleos vegetais com diesel fóssil;
- Formação de microemulsões dos óleos vegetais com álcoois de cadeia curta;
- Pirólise dos óleos vegetais;
- Transesterificação.

A diluição de óleos vegetais com diesel lubrificante torna a mistura mais densa, devido à oxidação e polimerização do óleo vegetal no motor (BRAZ, 1998 *apud* FELIZARDO, 2003).

A formação de microemulsões foi proposta para tentar resolver os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos era conseguida à custa da adição de solventes tais como álcoois (metanol, etanol, etc.). Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que tange aos padrões de atomização, verificou-se que a longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (KHAN, 2002 *apud* FELIZARDO, 2003).

A pirólise consiste na decomposição térmica, a qual envolve de o aquecimento de uma substância entre 450 e 850° C na ausência de oxigênio. Neste processo, consegue-se provocar a quebra das moléculas. Apesar do equipamento necessário para efetuar a pirólise ser dispendioso e as produções serem modestas, os produtos são quimicamente semelhantes aos

combustíveis obtidos por pirólise de produtos petrolíferos. Contudo, o fato da reação de pirólise ocorrer na ausência do oxigênio, diminui os benefícios conseguidos em termos de queima e de emissões poluentes pela utilização de combustíveis oxigenados, visto que o combustível produzido por pirólise apresenta propriedades semelhantes à gasolina, portanto, hidrocarbonetos. (KHAN, 2002 *apud* FELIZARDO, 2003).

No que concerne à transesterificação, esta parece ser a melhor alternativa para a utilização dos óleos vegetais em substituição ao diesel fóssil. Isto porque as características dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito próximas das do diesel fóssil. Além do mais, os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos podem ser queimados diretamente em motores diesel, sem ser necessário qualquer modificação do motor.

Descrição das Reações

O processo de transesterificação de óleos vegetais foi conduzido pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick, muitos anos antes de o motor de ciclo diesel entrar em funcionamento.

A criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, e por isso recebeu este nome. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França, em 1898. O combustível então utilizado era o óleo de amendoim, um tipo de biocombustível obtido por processo de transesterificação.

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel, segundo Shahid e Jamal (2008, *apud* VICHI; MANSOR, 2009) fez a seguinte afirmação:

O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.

O primeiro uso do óleo vegetal transesterificado foi para o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores norte-americanos durante a década de 40, quando buscavam formas mais rápidas de produzir glicerina para alimentar bombas, durante a guerra.

No Brasil, o pioneiro no uso de biocombustíveis foi o Conde Francisco de Matarazzo. Nos anos 60, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café, de forma a retirar suas impurezas impróprias para o consumo humano, foi usado

o álcool da cana de açúcar. Observou-se que a reação entre o álcool e o óleo de café resultava na liberação de glicerina, resultando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel.

O biodiesel é definido quimicamente como um éster de ácido graxo de cadeia longa derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. Os ésteres são formados a partir de reações entre álcoois e ácidos carboxílicos, denominadas de "esterificação". A Figura 2 mostra, de forma simplificada, a reação de esterificação.

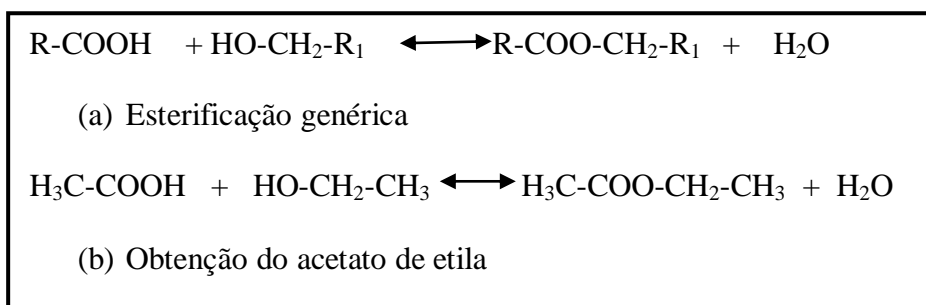


Figura 2: Esquema da reação de esterificação.

Os ésteres também podem ser obtidos através de processos químicos que envolvem álcoois e outro éster, (Figura 3).

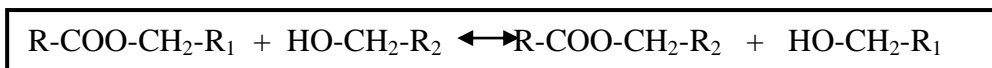


Figura 3: Reação genérica de esterificação envolvendo álcool e éster.

Sínteses desse tipo são denominadas de reações de "transesterificação", nas quais o biodiesel (ésteres) é predominantemente produzido através da reação de transesterificação entre um lipídeo e um álcool, na presença de um catalisador. Como co-produto dessa reação, aparece a glicerina (também chamada de glicerol), conforme Figura 4.

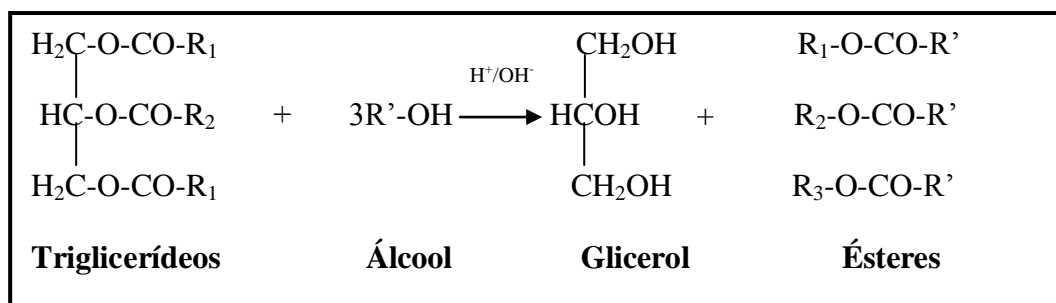


Figura 4: Reação de transesterificação (R₁, R₂, R₃ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R' a cadeia carbônica do álcool reagente).

Fonte: (OLIVEIRA, 2004).

A reação de transesterificação pode ser descrita, de forma geral, como uma reação reversível em que o éster é transformado em outro, pela mudança na porção alcóxi. Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triglicerídeos são convertidas em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. As etapas da transesterificação são apresentadas na Figura 5.

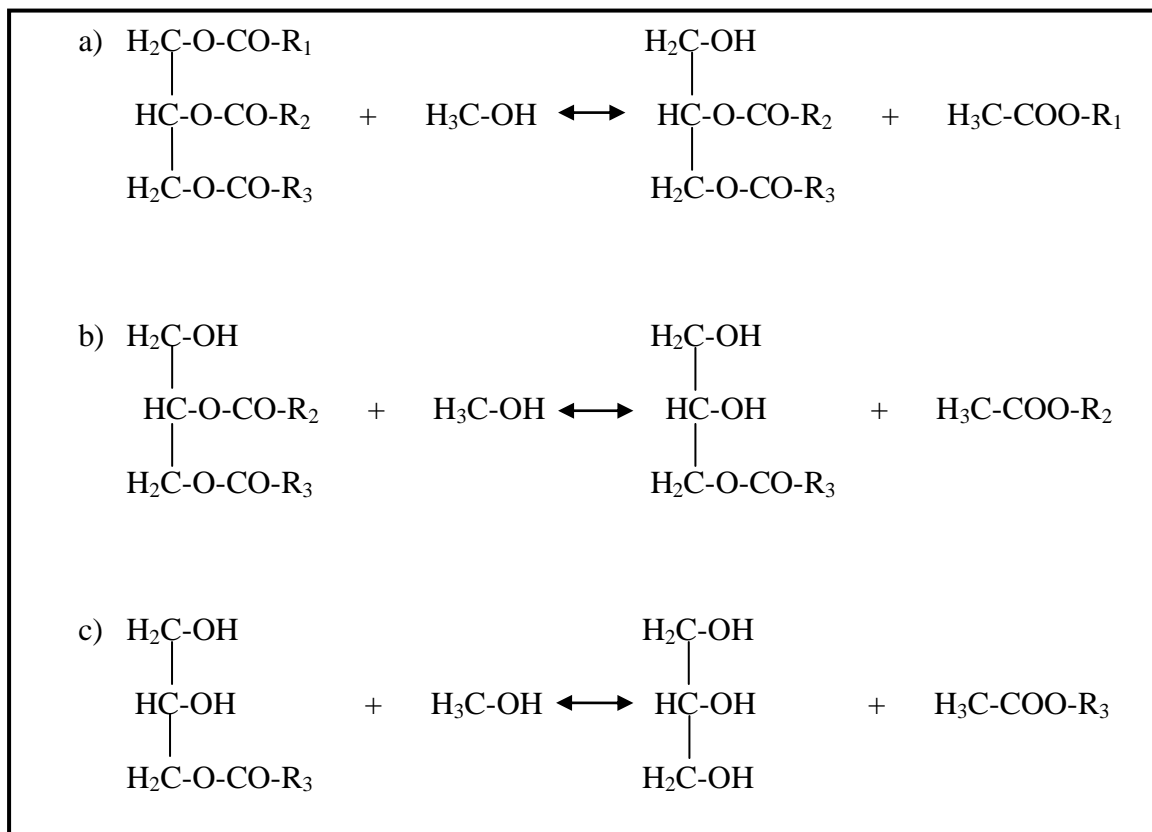


Figura 5: Etapas da transesterificação para a obtenção do biodiesel.

Rotas Utilizadas para a Reação de Transesterificação

A transesterificação dos óleos e gorduras pode ser conduzida por diferentes rotas tecnológicas, entre elas cita-se a homogênea, heterogênea e a enzimática.

Rota Homogênea

Na preparação do catalisador utiliza-se uma base inorgânica ou um ácido mineral dissolvidos no álcool, formando assim uma solução homogênea. Essa rota também pode ser denominada catálise básica ou catálise ácida. Na catálise básica, geralmente as bases

inorgânicas utilizadas são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Na catálise ácida, preferencialmente usa-se o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido sulfônico.

Rota Heterogênea

Nessa rota, utiliza-se uma substância inorgânica no estado sólido, a qual não se dissolve no álcool. Há várias substâncias inorgânicas que podem ser utilizadas nesta rota, como resinas de troca iônica, argilominerais ativados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares que atuam como catalisadores na reação de transesterificação. (SHURCHARDT *et al.*, 1998).

Segundo os autores Choudary *et al.*(2000), Fukuda, Kondo e Noda (2001), Abreu *et al.* (2004) e Suppes *et al.* (2004), a utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção. Também facilitam significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool aplicado em amplo excesso na síntese. Portanto, não há dúvidas de que essas rotas tecnológicas apresentam vantagens técnicas sobre a catálise homogênea, mas estudos de viabilidade econômica de cada uma delas ainda encontram-se bastante incipientes.

a) Catálise heterogênea ácida e alcalina

Embora o uso da catálise tradicional homogênea com NaOCH₃ tenha já sido otimizada para a sua aplicação industrial, existe na literatura o consenso de que a recuperação do catalisador homogêneo é muito complicada, resultando em perda desse material, sendo, portanto, descrita como uma séria desvantagem. Devido a isso, o desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel é, na atualidade, uma área de pesquisa muito ativa e dinâmica, tanto na área acadêmica como industrial (DABDOUB *et al.*, 2007).

Muita atenção tem sido focada em sistemas heterogêneos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina. O uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, pois a recuperação do catalisador é mais simples a partir da mistura sólido-líquido. Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO (KOUZU *et al.*, 2008). Na sequência será discutida a catálise heterogênea com o intuito de se entender melhor

as vantagens, as limitações e o potencial de aplicação desses catalisadores para a produção de biodiesel em escala comercial.

Uma série de catalisadores ácidos e básicos sólidos com características de ação heterogênea foram intensivamente pesquisados, nos últimos anos, o que se reflete no número crescente de publicações e patentes na área. Na literatura podem ser encontrados diversos outros tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadas (MA; HANNA, 1999; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, porém sempre sob alta temperatura e pressão, além de longos tempos reacionais requeridos. Isso tem limitado muito a aplicação industrial dos mesmos, a despeito de simplificarem o processo de produção facilitando a separação do catalisador e as etapas de purificação (CANTRELL *et al.*, 2005).

Até o presente só existe uma descrição da produção comercial de biodiesel por transesterificação baseada no emprego de um catalisador heterogêneo que tem sido comercializado pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) e pela empresa Axens (HILLION *et al.*, 2007). O uso desse catalisador, que é um óxido de zinco e alumínio e que seria 100% insolúvel no meio reacional e, portanto, realmente heterogêneo, foi anunciado em 2004 e provavelmente pelo alto consumo energético (alta temperatura e alta pressão) do processo, assim como pela sua baixa atividade, não tem resultado em uma utilização expressiva no mercado internacional.

Outra descrição na literatura sobre o emprego, na indústria, de um catalisador heterogêneo envolve a reação de esterificação para a produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos destilados de óleo de palma (dendê). Neste caso o álcool empregado foi o metanol e o catalisador à base de nióbio (Nb_2O_5) (GARCIA *et al.*, 2008). Porém, os nossos trabalhos com a empresa produtora deste biodiesel e análises de materiais contidos nesse produto indicam que o catalisador é o ácido metanossulfônico.

Grandes esperanças são depositadas na aplicabilidade de catalisadores heterogêneos, porém para que eles sejam economicamente competitivos, é necessário que este catalisador

seja muito eficiente a temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo 2 a 3 kg/cm² de pressão. Ainda na busca pelo catalisador ideal podemos enumerar outras qualidades requeridas:

- o catalisador deverá realizar de preferência a transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres (AGLs), simultaneamente, possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica sem a necessidade de refino ou pré-tratamento;
- o catalisador deve ser tolerante à presença de água e AGLs;
- deve atuar em temperaturas moderadas e de preferência à pressão atmosférica;
- o catalisador deverá ser 100% insolúvel no meio reacional, atuando de forma 100% heterogênea, para facilitar a sua remoção e a purificação, tanto da fase glicerosa quanto do biodiesel;
- o catalisador deverá ser reutilizável mantendo a sua atividade e possibilitando o seu reuso ou recuperação por reativação;
- apresentar alta eficiência e atividade;
- não deverá promover reações paralelas que resultem na formação de sabões ou outras substâncias, que não sejam os monoalquil ésteres e a glicerina.
- não ter a sua atividade catalítica diminuída para poder ser reutilizado;
- de preferência ser produto de fácil obtenção comercial;
- não apresentar barreiras econômicas intransponíveis;
- deve promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Rota Enzimática

Nessa rota são utilizadas lípases como glicerol éster hidrolases e E.C.3.1.1.3.¹, que são enzimas cuja função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação. As lípases estão presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas, fungos e bactérias,

¹ Do inglês “Enzyme Commission” o primeiro dígito (3) denota o nome da classe (hidrolase), o segundo dígito (2), a subclasse (atua sobre ligações éster), o terceiro dígito (1), a sub-subclasse (carboxil éster hidrolase) e o quarto dígito (3), é o número de série dentro da sub-subclasse e significa que a enzima atua sobre triacilglicerídeos.

onde desempenham um papel chave na biodegradação de lipídios. Como enzimas (catalisadores) apresentam algumas vantagens sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos que demandam condições brandas de temperatura e pressão. (FACIOLI; GONÇALVES, 1998; UOSUKAINEN, LINKO, LAMSA, 1998). Como desvantagens, as enzimas ainda apresentam importantes limitações tecnológicas, como o custo, a disponibilidade no mercado (ainda restrita a poucas empresas transnacionais) e a exigência de tempos de reação longos, dificultando o seu uso em processo industrial. No entanto, as evoluções na área da tecnologia enzimática tendem a minimizar estes problemas, fazendo com que a tecnologia enzimática possa vir a ser considerada uma alternativa viável a transesterificação. (FACIOLI; GONÇALVES, 1998; UOSUKAINEN; LINKO, LAMSA, 1998).

Nascimento, Costa Neto e Mazzuco (2001) experimentaram este processo enzimático de transesterificação com seis tipos de lipases diferentes, variando também o tipo de óleo e a presença ou não de solventes no processo. Este processo apresenta algumas vantagens em relação ao processo químico, como facilidade de separação do catalisador, obtenção de produtos de maior pureza, possibilidade de uso do etanol na reação, porém tem algumas desvantagens, como, longo tempo de reação e o custo das enzimas.

Rota por Condição Supercrítica

A reação de transesterificação também pode ser efetivada sem a presença de nenhum catalisador. Saka e Kusdiana (2001) usaram o metanol em condições supercríticas, temperatura de pré-aquecimento entre 350 e 400 °C, pressão entre 45 e 65 MPa e proporção molar de 1:42 de óleo de canola para metanol. A vantagem do método é reduzir o tempo de reação para 240 segundos e simplificar o procedimento de purificação por não usar nenhum catalisador, no entanto as desvantagens consistem na utilização de altas temperaturas e pressões.

Este novo processo de produção de biodiesel, com metanol supercrítico, comparado com os processos catalíticos, é mais simples na purificação dos produtos, apresenta um baixo tempo de reação e é sustentável do ponto de vista energético e ambiental (DERMIBAS, 2002).

A rota por condição supercrítica, em diferentes condições de operações, tem sido estudada por alguns pesquisadores como: Diasakou et.al, 1998; Saka e Kusdima, 2001; Demirbas, 2002; Madras et.al, 2004; Cao et.al, 2005; Hegel et.al, 2007.

Para Hegel et.al (2007), a síntese de biodiesel em temperaturas e pressões elevadas ocorre com a completa miscibilidade entre o óleo e o álcool utilizado como reagente. E, para os pesquisadores, essa completa miscibilidade dos reagentes ocorre mesmo abaixo da temperatura crítica do álcool, que é o componente mais volátil da mistura.

No entanto, os melhores rendimentos parecem ocorrer em condições de temperatura e pressão capazes, não somente de solubilizar as fases líquidas dos reagentes, mas de proporcionar a miscibilidade de todos os componentes em uma fase homogênea, situada dentro da região supercrítica da mistura, ou próxima dela.

Saka e Kusdiana (2001), afirmam que a síntese de biodiesel por condições supercríticas apresenta vantagens em relação ao processo de transesterificação por via catalítica, visto que, os ácidos graxos livres esterificam-se em presença do álcool supercrítico. Já, a água presente no meio reacional favorece a formação de ésteres alquílicos e facilita a separação glicerina, que é mais solúvel em água do que no álcool.

Sendo assim, a síntese de biodiesel na condição supercrítica ocorrerá independente da qualidade dos óleos vegetais utilizados na sua produção, o que representa um aspecto positivo ao processo.

2.4.2 Rota tecnológica predominante

Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido à velocidade e simplicidade da reação, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais. (MA e HANNA, 1999; ZAGONEL e RAMOS, 2000; PETERSON *et al.*, 1998; RAMOS *et al.*, 2003). Além disso, as reações de transesterificação catalisadas por álcali são mais rápidas do que as conduzidas em meio ácido. (MA e HANNA, 1999; VICENTE, MARTINEZ, ARACIL, 2004). Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores como os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio. (VICENTE, MARTINEZ, ARACIL, 2004; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; BONDIOLI *et al.*, 1995). Entretanto, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente

empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos. O uso de KOH como catalisador da transesterificação também pode proporcionar benefícios ambientais, uma vez que o sal obtido a partir da neutralização da água de lavagem apresenta grande utilidade na fertilização de áreas agricultáveis, como plantações das oleaginosas, que servirão como matéria-prima na produção de biodiesel (VICENTE, MARTINEZ, ARACIL, 2004).

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez (menor do que 1mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Uma desvantagem adicional desta rota tecnológica é formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção alcóxido correspondente, que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a saponificação dos triglicerídios paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem na combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor. (MITTELBAACH; TRITTHART, 1985). Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Portanto, é extremamente necessário o emprego de etapas eficientes de lavagem do produto para garantir a remoção total de contaminantes como sabões e glicerol livre ou ligado, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (Agência Nacional do Petróleo, ANP) para o seu uso no setor automotivo.

Segundo estudos realizados por Vicente, Martinez e Aracil (2004), quando os hidróxidos de sódio ou de potássio foram empregados como catalisadores da transesterificação metílica do óleo de girassol, além da saponificação dos triglicerídios, houve também uma perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicerínica. Isto corre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases. Como resultado da menor massa molecular do hidróxido de sódio em comparação com a quantidade correspondente de hidróxido de potássio, uma maior concentração de sabão é gerada durante a transesterificação com NaOH. Conseqüentemente, a quantidade de ésteres metílicos dissolvidos na glicerina é maior na

reação com 1% (m/m) NaOH, em comparação ao sistema com 1% (m/m) KOH, ambos em relação à massa de óleo empregada no processo.

Livre destas restrições, a catálise com alcóxidos de metais alcalinos fornece rendimentos elevados em pouco tempo, mesmo se aplicados em baixas frações molares (0,5 mols%). No entanto, são comercialmente mais caros que os hidróxidos correspondentes. Por outro lado, a alcoólise conduzida com carbonatos de sódio e potássio como catalisadores, em fração de 2 a 3 mol%, também podem proporcionar bons rendimentos em ésteres metílicos. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Para todos os efeitos, a transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Jenry-Louis L^e Chatelier (1850-1936). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool), e também da otimização de outros parâmetros, tais como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional. (MA e HANNA, 1999; 2002; RAMOS *et al.*, 2003).

Etapas da reação de transesterificação pela rota homogênea

As etapas da transesterificação pela rota homogênea, resumidamente consistem em:

- Pré-tratamento das matérias-primas;
- Preparação do catalisador;
- Transesterificação;
- Purificação.

Essas etapas são apresentadas na Figura 6.

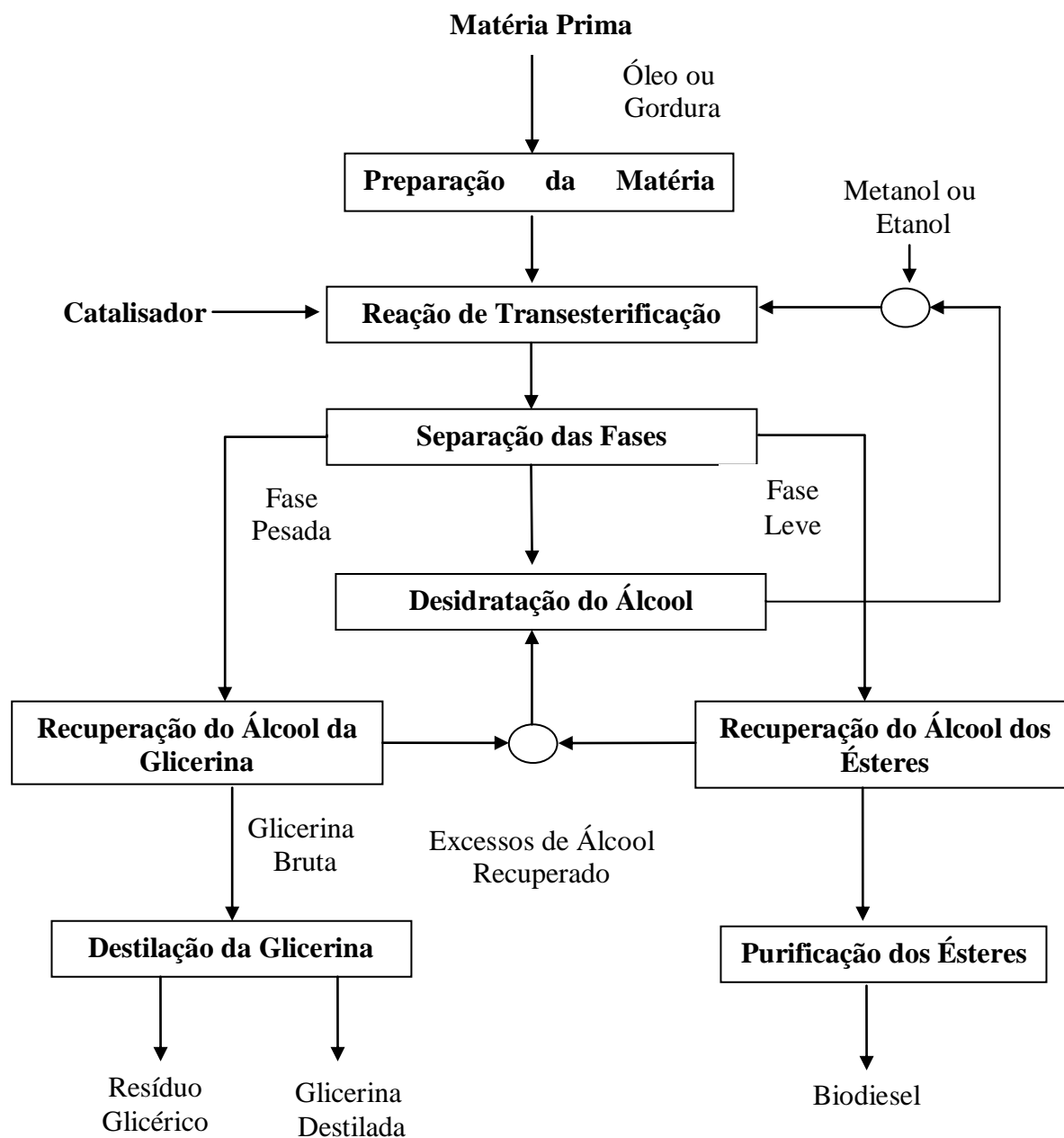


Figura 6: Etapas da transesterificação.

Fonte: (HOLANDA, 2004).

Pré-tratamento da Matéria-prima

O pré-tratamento consiste em verificar a origem dos RG, as características físicas e químicas, tais como teor de umidade, índice de acidez, que são indispensáveis para a escolha do tipo de catálise. Nesta etapa se faz a filtragem para retirar sólidos suspensos (restos de alimentos) e secagem da amostra, pois a água dificulta a reação de transesterificação.

Preparação do Catalisador

A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente os de baixo peso molecular, sendo os mais estudados os alcóois metílico e etílico. Freedman *et al.* (1986, *apud* OLIVEIRA, 2004) demonstraram que a reação com metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol. O etanol pode ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 2%), visto que a água atua como inibidor da reação. A separação da glicerina obtida como subproduto, no caso da síntese do éster metílico, é recuperada mediante decantação (OLIVEIRA, 2004).

A obtenção do biodiesel é feita através da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários e pode ser realizada tanto em meio ácido como em meio básico (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Vale salientar que no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta de álcool etílico, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar na tomada de decisão. O uso do etanol tem vantagem sobre o uso do metanol quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica pode desaparecer (PARENTE, 2003 *apud* DANTAS, 2006).

Porém, para que ocorra a reação de transesterificação, é fundamental o controle da reação de formação do catalisador. Como se observa na Figura 7, o elétron do ânion hidróxido ataca o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação O-H, produzindo água e o ânion metóxido. O metóxido, por sua vez, é o catalisador propriamente dito de produção dos ésteres lineares (biodiesel). Seu elétron em excesso ataca as moléculas do óleo vegetal, deslocando a glicerina. Paralelamente, a hidroxila, em equilíbrio, e o metóxido competem entre si, forçando a reação de saponificação (indesejada). Substituindo o metanol por etanol, na reação de formação do catalisador (nesse caso, o ânion etóxido), a ligação O-H do etanol é mais forte do que aquela do metanol, uma vez que o efeito indutivo de repulsão de elétrons do grupo etila é maior que o metila. Isso faz com que a disponibilidade de catalisador para a reação na rota etílica seja bem menor que na rota metílica. Em outras palavras, considerando as mesmas condições operacionais, a reação de produção de biodiesel pela rota etílica é muito mais lenta que pela rota metílica (PARENTE JR; BRANCO, 2004).

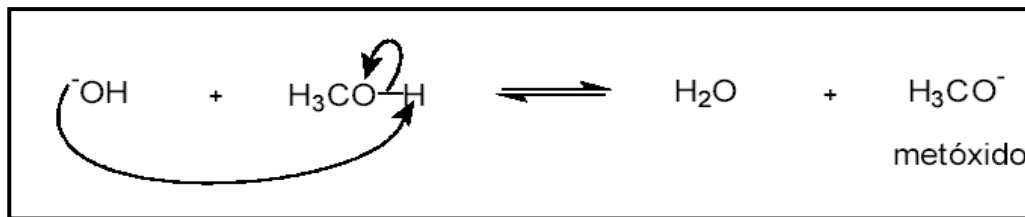


Figura 7: Reação de formação do catalisador.

NYE *et al.* (1983) procederam ensaios experimentais da reação de transesterificação para óleo de fritura com seis tipos de álcoois: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-etoxietanol e dois catalisadores: uma base KOH e um ácido H₂SO₄. O maior rendimento foi obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando hidróxido de potássio como catalisador.

Entretanto, várias pesquisas tem demonstrado que as condições de operações e as características dos óleos são primordiais para a escolha da rota. Óleos com elevados índices de acidez (acima de 3%), é recomendada a catálise ácida na reação de transesterificação, pois os ácidos graxos livres reagem com a base e saponificando a reação (ZHANG *et al.*, 2003).

O álcool etílico ou o metílico são os mais empregados na produção do biodiesel, sendo que a quantidade percentual pode variar de 18 a 35%. E os catalisadores mais usados são o hidróxido de potássio (KOH) ou o hidróxido de sódio (NaOH). Sua quantidade em massa vai depender da acidez do óleo de origem, podendo variar de 0,5 a 2,5 gramas para cada 100 ml de óleo (PETERSON *et al.*, 1995; ALCÂNTARA; AMORES; CANOIRA, 2000; KARAOSMANOGLU; BEKER, 1996; NYE *et al.*, 1983; ZAGONEL, 2000).

Reação de Transesterificação na Rota Homogênea

A literatura aponta que a conversão dos triglicerídeos na reação de transesterificação depende do tipo álcool e das proporções utilizadas no processo, dos diferentes tipos de catalisadores e das suas quantidades, da agitação da mistura, da temperatura e do tempo de reação (ZAGONEL 2000; CANAKCI, GERPEN, 1999; HANNA; ALLY; CUPPET, 1996).

O tempo de duração da reação afeta a produção de biodiesel, realizada por bateladas, no entanto deixa de ser uma variável em instalações mais sofisticadas onde o biodiesel é produzido em fluxo contínuo (DROWN; COX; WOOD, 1995).

A rotação do agitador da mistura influencia o processo de obtenção do biodiesel. Segundo Alcântara, Amores e Canoira (2000), a reação de transesterificação realizada em um reator com agitação de 600 rpm se mostrou mais eficiente e rápida quando comparada a uma rotação de 300 rpm. É claro que, a agitação facilita a homogenização da mistura e consequentemente os choques entre as moléculas, entretanto há outras variáveis que favorecem a reação, como temperatura, tempo de reação, proporção álcool:óleo.

Outro fator que afeta o rendimento da reação de transesterificação de óleo usado em frituras é a presença de água e ácidos graxos livres. O rendimento da reação pode ser aprimorado se o óleo usado em fritura for submetido à pré-secagem, para redução dos teores de água e ácidos graxos livres (ZAGONEL, 2000).

Segundo Freedman, Butterfield e Pryde (1986), para que os rendimentos de biodiesel sejam superiores a 95%, a razão molar álcool:óleo deve ser de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente 0,5-1,0% em relação a massa de óleo deve ser usada.

Ácidos de Brönsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores na transesterificação ácida, preferencialmente os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para a conversão total dos reagentes. Outra desvantagem consiste na contaminação com catalisadores ácidos residuais que podem atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão e, por isso, devem ser eliminados completamente do produto final, implicando mais etapas de purificação (CANAKCI; GERPEN, 1999). Contudo, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuam índices de acidez superiores a 1%, tais como os óleos utilizados em frituras. Estes óleos possuem grandes quantidades de ácidos graxos livres não conversíveis em biodiesel via catálise alcalina porque, estando livres, reagem rapidamente com o catalisador, produzindo sabões, que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água.

No caso da utilização da catálise ácida homogênea, esta apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção do resíduo de catalisador do material esterificado. Normalmente, a remoção do catalisador é feita através de lavagem da mistura com metanol, que é separado da fase orgânica (óleo) por extração com solvente imiscível com o óleo, normalmente glicerina.

Com este procedimento, uma parte dos ácidos graxos esterificados é perdida, reduzindo o rendimento do processo. Para contornar esse problema, podem-se empregar catalisadores sólidos ácidos ou catálise enzimática.

Purificação

A lavagem dos ésteres se faz necessária para que se retire o excesso de catalisador para atender às normas da ANP 255. Segundo Peterson *et al.* (1996), a lavagem dos ésteres é feita pela adição de água na proporção de 30%, seguida de agitação à temperatura ambiente. Entretanto, constata-se, na prática, que esta metodologia proporciona emulsões que diminuem o rendimento do biodiesel. Para evitar estes inconvenientes, Felizardo (2003) sugere a lavagem com uma solução aquosa de ácido clorídrico, numa concentração de 0,5%.

2.4.3 Transesterificação e tratamento de efluentes

A produção de biodiesel no Brasil hoje é feita principalmente pelo processo de transesterificação química utilizando óleos vegetais, gorduras de animais ou óleos e gorduras residuais pela rota metanólica ou etanólica com catalisadores inorgânicos. Esse sistema de produção com catalisadores inorgânicos apresenta impactos ambientais negativos na medida em que gera resíduos ou efluentes com elevada necessidade de tratamento e atenuação, o que também encarece o produto final. Nesse contexto, é importante a busca por processos alternativos que sejam menos poluentes e mais eficientes.

Para Gelbard *et al.* (1995) e Haas *et al.* (2000), o processo químico comumente empregado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, na qual um óleo vegetal triglicérido como, por exemplo, o óleo de soja, reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino, sendo os mais utilizados o NaOH e o KOH) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina.

A etapa de lavagem do processo de produção do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, esta merece grande atenção por parte dos pesquisadores no que diz respeito às quantidades utilizadas e meios de tratabilidade e reaproveitamento deste efluente. Deste modo, faz-se necessário um tratamento eficaz e de baixo custo para o efluente gerado de modo que possa atender aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 15 de março de 2005, enquanto não surge uma legislação específica para este efluente em particular.

A composição da água residual é variável, depende do tipo e da quantidade dos óleos processados.

As características específicas dos efluentes são a alta demanda química de oxigênio (DQO), alto teor de óleos e graxas, sulfatos, sólidos em suspensão (SS), nitrogênio e fosfatos. Além disso, há também compostos fenólicos, metais pesados, catalisadores, substâncias oxidáveis e pesticidas usados no crescimento do vegetal e matéria graxa em suspensão ou micro-dispersa.

As técnicas mais aplicadas no tratamento dos efluentes de óleos vegetais são:

- Processos físico-químicos: flotação, floculação e coagulação
- Processos biológicos

A geração de efluente líquido é na proporção de cerca de 10 litros por kg de produto processado e uma DQO da ordem de 4000 a 6000 mg/L (IMPACTOS, 2010).

Em uma usina de biodiesel situada no norte de Goiás o sistema de tratamento de efluentes foi composto por gradeamento e filtro de areia, seguido de caixa separadora de óleo, com medição de vazão, seguindo para um tanque de aeração, com separação dos sólidos em leitos de secagem, seguindo a parte líquida para reciclagem ao processo.

O tratamento químico pode ser uma alternativa segundo Goldanil *et al.*, (2010), com agentes flocculantes mostrou-se economicamente viável, tendo em vista que, para uma indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000L, o custo do tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa além da possibilidade de reuso da água tratada no próprio processo.

Atualmente, verifica-se em literatura um aumento da potencial necessidade do tratamento de águas residuárias resultantes do processo de produção de biodiesel. Em especial os processos de tratamento biológicos anaeróbio devem ser considerados, pois além de possibilitar a remoção de matéria orgânica, produzem pelo biogás gerado o metano, tornando o processo de produção de biocombustível economicamente mais vantajoso. Neste contexto, começam a surgir em literatura alguns trabalhos relacionados ao tratamento anaeróbio de efluente de produção de biodiesel (YAZDANI; GONZALEZ, 2007).

2.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL

Os combustíveis, de maneira geral, são caracterizados por diferentes métodos para a determinação de suas propriedades. Neste item, analisa-se a composição química e algumas propriedades físicas e químicas do biodiesel de diversas origens. Aborda-se também as emissões de particulados e gases, após a queima de diferentes tipos de biodiesel.

O biodiesel é formado por diferentes tipos de ácidos graxos, principalmente o ácido oleico, o linoleico e o palmítico. O éster de soja usado em frituras, obtido por Hanna *et al.* (1996), possui 55,5% de ácido oleico, 23,2% de ácido linoleico e 11,8% de ácido palmítico, somando 90,5% da composição percentual dos ácidos graxos (Tabela 2). Já o éster de soja usado em frituras, obtido por Alcântara, Amores e Canoira (2000), possui 4,5% a menos de ácido oleico, 42,2% a mais de ácido linoleico e praticamente o mesmo percentual de ácido palmítico (Tabela 3).

Tabela 2: Principais ácidos graxos presentes em biodiesel de diferentes origens.

Ésteres	Autores	Oleico C18:1 (% em peso)	Linoleico C18:2 (% em peso)	Palmítico C16:0 (% em peso)	Soma (%)
Éster de soja usado em fritura	Hanna et al. (1996)	55,5	23,2	11,8	90,5
Éster de soja usado em fritura	Alcântara, Amores e Canoira (2000)	53	33	12	98
Éster de óleo usado em fritura (OUF)	Karasomanoglu e Becker (1996)	26	59,1	7,9	93
Éster de girassol	Ziejewski (1993)	18,7	69,3	6	94
Éster etílico de soja	Clark et al. (1984)	22	51	10	83

Fonte: (COSTA NETO *et al.*, 1999).

A densidade e a viscosidade são características comumente medidas entre os combustíveis. Desde o ano 2000, o óleo diesel tipo D, ou Metropolitano, é usado nas regiões

metropolitanas. Ele tem uma variação na faixa de densidade relativa de 0,82 a 0,87 e de viscosidade de 1,6 a 6,0 cSt².

Os valores de densidade e da viscosidade dos ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) variam conforme o tipo de óleo e processo de sua obtenção. A Tabela 3 enumera a densidade e a viscosidade obtida para diferentes tipos de biodiesel. Pode-se observar que a viscosidade dinâmica, a 40°C, do éster metílico de óleo de palma encontra-se nos limites aceitáveis de 1,9 a 6,0 das normas padronizadas da ASTM³. (COSTA NETO; ROSSI, 1999).

Tabela 3: Densidade e viscosidade medida por alguns autores.

Autores	Óleo	Densidade (Kg/m³)	Viscosidade
Karosmanoglu Beker (1996)	Óleo usado em fritura	924	41,68 cSt 38°C 28,84 cSt 50°C
Masjuki (1993)	Éster metílico de palma	871	4,6 cSt 40°C
Mittelbach e Franzens (1996)	Éster metílico de canola	880	6,5 a 8 cSt
Özaktas (2000)	B ₂₀ D ₈₀	884	7,77 cSt
Sil (1995)	Éster metílico de óleo de palma	875	4,71 cSt 40°C

Fonte: (COSTA NETO *et al*, 1999).

Outra análise importante para o estudo do biodiesel de diferentes origens é a composição elementar. O éster metílico de óleo de frituras, analisado por Mittelbach e Tritthart (1988), possui 77,4% de carbono, 12% de hidrogênio, 11,2% de oxigênio e 0,03% de enxofre. Esses valores percentuais estão próximos dos limites aceitos da composição elementar estabelecidos pela American Society for Testing and Materiais – ASTM, conforme a Tabela 4.

² A unidade física em CGS (centímetro-grama-segundo) para a viscosidade cinemática é *stokes* (S abreviado ou St), nomeado após George Gabriel Stokes. É expressada às vezes nos termos dos *centistokes* (cS ou cSt). No uso de ESTADOS UNIDOS, *stoke* é usado às vezes como o formulário singular. 1 stokes = 100 centistokes = 1 cm²·s⁻¹ = 0.0001 m²·s⁻¹.

³ Do inglês: American Society for Testing and Materiais.

Tabela 4: Análise elementar típica de biodiesel.

Elemento	Método de Teste ASTM %	Valor Aceitável
Carbono	D3176	76,5
Hidrogênio	D3176	12,5
Enxofre	D3177	0,02
Oxigênio	D3176	11,0

Fonte: Padrões ASTM para o biodiesel (TICKELL 1999).

Hosny (1991) utilizou espectrometria por absorção atômica em três métodos diferentes para determinar a quantidade de chumbo, cádmio, zinco e cobre presentes nos óleos usados em fritura de alimentos coletados em diversas regiões da cidade de Cairo, no Egito. A quantidade de chumbo presente nos óleos de fritura analisados se mostrou significativamente maior para aqueles óleos utilizados em regiões de alto tráfego de veículos automotores em comparação àqueles provenientes de áreas com menor intensidade. Isso se deve ao uso do chumbo tetraetila como aditivo na gasolina para aumentar o poder de antidetonante, prática ainda realizada por vários países. Neste caso, provavelmente, o chumbo incorporou-se ao solo e foi absorvido pelas plantas oleaginosas durante transporte da seiva.

Outra característica é o poder calorífico, que representa a quantidade de energia contida em um quilograma de combustível. O diesel metropolitano possui poder calorífico de 10.766 kcal/kg (PETROBRAS, 2001). O poder calorífico do éster metílico proveniente de óleo de soja medido por Mittelbach; Enzelsberger, Franzens (1999) e Clark *et al.* (1984) foi de 9.440 kcal/kg e 9.522 kcal/kg, respectivamente. Já o éster metílico de óleo usado em frituras de alimento tem o poder calorífico de 8.971 kcal/kg. (MITTELBACH; ENZELSBERGER; FRANZENS,1999).

O ponto de inflamabilidade e o ponto de ignição são outras duas propriedades características dos combustíveis. O ponto de inflamabilidade representa a temperatura na qual o óleo queima durante um tempo mínimo de 5 segundos. O valor mínimo estabelecido pela ASTM para o biodiesel é de 100 °C (Tabela 5).

Tabela 5: Valores limites e normas padronizadas da ASTM para o biodiesel.

Elemento	Método ASTM	Valor Aceitável	Unidade de Medida
Gravidade Específica	D1298	0,86-0,90	g/cm ³ a 15°C
Poder calorífico	D2382	17,65 min.	btu/lb
Ponto de névoa	D2500	-	graus Fahrenheit
Ponto de fluidez	D97	28 max.	graus Fahrenheit
Inflamabilidade	D93	100 min.	graus Celsius
Viscosidade cin. a 40°C	D445	1,9-6,0	mm ² /seg
Água e sedimentos	D2709	0,05 max.	% volume
Corrosividade ao cobre	D130	No. 3b Max.	Grau de corrosão
Teor de enxofre	D2622	0,05 max.	% massa
Resíduo de carbono	D4530	0,05 max.	% massa
Número de cetano	D613	40 min.	-
Teor de cinzas	D482	0,02 max.	mg/g
Neutralização/acidez	D664	0,80 max.	% massa
Metanol	Cromatografia Gasosa	0,20 max.	% massa
Glicerina	Cromatografia Gasosa	0,02 max.	% massa
Glicerina total	Cromatografia Gasosa	0,24 max.	% massa
Éster	Cromatografia Gasosa	97,50 min.	% massa

FONTE: Padrões ASTM para o biodiesel (TICKELL 1999).

O ponto de ignição (ou ponto de fulgor) indica a temperatura mínima na qual o óleo forma, com o ar, uma mistura inflamável. Testes feitos no “Southwest Research Institute” concluíram que o ponto de ignição das misturas de biodiesel aumenta à medida que aumenta a porcentagem de biodiesel. Assim, tanto o biodiesel puro (superior a 149°C) como suas misturas com o diesel de petróleo oferecem mais segurança de armazenagem, manuseio e utilização do que o diesel fóssil.

A decomposição térmica do éster metílico de óleo usado em fritura, analisado por Mittelbach e Tritthart (1988), inicia-se em temperaturas próximas a 307 °C, enquanto o diesel, a 189°. Essa diferença ocorre por causa da estrutura insaturada dos óleos vegetais que formam compostos poliméricos durante a reação química dos glicerídeos. (BRASIL-MDIC, 1985a).

Tabela 6: Propriedades do éster metílico obtido de óleo usado.

Densidade (g/cm ³) ASTM D- 1298	Temperatura de destilação °C ASTM D-86			Índice de cetano ASTM D- 4737
	10%	50%	90%	
0,883	331,3	336,0	342,1	52,91

Fonte: (ALCÂNTARA; AMORES; CANOIRA (2000).

Nas Tabelas 6 e 7 observa-se que as temperaturas em 10%, 50% e 90% da destilação do biodiesel produzido por Mittelbach e Tritthart (1988) e por Alcântara, Amores e Canoira (1999) são praticamente as mesmas.

Tabela 7: Especificações do diesel US-2D e do éster metílico de óleo usado em fritura.

Propriedade	US-2D	Éster metílico de óleo usado em fritura
Densidade a 15°C	0,849	0,888
Ponto de ebulição(°C) ^a	189	307 (1%)
10%	220	319
20%	234	328
50%	263	333
70%	286	335
80%	299	337
90%	317	340
Ponto de ebulição(°C)	349	342(95%)
Aromáticos(% V/v) ^b	31,5	-
Índice de cetano ^c	46,1	44,6
Número de cetano ^d	46,2	50,8
Proporção HC ^e	1,81	3,62 ^f
Poder calorífico(MJ/Kg)	42,30	37,50

^a ASTM D-86 análise de correção para ASTM D-2887; ^b ASTM D-1019, ácido oleico mais hidrocarbonetos ; ^c este índice estima o número de cetano API a 50% de destilação, ASTM D-976; ^d o número de cetano descreve a qualidade de ignição do diesel, ASTM D-613; ^e taxa de HC descreve o número médio de átomos de H/número de átomos de C; ^f cálculo do fator de carbono por %C, %H e %O.

Fonte: (MILTTELBAACH; TRITTHART, 1988).

Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor, principalmente quando o motor é acionado sob condições de baixa temperatura. Uma forma de contornar o problema é o pré-aquecimento do óleo, que pode ser feito através da água de arrefecimento do motor ou da sua diluição com outros óleos insaturados.

Segundo Hanna *et al.* (1996), as misturas de etanol com o éster metílico reduzem a formação de cristais para a faixa de temperatura estudada de 22 a -16 °C. Também observaram que os ácidos graxos saturados e insaturados não apresentaram efeitos na temperatura de cristalização para a faixa de 0°C a 22°C. Entretanto, para temperaturas abaixo de 0°C, os ácidos graxos saturados cristalizaram muito mais rápido do que os não saturados.

Misturas de ésteres com diesel, em diversas proporções como 2%, 5%, 20%, 50%, 75% foram estudadas e publicadas pela Secretaria de Tecnologia Industrial (BRASIL-MDIC, 1985b). No entanto, os ésteres alquílicos para serem considerados combustíveis devem atender integralmente os parâmetros fixados pelas especificações, como as normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003), DIN (Detsches für Normung, 2003) ou a Portaria nº 42 da ANP (Agência Nacional do Petróleo), que estabelece as características físicas e químicas para que o produto seja aceito no mercado brasileiro (Tabela 8).

Tabela 8: Especificações Preliminares para o Biodiesel (B100) no Brasil

Propriedades	Limites	Métodos
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	NBR14598; ISO/CD3679
Água e sedimentos	0,05 máx.	D2709
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	Anotar	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Cinzas sulfatadas (% m/m)	0,02 máx.	NBR9842; D874; ISO3987
Enxofre (% m/m)	Anotar	D5453; EN/ISO14596
Corrosividade ao cobre por 3h a 50°C	1 máx.	NBR14359; D130; EN/ISO2160
Teor do éster (% m/m)	Anotar	EN 14103
Número de cetano	Anotar	D613; EN/ISO5165
Ponto de névoa (°C)	7	NBR14747; D6371
Resíduos de carbono (% m/m)	0,1 máx.	D4530; EN/ISO10370
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,80	NBR14448; D664; prEN14104
Glicerina livre (% m/m)	0,02	D6854; pr1405-6
Glicerina total (% m/m)	0,38 máx.	D6854; prEN1405
Curva de destilação 90% (°C)	360 máx.	D1160
Fósforo (mg/Kg)	Anotar	D495; prEN1407

Tabela 8: Especificações Preliminares para o Biodiesel (B100) no Brasil (continuação).

Propriedades	Limites	Métodos
Massa específica a 20°C (Kg/m ³)	Anotar	NBR7148/14065;D1298/4052
Álcool (m/m)	0,50 máx.	prEN14110
Número de iodo	Anotar	prEN14111
Monoglicérides (% m/m)	Anotar	D6584; prEN14105
Diglicérideo (% m/m)	Anotar	D6584; prEN14105
Triglicérideo (% m/m)	Anotar	D6584; prEN14105
Na + K (mg/Kg)	10 máx.	prEN14108-9
Aspecto	LII (límpido isento de impurezas)	-----
Estabilidade oxidativa à 1100C (h)	6 min.	prEN 14112

Fonte: Portaria nº 42 da ANP (Agência Nacional do Petróleo)

2.6 BIODEGRADAÇÃO DO BIODIESEL

A biodegradação refere-se ao processo pelo qual os microorganismos utilizam o composto orgânico como fonte de carbono e energia. Na biodegradação os compostos são facilmente quebrados em moléculas mais simples, tal como dióxido de carbono e água.

Pesquisas comparativas de biodegradação do biodiesel e diesel numa solução aquosa, realizadas por Tickel (1999) constataram que 95% da amostra de biodiesel degradou em 21 dias, enquanto o diesel degradou apenas 40% neste mesmo período. O acréscimo de 20% de biodiesel ao diesel contribuiu para uma degradação duas vezes maior.

Do ponto de vista ambiental, a biodegradabilidade do biodiesel em relação ao diesel representa um aspecto positivo, porém no que concerne ao transporte e armazenamento representa um problema, pois o torna suscetível à contaminação microbiana.

O biodiesel apresenta uma grande afinidade com a água, esta propriedade higroscópica do produto eleva consideravelmente o seu teor de água simplesmente ao entrar em contato com a umidade do ar (GERPEN *et. al.*, 1997).

A presença da água é fundamental para o desenvolvimento de microorganismo. E os metabólitos ácidos, provenientes do metabolismo microbiano, têm sido apontados como um fator que reduz o pH da fase aquosa em tanques de armazenamento de óleo, o que pode acelerar o processo de corrosão interna nos tanques (VIDELA, 1994).

Para evitar o desenvolvimento de populações microbianas no biodiesel, são indicados procedimentos físicos e químicos, garantindo assim, a qualidade final do produto durante o armazenamento.

Como procedimentos físicos tem se adotado a drenagem da fase aquosa, também denominada água de lastro (PASSAMANN, 2003). No entanto, o formato do tanque pode dificultar uma drenagem completa, impedindo que toda a água seja removida (WESTBROOK, 1998). A limpeza e drenagem das mangueiras e filtros, impedem o acúmulo da água formada nos lastros (PASSAMANN, 2003).

O controle de populações microbianas também pode ser feito através de aplicações antimicrobianas (biocidas) (GONÇALVES *et al.*, 2002).

Nos EUA, existe a prática de adicionar biocidas ao combustível armazenado. Já no Brasil, ainda não são utilizados produtos com propriedades biocidas junto aos aditivos no combustível, embora estudos tem sido realizados neste sentido (PASSAMANN, 2003).

No entanto, para garantir o armazenamento, a qualidade e a comercialização do biodiesel, novas tecnologias deverão ser desenvolvidas, porém, sem causar danos ambientais.

2.7 IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DO BIODIESEL

A preocupação com o meio ambiente tem aflorado crises não somente ambientais, como econômicas e sociais, mobilizando órgãos internacionais para buscarem alternativas viáveis de sustentabilidade. Porém, esse desafio não tem sido muito fácil diante dos inúmeros problemas ambientais.

A crise energética mundial é proporcionada devido ao crescimento populacional e à utilização de combustíveis fósseis, os quais, além de serem de fontes não-renováveis, têm provocado sérios desequilíbrios ambientais, principalmente no ciclo biogeoquímico do carbono, em que o carbono já fossilizado retorna ao ciclo em forma de CO₂ devido a sua combustão por ações antropogênicas.

O gás carbônico presente na atmosfera é um importante componente do efeito estufa, um fenômeno atmosférico natural que faz com que a Terra permaneça aquecida após o pôr-do-sol e se resfrie lentamente durante a noite. Isto ocorre porque gases como o gás carbônico (CO₂), vapor de água (H₂O), metano (CH₄), ozônio (O₃) e óxido nitroso (N₂O) são praticamente impermeáveis ao calor emitido pela superfície terrestre aquecida (radiação terrestre). Em função dessa propriedade física, a temperatura média global do ar, próximo à

superfície, é de 15 °C e na sua ausência, atingiria os 18 °C abaixo de zero, portanto, o efeito estufa é benéfico à vida no planeta Terra. No entanto, o gás CO₂, que é acrescentado na atmosfera proveniente da combustão dos combustíveis fósseis, contribui, provavelmente para o “aumento” do efeito estufa, provocando o aquecimento global e comprometendo a vida no planeta Terra. Diante deste contexto, a substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis como os biocombustíveis, possibilita reverter o excessivo e crescente uso de energia não renovável para um maior crescimento das taxas de uso de energias renováveis.

A transformação prévia do elemento químico carbono (C) da sua forma original de gás carbônico (CO₂) para a forma de biomassa (carboidratos), por meio da fotossíntese, e desta para a forma de biocombustível (ésteres etílicos), através do processo de transesterificação, é, sem dúvida, o grande fator de sustentabilidade ambiental do biodiesel, principalmente quando se usa a biomassa residual para a sua produção. (KHALIL, 2004). Na Figura 8, observa-se que o biodiesel produzido a partir de biomassa residual gera gás CO₂, porém este gás compõe o ciclo, que é então novamente absorvido, tornando assim o balanço positivo para a produção do biodiesel. É fundamental considerar que neste processo ocorrem reduções significativas das emissões gasosas, tais como: óxido sulfuroso, hidrocarbonetos aromáticos, monóxido de carbono e materiais particulados. Já, o CO₂ emitido pela combustão do diesel não pertence ao ciclo natural do carbono, desencadeando um balanço negativo de CO₂ na atmosfera e contribuindo para o aquecimento global.

As características físico-químicas do biodiesel possibilitam que, quando em combustão, as taxas de emissões gasosas sejam menores do que as taxas de emissões oriundas da combustão do diesel fóssil. Segundo Peterson e Hustrulid (1998), a combustão de um litro de biodiesel libera cerca de 1,15 vezes a quantidade de CO₂ liberada por litro de diesel fóssil. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção, durante o processo da fotossíntese das oleaginosas. (SHEEHAN *et al.*, 1999; TÜV, 2002). Portanto, a substituição do diesel pelo biodiesel tem como consequência a redução das taxas de emissões gasosas causadoras do aumento do efeito estufa. (PETERSON; HUSTRULID, 1998).

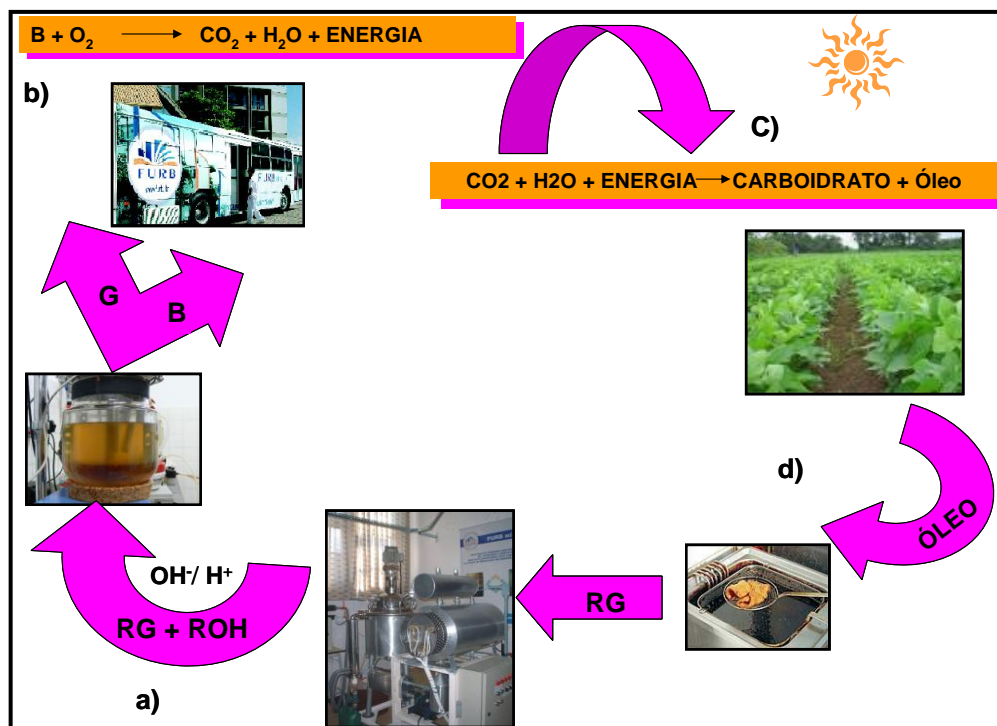


Figura 8: Ciclo dos Resíduos Gordurosos.

a) a reação de transesterificação com álcool metílico ou etílico (R-OH) em meio básico ou ácido, tendo como matéria-prima resíduos gordurosos (RG) e como produto o biodiesel (B) e a glicerina (G); b) na combustão, o motor consome oxigênio e libera dióxido de carbono, água e energia; c) as plantas oleaginosas utilizam o dióxido de carbono, água e energia solar para produzir carboidrato e óleo; (d) o óleo é extraído e utilizado no processamento de alimentos. As qualidades do óleo perdem-se com o tempo de utilização e ao invés de ser descartado para o meio ambiente pode servir como matéria-prima para a reação de transesterificação, fechando assim o ciclo.

Um estudo conjunto do Departamento de Energia, do Departamento de Agricultura e do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas dos Estados Unidos mostram que o biodiesel reduz em 78% as emissões de CO, e afirmam que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio (LIMA, 2004).

Peterson e Hustruli (1998) e Epa (2002) salientam que as emissões de gases poluentes, tais como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos poliaromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e CO₂ são bem menores para o biodiesel em comparação ao petrodiesel, demonstrando que o uso deste em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente.

Entretanto, a substituição total do diesel de petróleo por ésteres metílicos de óleo de soja, diminui as emissões de CO₂, CO, HC, CPAs, SO_x e MP nas proporções de 78-100, 48, 67, 80, 99 e 47%, respectivamente Tüv (2002) e Parente (2003), o que representa um ganho

ambiental em termos de emissões atmosféricas. Porém, vários estudos têm demonstrado que as emissões de NO_x são realmente maiores para o biodiesel, pois a câmara de combustão do motor foi projetada para a queima de um combustível de composição química distinta. Sendo assim, o aumento na emissão de NO_x pode ser resolvido através de ajustes na regulagem do ponto de injeção do motor (LAURINDO, 2003). A utilização de conversores catalíticos, a exemplo do que ocorre hoje nos carros à gasolina pode ser uma alternativa para a diminuição do NO_x (TÜV, 2002). No entanto, a ausência total de enxofre em sua composição química confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há emissões de gases sulfurados (SO_x), sendo uma das desvantagens em motores movidos a derivados de petróleo. Na ausência de gases sulfurados, na combustão do biodiesel, há uma contribuição efetiva para a minimização do fenômeno da chuva ácida (CHANG *et al.*, 1996). Estudos realizados por Özaktas (2000) com biodiesel de óleo de fritura revelaram que o acréscimo de 20% de biodiesel no diesel reduz a quantidade de N_xO_y emitido.

Outro fator preocupante, relacionado às emissões atmosféricas, é a emissão do material particulado pelos combustíveis fósseis, principalmente o diesel, que podem emitir partículas com diâmetro inferior a $10\ \mu\text{m}$, cujas partículas ultrapassam o sistema de filtragem (aparelho mucociliar) e alojam-se nos brônquios e alvéolos pulmonares, provocando problemas no aparelho respiratório, como: alergias, asma, bronquite, entre outros. Em particular, os veículos movidos a óleo diesel são grandes emissores de material particulado, sendo que 80% do material particulado é fuligem (fumaça preta). Esta fuligem é composta principalmente de carvão, o qual absorve substâncias tóxicas, irritantes e cancerígenas. Depositadas nos alvéolos, causam danos à saúde devido à longa permanência. Entre os veículos à diesel, os ônibus urbanos são, certamente, as maiores fontes emissoras, principalmente devido ao grande número de coletivos que circulam nos centros das cidades (TSCHÖKE *et al.*, 2000).

Para responder à questão da periculosidade das partículas emitidas pela queima dos combustíveis, é cada vez mais necessário conhecer o tamanho e a forma destas. A geometria delas depende do combustível, da atomização deste no ar, do processo de combustão e dos parâmetros de operação do motor. Um campo de pesquisa que tem colaborado para responder estas questões é o da microscopia eletrônica de transmissão paralela, com o desenvolvimento de técnicas especiais de captação de partículas dos gases de escape (TSCHÖKE *et al.*, 2000).

Tschöke *et al.* (2000) determinaram a concentração e os diâmetros das partículas utilizando um impactor Berner, de baixa pressão, de dez escalas. O tempo de coleta no

impactor foi de 240 segundos para 5 amostras ao longo do cano de escape e duas situações de carga foram experimentadas, uma a 100% e outra a 75%. Verificou-se que o éster metílico de canola apresentou uma menor concentração (mg/m^3) de particulados e com menores diâmetros, 31 nm contra 46 nm do diesel mineral.

Ali, Hanna e Borg (1995) também constataram uma diminuição linear dos níveis de fumaça, de 0,22 a 0,39 g/kW.h, com o aumento das frações de biodiesel e álcool em cinco misturas ternárias contendo diesel, etanol e éster metílico derivado de gordura animal.

Algumas iniciativas de uso de biodiesel vêm sendo desenvolvidas no Brasil, com a finalidade de se obter dados comparativos entre a eficiência dos combustíveis biodiesel e diesel convencional. Em Curitiba - PR efetuou-se, em 1999, um estudo patrocinado por uma empresa de ônibus coletivos. Durante os ensaios, que se prolongaram por aproximadamente quatro meses, observaram-se comportamentos específicos da mistura contendo 20% de biodiesel dissolvido em diesel convencional (B20) em um conjunto de 20 ônibus. Para se obter dados comparativos, 20 outros veículos semelhantes, como teste, foram alimentados com diesel convencional puro, transitando nas mesmas condições (Agência de Notícias de 18 de novembro de 1999). A quilometragem rodada por estes ônibus ultrapassou a casa dos 100 mil quilômetros. O desgaste no sistema de injeção foi irrelevante em relação aos benefícios ambientais. A chamada "fumaça preta" do óleo diesel diminuiu em 32%, embora os testes tenham revelado que o uso do biodiesel implicou num aumento de 5% do consumo de combustível, no entanto essa desvantagem é compensada pela minimização de emissão de particulado.

Nos testes realizados com biodiesel por Lopes *et al.* (2006), usando um trator para verificar a opacidade da fumaça, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Síntese da análise de variância e do teste de médias para a opacidade da fumaça.

Tipo de Biodiesel (TB)	Opacidade (m^{-1})
Etílico	1,13 a
Metílico	1,15 b
Proporção	
B ₀	1,50 a
B ₅	1,46 b
B ₁₅	1,40 c
B ₂₅	1,01 d
B ₅₀	0,94 e
B ₇₅	0,88 f
B ₁₀₀	0,80 g
Teste F	
TB	19,2 **
BN	1992,6*
TBxBn	2,2 ^{NS}
C.V.	1,5

Médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. NS: não significativo ($P>0,05$); *: significativo ($P<0,05$); **: significativo ($P<0,01$); C.V.: coeficiente de variação.

Fonte: (LOPES *et. al.*, 2006).

De acordo com os pesquisadores, não ocorrem interações entre os fatores tipo de Biodiesel e proporção. Quanto ao fator tipo de Biodiesel, pode se observar que o éster etílico teve menor opacidade da fumaça. Nas proporções estudadas, as diferenças são significativas entre B₀, B₅, B₁₅, B₂₅, B₅₀, B₇₅ e B₁₀₀, sendo claramente constada na Figura 9, que evidencia a redução da opacidade à medida com o aumento da quantidade de Biodiesel, com variação de 47% entre as faixas máxima e mínima da mistura (B₀ com B₁₀₀). Pressupõe-se que a redução da opacidade esteja relacionada com a eficiência da combustão do biodiesel em relação ao diesel de petróleo, sendo tais resultados idênticos aos encontrados por Schumacher (2005) e Summer *et al.* (1986, *apud* LOPES *et al.*, 2006).

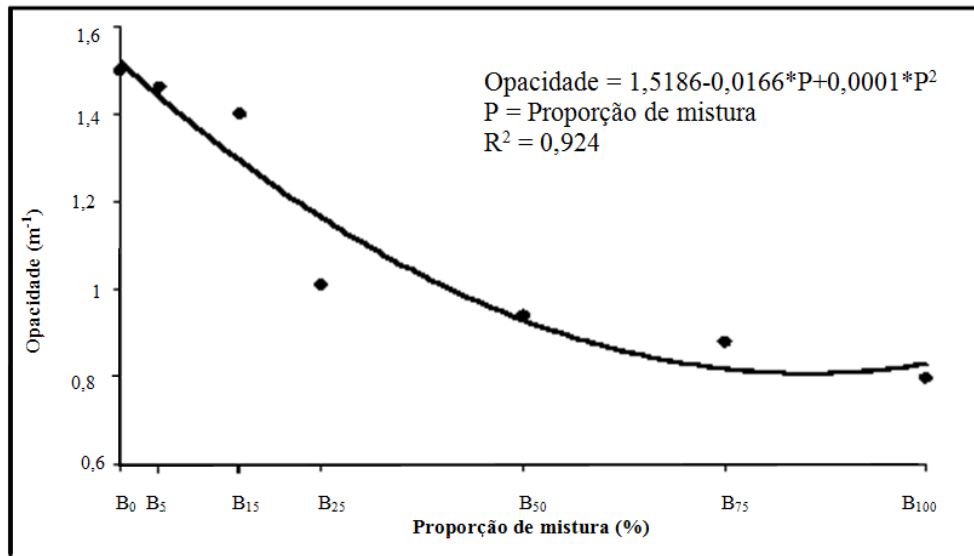


Figura 9: Representação gráfica da opacidade da fumaça em função da proporção de mistura biodiesel e diesel. Fonte: (LOPES *et al.* , 2006).

Considerando os benefícios ambientais que se tem com a substituição do diesel mineral pelo biodiesel, tanto nas questões relacionadas à poluição atmosférica quanto aos recursos naturais disponíveis, pode se afirmar que o biodiesel é viável e necessário.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos geral e específicos desta pesquisa, executou-se sistematicamente um conjunto de atividades de investigação científica em três grandes frentes:

Atividade (a): Caracterização dos resíduos gordurosos com a seleção e/ou elaboração de procedimentos analíticos para a determinação de suas principais propriedades físico-química, como o índice de acidez, o índice de iodo, massa específica.

Atividade (b): Preparação, caracterização e aplicação do catalisador heterogêneo para a reação de transesterificação;

Atividade (c): Execução de experimentos de transesterificação por catálise heterogênea em escala de laboratório, análise físico-química do biodiesel e estudos cinéticos da reação.

Apresenta-se na seqüência as atividades de pesquisa, os materiais e métodos necessários a sua execução e as atividades experimentais realizadas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GORDUROSOS

Para caracterizar os resíduos gordurosos é necessário classificá-los de acordo com a origem, analisar e determinar as principais propriedades físico-químicas, utilizando normas de procedimentos analíticos. Dentre as análises propostas na atividade (a), foi utilizado o método titulométrico para determinar o índice de acidez disposto na NBR 14248, o índice de iodo disposto na BS ENS 14111, e a massa específica (ASTM D1298).

3.1.1 Índice de acidez e acidez pelo método titulométrico

O índice de acidez é dado pela massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos numa grama de amostra. A acidez é a percentagem de ácidos graxos de óleo, gordura ou RGF. A acidez pode ser expressa em ácido láurico (C12:0) nos óleos de palmiste⁴, ácido palmítico (C16:0) nos óleo de palma e ácido oleico (C18:1) em todas as outras gorduras e óleos. O procedimento resume-se na neutralização dos ácidos graxos livres em uma amostra de 2 g de RG dissolvida em 25 mL de

⁴ Óleo de palmiste: óleo é extraído da amêndoa do fruto da palmeira oleaginosa *Elaeis guineensis*.

uma solução éter:álcool (2:1) com 2 gotas de fenolftaleína 1%. A titulação é efetuada até ao ponto de viragem da fenolftaleína, ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente na amostra, com uma solução aquosa 0,1N de hidróxido potássio. O cálculo do índice de acidez em mg de KOH/g de amostra e da acidez expressa em percentagem de ácido oleico é realizado com as Equações (1) e (2), respectivamente:

$$\text{Índice de acidez (mg de KOH/g de amostra)} = \frac{5,61V f}{m} \quad (1)$$

$$\text{Ácido oléico (\%)} = \frac{2,82V f}{m} \quad (2)$$

Onde:

V- volume em mL da solução de KOH 0,1N gasto na titulação;

f - fator de correção da solução de KOH 0,1N (padronizada);

m - massa da amostra de RG .

3.1.2 Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo indica o grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs pode ser aplicado a óleos que não contenham ligações conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ocorre nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. Quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo. Pesa-se em um erlenmeyer de 500 mL 0,25g de amostra de RGF e adiciona-se 10mL de tetracloreto de carbono ou clorofórmio e 25mL de solução de Wijs, agita-se cuidadosamente para que ocorra a homogeneização, fecha-se o frasco deixando em repouso durante um tempo de 30 minutos à temperatura ambiente e na ausência de luz. Após a reação, a diferença na quantidade de iodo é determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1M com 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água. Titula-se até o aparecimento de uma coloração amarela, então adiciona-se 1 a 2mL de uma solução de amido 1% e continua-se a titulação até o desaparecimento da cor azul. Prepara-se uma determinação do branco e procede-se da mesma maneira. O índice de iodo é calculado pela Equação (3).

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_2 - V_1) * M * 12,69}{m} \quad (3)$$

onde:

M – molaridade da solução do tiosulfato de sódio;

m – massa da amostra, expressa em gramas;

V₁ – volume da solução de tiosulfato gasto na titulação, expresso em mL;

V₂ – volume da solução de tiosulfato gasto no ensaio em branco (sem gordura).

3.1.3 Massa específica

Define-se massa específica como sendo a massa do fluido (m) considerada por unidade de seu volume (V).

A massa específica é determinada por imersão do densímetro no líquido (a uma temperatura constante), possibilitando a leitura diretamente na escala. A determinação da massa específica por este método é muito fácil de realizar e também muito rápida, podendo ser realizada a uma temperatura diferente dos 15° C, efetuando posteriormente a correção necessária com o auxílio das equações (7) e (8) (FELIZARDO, 2003):

$$\rho_{15} = \rho_t + 0,723(T - 15) \quad (4)$$

Onde:

ρ_{15} – massa específica a 15° C, em kg/m³;

ρ_t – massa específica determinada à temperatura T, em kg/m³;

T – temperatura do ensaio, em ° C.

Os densímetros são calibrados para uma única temperatura de referência, sendo necessário efetuar correções à temperatura de calibração caso esta não seja os 15° C:

$$\rho_{15} = \frac{\rho_t}{1 - 23 \times 10^{-6}(T - 15) - 2 \times 10^{-8}(T - 15)^2} \quad (5)$$

Onde:

ρ_{15} e ρ_t são definidos na Equação (5) e T é a temperatura de calibração do densímetro.

As correções permitem obter a massa específica a 15° C, possibilitando comparar os resultados obtidos entre as amostras analisadas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Com base em referências bibliográficas tais como Fogler (2002), Lizuca, Ogasawara e Tanabe (1983), Wolke e Buffon (2002) e em testes preliminares realizados, foi definido o tipo de catalisador e o seu respectivo suporte. Vários testes foram realizados com carvão ativo tipo pó e granulado, variando a concentração do catalisador, temperatura e tempo da reação. No entanto, nesses experimentos realizados, não foi possível determinar a conversão dos triglicerídeos. Prosseguiu-se nas investigações e novos testes foram realizados com pentóxido de nióbio.

A reação de transesterificação somente ocorreu com a utilização de pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) impregnado em meta-caulim, sendo este procedimento um dos méritos acadêmicos desenvolvidos nesta pesquisa de doutorado. Foi necessário impregná-lo devido a sua granulometria ser extremamente pequena (aparência em forma de pó), dificultando a conversão dos triglicerídeos e a sua separação do meio reacional. Diante dos testes positivos, optou-se pelo ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como catalisador ideal para o pretendido estudo cinético da catálise heterogênea na reação de transesterificação. A rota definida foi a etanólica, pois se entende que o etanol é uma matéria-prima de fonte renovável e os resíduos de óleo de fritura (ROF) foram a matéria-prima utilizadas no estudo cinético na reação de transesterificação.

3.2.1 Preparação do catalisador

Na preparação do catalisador utilizou-se pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) cedidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e caulim (Al_2O_3 - SiO_2) pela Empresa Votorantim.

A amostra de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi submetida a análise de termogravimetria, o que permitiu detectar a melhor temperatura de calcinação.

A amostra de caulim (Al_2O_3 - SiO_2), foi pesada e submetida à secagem em estufa Quimis, modelo Q318, à temperatura de 105°C até peso constante. Após a secagem foi calcinada em um forno mufla J-PROLAB, modelo SE5, à temperatura de 700°C por 6 h até peso constante passando de caulim para metacaulim, conforme fluxograma da Figura 10.

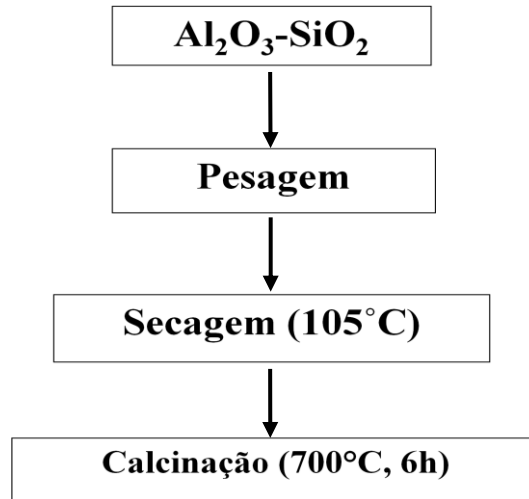


Figura 10: Preparação do catalisador

A impregnação foi realizada preparando uma solução aquosa 1:10 de pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a 25% em relação à massa dos sólidos. As amostras foram misturadas durante 12 horas e filtradas a vácuo, o sólido foi pesado e secado em estufa à temperatura de 105°C , conforme fluxograma da Figura 11. Após a secagem, a amostra foi calcinada a uma temperatura de 600°C por 8h até peso constante.

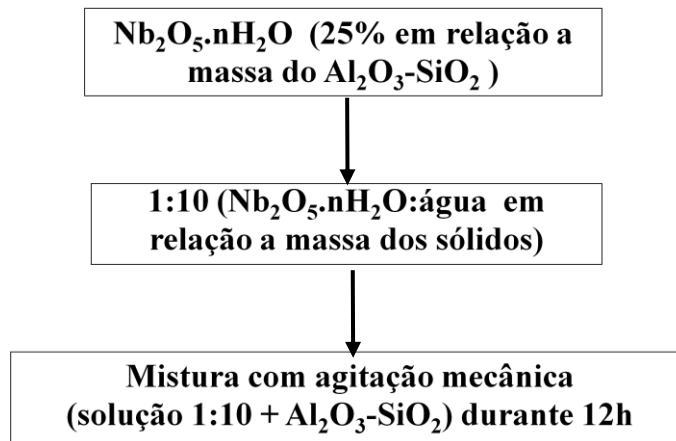


Figura 11: Preparação da solução aquosa ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

3.2.2 Caracterização do catalisador

As amostras do catalisador ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram submetidas à técnica de Termogravimetria e Calometria Diferencial de Varredura, em equipamento NETZSCH STA 409 PC, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), foi realizada em um espectrofotômetro Nicolet 510P ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, 256 varredura, resolução 4 cm^{-1}) nas

condições ambiente. Para determinar a área de superfície utilizou-se o método BET a 77 k com analisador automático Quantachrom NOVA 4200e, usando N₂ na isoterma de adsorção. A microscopia eletrônica analítica foi realizada no JEOL 2010F, equipamento com um campo de emissão eletrônica usado para a investigação de Microscopia Eletrônica de transmissão de Alta-Resolução.

3.3 APLICAÇÃO DO CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Testes preliminares foram realizados a fim de definir as temperaturas, os percentuais de massa do catalisador e o tempo de reação.

3.3.1 Materiais utilizados nos testes preliminares e na padronização do método

Os materiais utilizados nos testes preliminares e na padronização do método foram:

- RGF (resíduo gorduroso de fritura) oriundo do restaurante universitário da FURB;
- etanol P.A. 99,5% (marca Qhemis) + Nb₂O₅/Al₂O₃-SiO₂, nas proporções 3%, 5% e 10% em relação a massa de RGF;
- hexano P.A. (marca Qhemis);
- éter etílico P.A. (marca Qhemis);
- balão de fundo redondo capacidade de 250mL;
- reator de vidro encamisado fechado, capacidade de 500mL;
- condensador de refluxo;
- seringa plástica;
- mangueiras de silicone;
- funil de separação;
- proveta;
- béquer;
- bastão de vidro;
- espátula;
- agitador mecânico modelo Q235- marca Quimis, com hélice de três pás e velocidade com regulagem entre 100 e 1700 rpm;
- manta de aquecimento marca Fisatom com regulador de temperatura (máx. 300°C);

- banhos termostatzado, marca microquímica (modelo MQBTC99-20);
- - - 800°C) da Samrelo;
- balança semi-analítica modelo BG-1000, marca Gehaka de capacidade 1.010g e precisão $\pm 0,01$ g;
- bomba a vácuo da Quimis (modelo Q-355B), velocidade com regulagem entre 100 e 1700 rpm e temperatura entre 50 e 320°C;
- agitador magnético com aquecimento da Fisatom (modelo 752A);
- centrífuga marca Excelsa II, modelo 206 MP.

3.3.2 Testes preliminares

A reação de transesterificação foi realizada em escala reduzida com um balão de capacidade de 250 mL e sistema fechado com refluxo (Figura 12). O etanol P.A. 99,5% previamente preparado com 3% (m/m) do catalisador em relação ao RGF, foi adicionado a amostra de RGF na proporção 1:1(RGF/etanol). Os testes com a mistura (RGF/etanol) foram realizados nas temperaturas a 63C°, 73C°, 83C°, sob agitação mecânica e tempo de reação de 4 horas. As temperaturas definidas neste experimento foram com base em reações de transesterificação homogênea já realizada em estudos anteriores. Após a reação, o álcool em excesso foi destilado a vácuo obtendo-se o produto. Devido ao baixo rendimento de ésteres neste procedimento, realizaram-se outros testes aumentando o percentual de catalisador de 3% para 5% e depois para 10%, onde obteve-se o melhor rendimento.

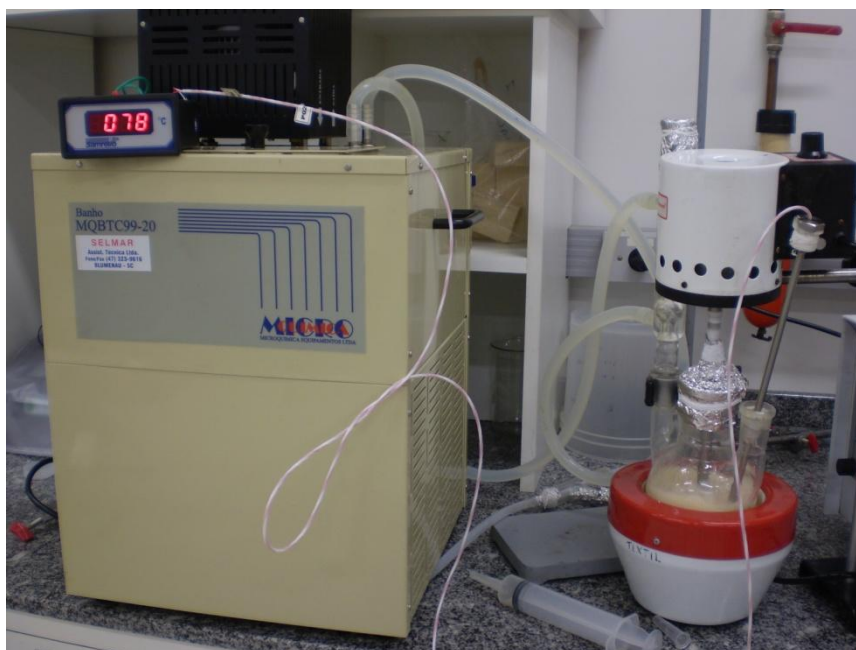


Figura 12: Aparatos utilizados nos testes preliminares

3.3.3 Padronização do método para a determinação do rendimento de ésteres na reação

Para determinar o rendimento dos ésteres obtidos na reação de transesterificação, realizou-se uma destilação com 10g da amostra resultante da reação. A amostra foi pesada e misturada com 50mL de hexano, 10mL de éter etílico e 50mL de água. A mistura foi colocada em um funil de separação, ocorrendo à separação da fase aquosa e fase orgânica. A fase aquosa foi descartada, conforme observa-se na Figura 13.

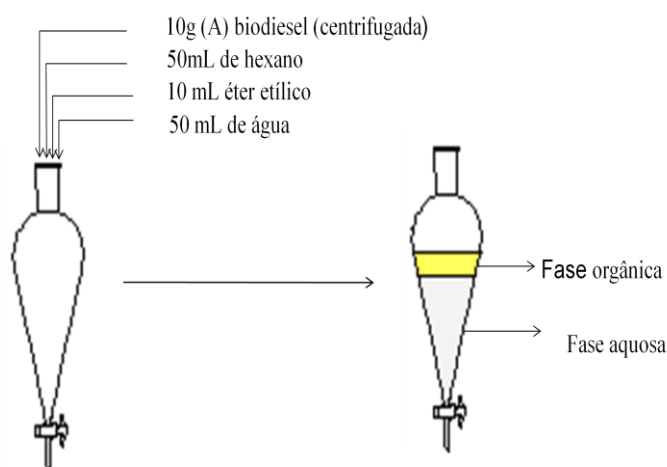


Figura 13: Determinação do rendimento da reação.

Já, a fase orgânica, foi colocada dentro de um balão de destilação e pesada em balança semi-analítica modelo BG-1000, marca Gehaka de capacidade 1.010g e precisão $\pm 0,01g$. Após a pesagem a amostra foi aquecida a uma temperatura de 40°C em manta de aquecimento da marca Fisatom com regulador de temperatura, ocorrendo a evaporação dos solventes, Figura 14.



Figura 14: Destilação da amostra resultante da reação de transesterificação.

Deixou-se esfriar a amostra e pesou-se novamente registrando a sua massa. Após, a fase orgânica foi submetida a uma destilação a vácuo, por um tempo de aproximadamente 4 horas a temperaturas que oscilaram entre 220-250°C, o fluxograma desta etapa está representado na Figura 15. A amostra destilada foi pesada e registrando-se a sua massa. A determinação dos ésteres foi realizada mediante cálculos estequiométricos da reação de transesterificação.

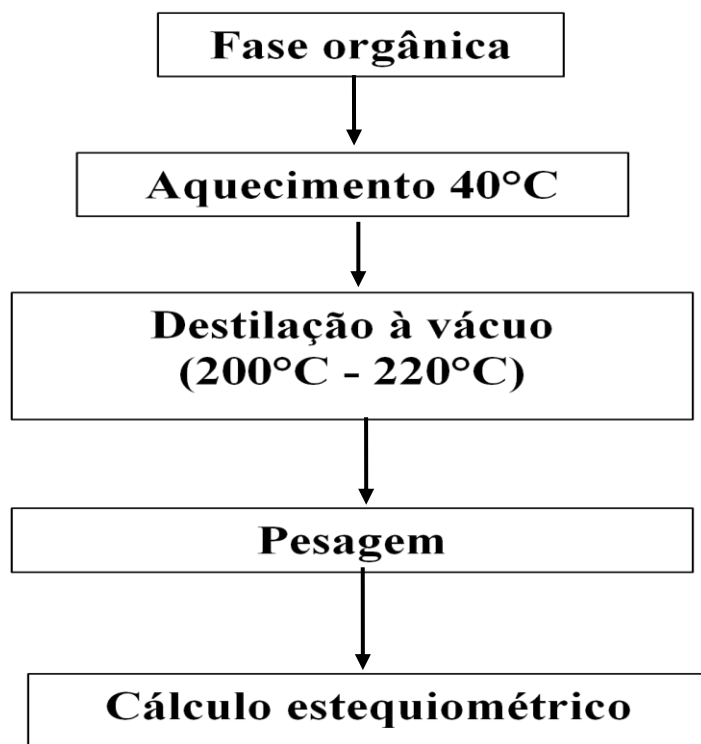


Figura 15: Determinação do rendimento da reação.

Conhecendo as massas dos ésteres obtidos a cada temperatura e tempo, e a estequiometria da reação de transesterificação, organizou-se a Tabela 10 registrando-se o grau de avanço da reação, com base no cálculo do número de mol (n) dos reagentes (T=triglicerídeo e Et=etanol) produtos (Es=ésteres e G=glicerol).

Tabela 10: Grau de avanço da reação de transesterificação.

Tempo	Reação de transesterificação: $T + 3Et \leftrightarrow 3Es + G$			
	T	3Et	3Es	G
t_0	nT_0	nEt_0	nEs_0	nG_0
t_1	$nT_{1-\xi}$	$nEt_{1-3\xi}$	3ξ	ξ
t_2	$nT_{2-\xi}$	$nEt_{2-3\xi}$	3ξ	ξ
t_3	$nT_{3-\xi}$	$nEt_{3-3\xi}$	3ξ	ξ
t_4	$nT_{4-\xi}$	$nEt_{4-3\xi}$	3ξ	ξ
t_5	$nT_{5-\xi}$	$nEt_{5-3\xi}$	3ξ	ξ
t_6	$nT_{6-\xi}$	$nEt_{6-3\xi}$	3ξ	ξ

Considerando que no t_0 a concentração de $3Es=0$ e $G=0$, então, estabeleceu-se que

o grau de avanço (ξ) para um t (tempo) qualquer seria determinado pela Equação 6.

(6)

Com o número de mol, calculou-se a média das concentrações molares (C) do triglicerídeo, etanol, ésteres e glicerol para as três temperaturas estudadas, completando a Tabela 11.

Tabela 11: Concentrações molares (M)

t(h)	C _T (mol/L)	C _{Et} (mol/L)	C _{Es} (mol/L)	C _G (mol/L)
0				
0,25				
0,5				
0,75				
1				
2				
3				
4				
5				
6				

3.4. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.4.1 Reação de transesterificação heterogênea

Com a metodologia utilizada e resultados dos testes preliminares, definiu-se um método para o estudo cinético da reação de transesterificação heterogênea. Utilizou-se um reator de vidro encamisado fechado com capacidade de 500 mL, uma bomba a vácuo da Quimis (modelo Q-355B), 2(dois) banhos termostatizado, marca microquímica (modelo MQBTC99-20), sendo um para o aquecimento e o outro para o refluxo, um - 800°C) da Samrelo, agitador magnético com aquecimento Fisatom, com rotação de 120 a 1800 RPM e com temperatura entre (50 a 360°C), centrífuga centrífuga marca Excelsa II, modelo 206 MP, um condensador de refluxo e bolinhas de ebulição, seringa de plástico com capacidade de 50 mL. O aparato experimental pode ser visualizado na Figura 16.



Figura 16: Aparato utilizado no estudo cinético

A reação foi realizada na proporção 1:1 (massa de RGF para etanol), perfazendo um total de 400g total, a massa de catalisador foi de 10% em relação à massa de RGF. Os experimentos foram realizados durante 6 horas de reação, nas temperaturas de 63 C°, 73 C°, 83 C° e em triplicatas. Os parâmetros, como tempo de reação e temperaturas foram definidas a partir dos testes preliminares apresentados anteriormente. As três primeiras amostras foram retiradas do reator com o auxílio de uma seringa de 15 em 15 minutos, as demais amostras de uma em uma hora. Cada amostra retirada foi centrifugada separando-se o catalisador. Tanto a amostra líquida quanto o catalisador foram pesados e registrando-se as suas respectivas massas. A amostra foi aquecida a temperaturas entre 40 e 50 C°, para a evaporação do álcool. Cada amostra preparada foi destilada conforme o procedimento descrito no item 3.4.2. Após a

destilação, os ésteres obtidos foram pesados, foram registradas as suas respectivas massas e armazenados em tubos de ensaio, Figura 17.

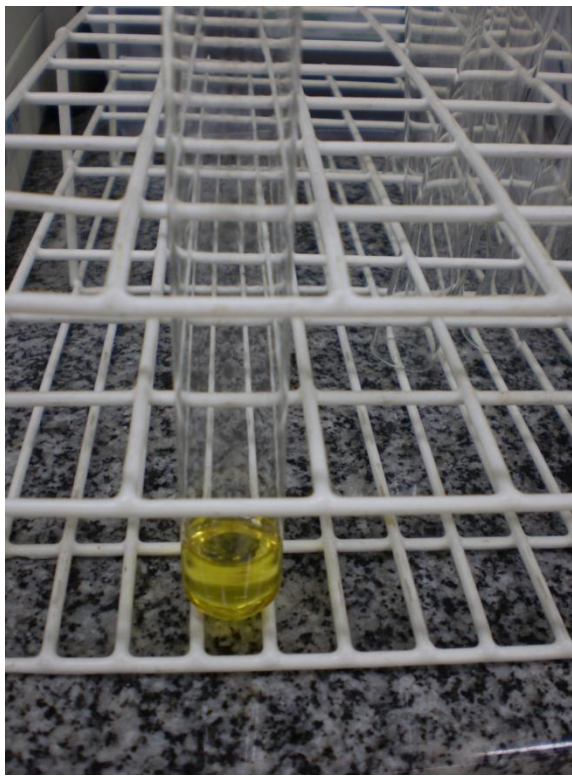


Figura 17: Biodiesel destilado

3.4.2 Caracterização dos ésteres obtidos na destilação

Após a destilação a vácuo os ésteres, foram submetidos a análises físico-químicas, determinando-se índice de acidez, índice de iodo, e o percentual de mono, di e triglicerídeo segundo a EN-14105(Anexo A) por cromatografia gasosa. A determinação do percentual de mono, di e triglicerídeo foi realizado através do cromatógrafo da marca SHIMADZU, modelo CG2010, com amostrador automático AOC-20I FDI (detector de ionização em chama), no Laboratório de Combustíveis da FURB. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica versátil e facilmente aplicável para se obter informações quanto aos grupos funcionais de uma determinada amostra. A amostra de biodiesel foi analisada no espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da marca Shimadzu e modelo IR-Prestige-21 com amostra líquida por filme, identificando-se os grupos funcionais presentes.

3.4.2 Constituição de modelos cinéticos para a reação de transesterificação

Na transesterificação com catálise heterogênea ocorre a adsorção (quimissorção) do álcool com o resíduo gorduroso na superfície do catalisador sólido, seguida pela reação de transesterificação na superfície e pela dessorção dos produtos, obtendo-se o biodiesel na fase fluida. A Figura 18 esquematiza as principais etapas envolvidas na catálise heterogênea.

Dessa forma o catalisador sólido pode ser recuperado por separação sólido-líquido e reutilizado sem contaminação do biodiesel produzido, evitando as etapas finais de purificação que geram quantidades significativas de efluentes líquidos, o que não acontece com a catálise homogênea.

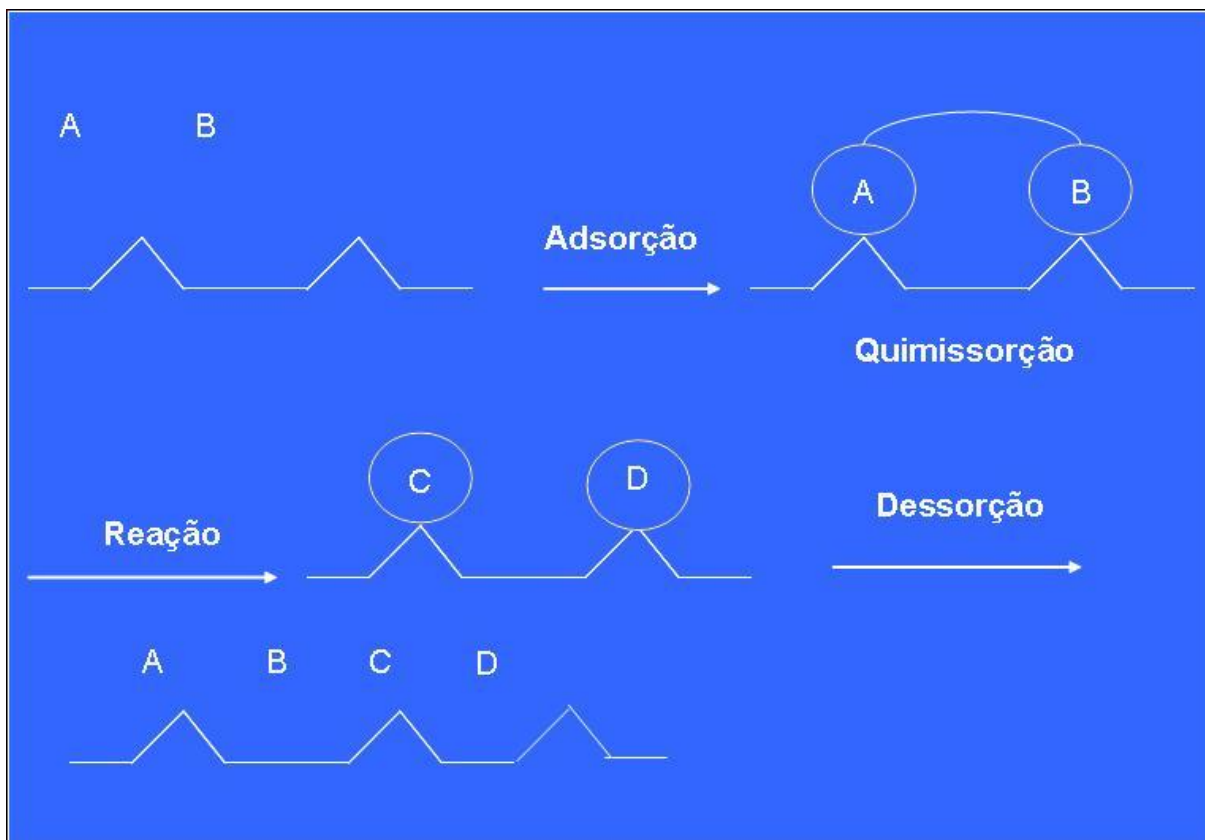


Figura 18: Modelo conceitual da transesterificação por catálise heterogênea: A é o resíduo gorduroso, B o álcool, C o biodiesel e D a glicerina.

A caracterização matemática de reações que ocorrem sem mudança de volume do meio reacional, como a maioria das reações em fase líquida, é um assunto abordado em profundidade no estudo da cinética das reações químicas e pressupõe um estudo experimental para constituição de uma lei de velocidade ou uma taxa de reação química. Diversos livros

clássicos apresentam detalhadamente os aspectos particulares deste tratamento (HILL, 1977; FROMENT; BISCHOFF, 1979; FOGLER, 2002).

Com base nos autores consultados, desenvolveram-se modelos cinéticos que foram testados para representar a reação de transesterificação heterogênea. Considerando o mecanismo da reação de transesterificação em relação a transferência de massa. Esses modelos foram definidos como mecanismo homogêneo, ou seja, considerando a reação macrocinética e mecanismos heterogêneos considerando a reação microcinética. Após a realização dos testes, definiram-se entre os modelos homogêneos e heterogêneos, os modelos que apresentaram o melhor comportamento mediante os resultados esperados.

Os modelos foram testados mediante os resultados das médias das concentrações molares dos triglicerídeos, etanol, ésteres e glicerol obtidos com os experimentos realizados no estudo cinético nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C. Após as análises fez-se a regressão numérica utilizando como ferramenta o software **origin**. Então, assim, definiu-se o modelo cinético para a reação de transesterificação na rota heterogênea.

A definição do modelo foi realizada comparando e selecionando os valores obtidos através do coeficiente de correlação (R^2) nas equações propostas, tanto para o modelo macro quanto para o micro cinético. O valor numérico do R^2 deveria ser igual a 1 ou mais próximo de 1 para que as variáveis estivessem relacionadas entre si. Outro parâmetro comparado foi o Qui Quadrado (X^2), denominado teste de (X^2) ou mínimos quadrados, que tem como objetivo encontrar um valor da dispersão para duas variáveis nominais, avaliando a associação existente entre variáveis qualitativas. O método de análise não-linear dos mínimos quadrados, procura encontrar valores dos parâmetros que minimizam a soma dos quadrados das diferenças entre os valores medidos e os valores calculados, para todos os pontos dos dados (FOGLER, 2002). Para isso, selecionou-se um menor X^2 entre todas as equações aplicadas na regressão. Após a definição da equação tanto para o modelo macro quanto micro cinético, foi necessário fazer a regressão numérica determinar a equação da reta através do coeficiente angular e calcular valor da energia de ativação (E_a) da reação em função da temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na caracterização dos resíduos gordurosos, caracterização do catalisador, aplicação e desenvolvimento dos modelos cinéticos, bem como as discussões são apresentados na seqüência deste capítulo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GORDUROSOS DE FRITURA (RGF)

Os RGF utilizados nos experimentos da transesterificação heterogênea foram coletados no restaurante da FURB. Foi constatado que, em decorrência da preparação das refeições, o restaurante gera semanalmente aproximadamente 30L de RGF.

A geração e o descarte inadequado desses resíduos é uma prática na maioria das cidades brasileiras. Esses resíduos quando descartados inadequadamente contribuem para a contaminação da água e do solo, dificultando e elevando o custo do tratamento da água nas estações e redes de esgoto.

A quantidade média gerada de resíduos gordurosos é de 0,5L/mês para cada indivíduo. O custo para substituir a rede de esgoto é de aproximadamente R\$ 2.000,00 por metro, e mais de R\$ 150.000,00 é gasto mensalmente. (informação verbal)⁵.

O reaproveitamento desses resíduos para produção de biodiesel é uma alternativa viável, tanto sob o aspecto ambiental quanto econômico.

No entanto, para o reaproveitamento desses resíduos na produção de biodiesel, deve-se considerar algumas das suas propriedades físico-químicas como índice de acidez em teor de ácido oléico, índice de iodo, e massa específica.

Os RGF foram coletados, homogenizados e armazenados em uma bombona de 50L. Esta amostra foi definida como matéria prima para a realização de todos os experimentos da transesterificação heterogênea. A amostra de RGF apresentou as seguintes propriedades físico-químicas (Tabela 12):

⁵ Fabíola de Paula Gomes Coelho, Gerente de marketing da COMPESA-Recife, em palestra proferida X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, em Maceió, no dia 02 de março de 2010.

Tabela 12: Propriedades físico-químicas do RGF.

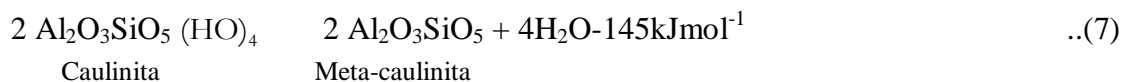
Propriedades	valores	Desvio padrão (s)	Incerteza padrão (ip)
Índice de acidez em teor de ácido oléico (%)	3,39	0,146	0,25
Índice de iodo (g iodo/100g)	121,82	0	0
Massa específica (g/mL)	0,92	0	0

Esses resultados se mostraram próximos aos constados por Mistura et al (2008) na caracterização de óleos de fritura usado em craqueamento térmico, onde para um índice de acidez igual a 2,45% o índice de iodo foi de 119,35g iodo/100g.

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Produto da metacaulinita

Na calcinação da amostra de caulim durante 6 horas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)⁶ a 700°C, ocorreu desidroxilação e isto pode ser comprovado pela redução da massa da amostra e a alteração da cor de branco para amarelo. Para Davies e Hooper (1985), a desidroxilação da caulinita ocorre segundo a equação estequiométrica (Equação 7):



A massa inicial da amostra de caulim foi de 20,9493g. Após, submetida à etapa de secagem em estufa à temperatura de 105°C a peso constante, obteve-se uma massa de 19,455g, ou seja, uma redução de aproximadamente 7,10% em massa. Já na etapa seguinte de calcinação (forno mufla a peso constante), a massa obtida foi de 16,853g, ocorrendo nesta fase a alteração da cor. Comparando a massa da amostra antes da calcinação (19,455g) e após a calcinação (16,853g), verificou-se uma redução de aproximadamente 13,37%. Salientando que as condições de calcinação foram determinadas após os resultados das análises de termogravimetria, na qual pode-se concluir que a 572°C o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é desidroxilado.

⁶ A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4.

Segundo Brindley e Nakahira (1959 *apud* DAVIES; HOOPER, 1985, p. 39), a perda de massa teórica da caulinita durante a desidroxilação é de aproximadamente 13,95%, ocorrendo a mudança na estrutura química do mineral. Os autores deduzem que com esta perda de massa forma-se a meta-caulinita. Apesar da pequena diferença, quando comparado o percentual da perda de massa da amostra com o que foi verificado pelos autores anteriormente citados, verifica-se que ocorreu a formação da meta-caulinita, tanto pela mudança de cor como pela análise de espectroscopia.

Brindley e Nakahira, Brindley e Millhollen (1959, 1966 *apud* DAVIES; HOOPER, 1985, p. 41), em experimentos realizados, observaram a existência de espaços internos em uma amostra de caulinita calcinada a uma temperatura de 1000°C durante 12 horas. Ao término da calcinação, a redução em massa da amostra foi de aproximadamente de 14,01 %. Esses espaços internos foram observados, segundo os autores, através da análise de transmissão microscópica de elétrons (TEM) mostradas na Figura 19, comprovando a desidroxilação da amostra e a formação da meta-caulinita.

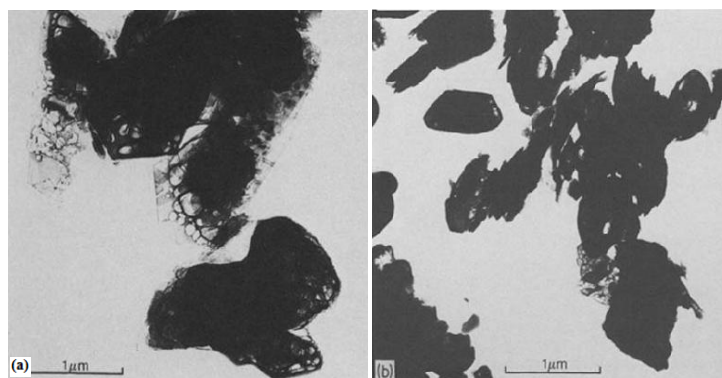


Figura 19: TEM da amostra de caulinita calcinada.

Fonte: Brindley e Nakahira, Brindley e Millhollen (1959, 1966 *apud* DAVIES; HOOPER, 1985, p. 41)

Os espaços internos existentes na meta-caulinita, decorrentes da desidroxilação e constatados com a perda dos 13,37%, facilitaram a impregnação do nióbio presente no pentóxido e também serviram de suporte para o catalisador. Para Fogler (2002), partículas minúsculas de um material ativo podem estar dispersas sobre uma partícula menos ativa denominada de suporte. Frequentemente, essas partículas ativas são metais ou ligas metálicas e esses catalisadores passam a ser denominados suportados.

4.2.2 Impregnação do pentóxido de nióbio em meta-caulinita

Dentre as diversas partículas metálicas ativas, que podem ser impregnadas em outras partículas menos ativas, os óxidos de nióbio têm demonstrado em diversos estudos que são compostos interessantes para serem utilizados como catalisadores, devido a sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade, principalmente em reações de catálise ácida (TANABE, 2003; CHEN *et al.* 1984; PRASETYOKO *et al.*, 2008).

4.2.3. Caracterização do catalisador

A impregnação do pentóxido de nióbio na meta-caulinita pode ser verificada com os resultados das análises de termogravimetria-calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC), reflectância difusa de espectrômetro com transformada de Fourier (DRIFTS), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX), com a microscopia eletrônica analítica de transmissão de alta-resolução e pela determinação da área de superfície realizada pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller).

4.2.3.1 Análise de termogravimetria-calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC)

A Figura 20 mostra no TG/DSC a análise do precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Para o Nb_2O_5 hidratado, além do pico de desidratação endotérmica, um pico afinado exotérmico foi observado a 572°C . Este pico também foi detectado por outros autores a temperaturas de $550\text{-}570^\circ\text{C}$ (IIZUKA *et al.*, 1983) e 585°C (CHAI *et al.*, 2007), e foi atribuído a transformação do Nb_2O_5 da fase amorfa para a fase cristalina. Em relação ao catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, não foi observada a desidratação e picos de transformação de fases, visto que o catalisador foi calcinado a 600°C , portanto, o Nb_2O_5 presente estaria na forma cristalina.

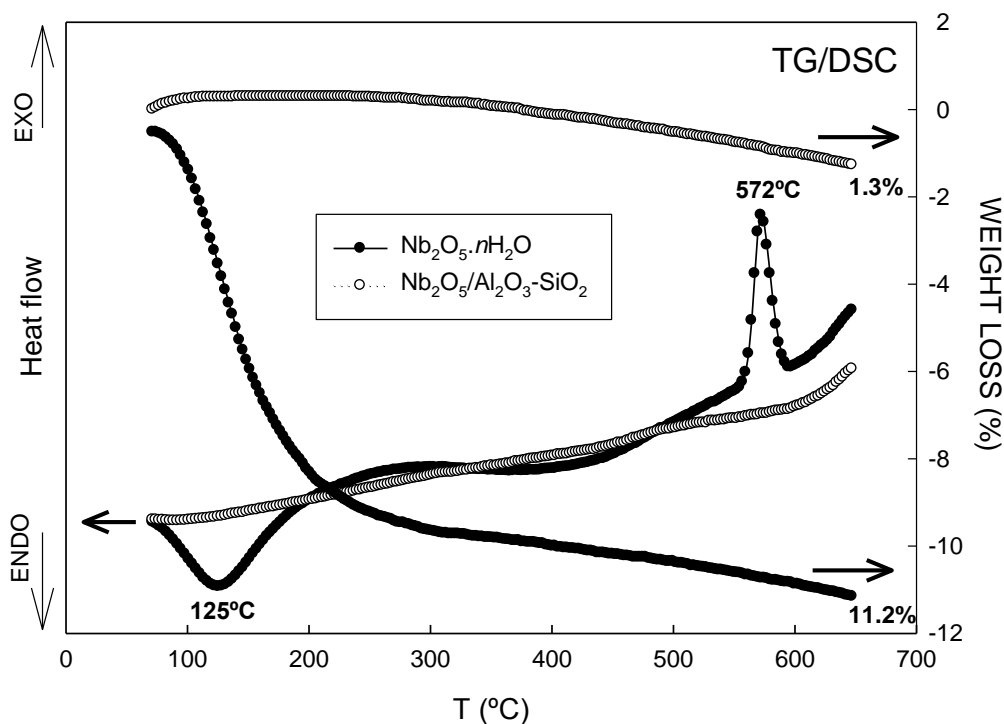


Figura 20: Curva TG/DSC do precursor pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e do catalisador calcinado $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

4.2.3.2 Análise de reflectância difusa de espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier de Fourier (DRIFTS).

O espectro DRIFT do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é apresentado na Figura 21. Para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a banda centrada se aproxima de 950 cm^{-1} e foi atribuída ao Nb-O. Vibrações de Nb-O, segundo (BARROS et al., 2008; PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997), estiram-se entre 600 e 950 cm^{-1} . A banda entre 2500 and 3700 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento dos grupos hidroxil (O-H) e a 1626 cm^{-1} para à vibração da H_2O (PAWLICKA; ATIK; AEGERTER, 1997). Considerando o suporte ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), o estiramento assimétrico interno do Si-O-Ti a 1103 cm^{-1} (BARROS et al., 2008) como também as bandas relacionadas ao grupo silanol, entre 3600 e 3750 cm^{-1} , foram identificadas. O espectro DRIFT do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ presente na banda larga em uma gama que inclui ambos, Nb-O e Si-O-Ti vinculados.

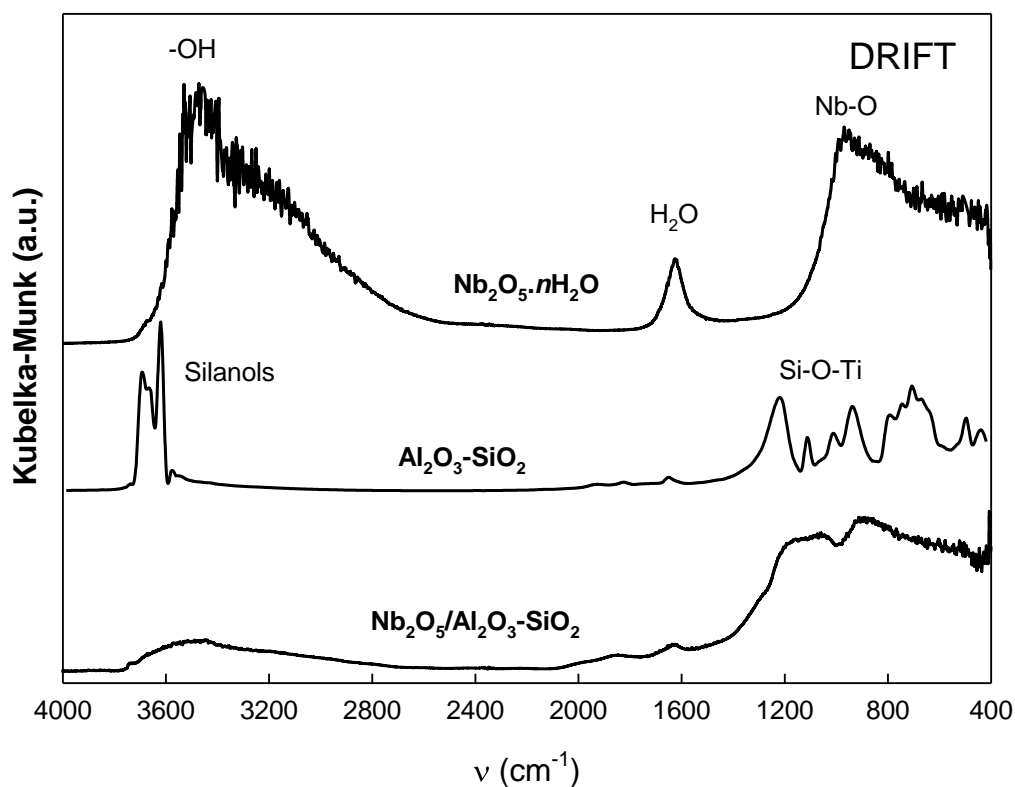


Figura 21: Espectro DRIFT do precursor ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), sílica-alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) e do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

4.2.3.3 Análise de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX)

A composição dos metais presentes nas amostras de Nb_2O_5 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foram verificadas com as análises de EDX e mostradas na Figura 22, onde percebe-se que na amostra de Nb_2O_5 , o metal nióbio está em maior percentual, assim como na amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 23), o silício se encontra sobressalente em relação aos demais metais. No entanto, verifica-se também, apesar de baixo percentual, a presença do nióbio na amostra de meta-caulinita.

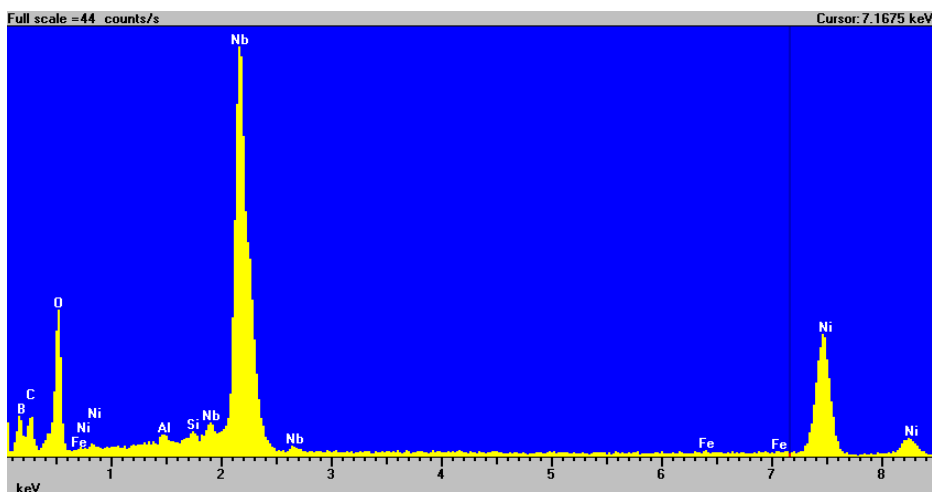


Figura 22: EDX da amostra de Nb₂O₅.

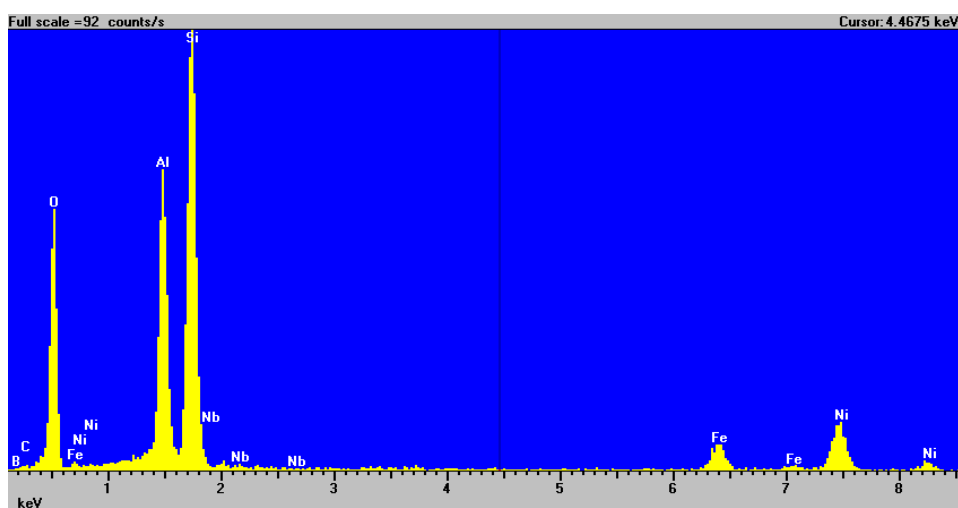


Figura 23: EDX da amostra de Al₂O₃-SiO₂

4.2.3.4 Microscopia eletrônica analítica de transmissão de alta-resolução

Os resultados das análises obtidas com a microscopia eletrônica de alta resolução são apresentadas (HRTEM) na Figura 24. A Figura mostra imagens HRTEM (Figura 24a-b), padrão SAED- difratograma por raio X, (Figura 24-3c) e HAADF/STEM- ângulo de campo escuro anular / microscopia eletrônica de transmissão (Figura 243-3d) da amostra de Nb₂O₅/Al₂O₃-SiO₂ analisada. Observar-se que algumas partículas de Nb₂O₅ estão presentes na fase Al₂O₃-SiO₂ (Figura 24- 3a) e outras partículas de Nb₂O₅ estão separadas da fase Al₂O₃-SiO₂ (Figura 24- 3b). Em ambos os casos o Nb₂O₅ se encontra cristalino. Na imagem HAADF/STEM (Figura 24-3d), as partículas de Nb₂O₅ (contraste luminoso) e Al₂O₃-SiO₂ também foram identificados. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos pelo

TG/DSC, indicando que o Nb_2O_5 é cristalino no catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quando calcinado a 600°C .

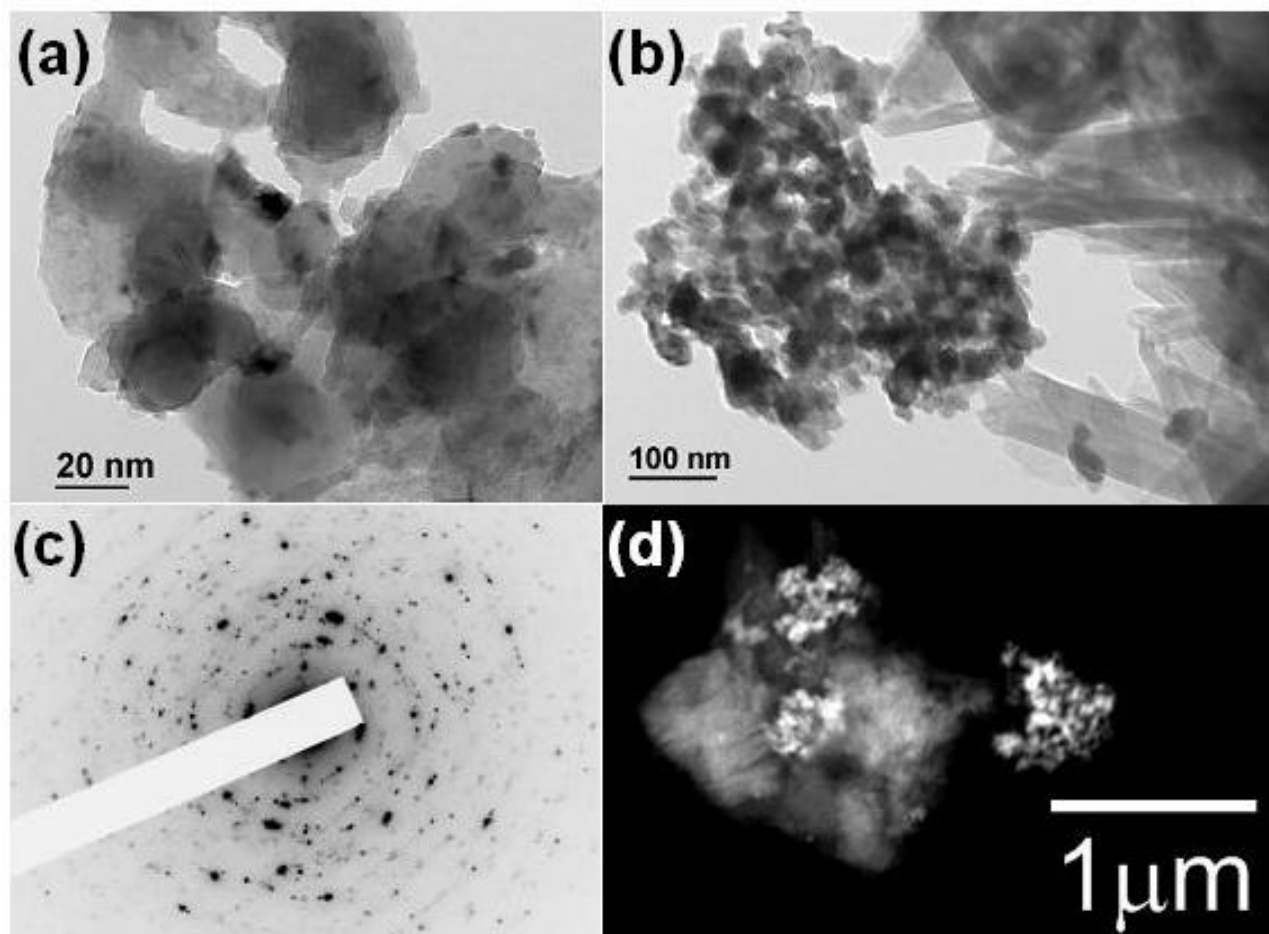


Figura 24: Catalisador calcinado $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: (a-b) Imagens HRTEM; (c) Padrão SAED; (d) Imagens HAADF/STEM.

4.2.3.5 Método BET para a determinação da área de superfície do catalisador

A análise dos parâmetros de superfície obtida através das isotermas de adsorção de nitrogênio revelou que tanto a área (BET) superficial, quanto o volume de poro, vão reduzindo gradualmente com a impregnação do Nb_2O_5 na meta-caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), atingindo uma área superficial de $24,1\text{m}^2/\text{g}$ (Figura 25). A redução pode ser devido ao fato de que o Nb presente sob a forma de pentóxido pode estar bloqueando os orifícios e cavidades da meta-caulinita.

A diminuição da área superficial do Nb_2O_5 com o aumento de temperatura de calcinação também foram constatados por Silva e Rodrigues (2008) e Silva, Zotim e Camorim (1998). Os autores afirmam que uma amostra de óxido de nióbio quando calcinada a 200°C

apresenta uma área superficial de 180m²/g, porém quando calcinada a 600°C ocorre um redução para 20m²/g. (SILVA; RODRIGUES, 2008)

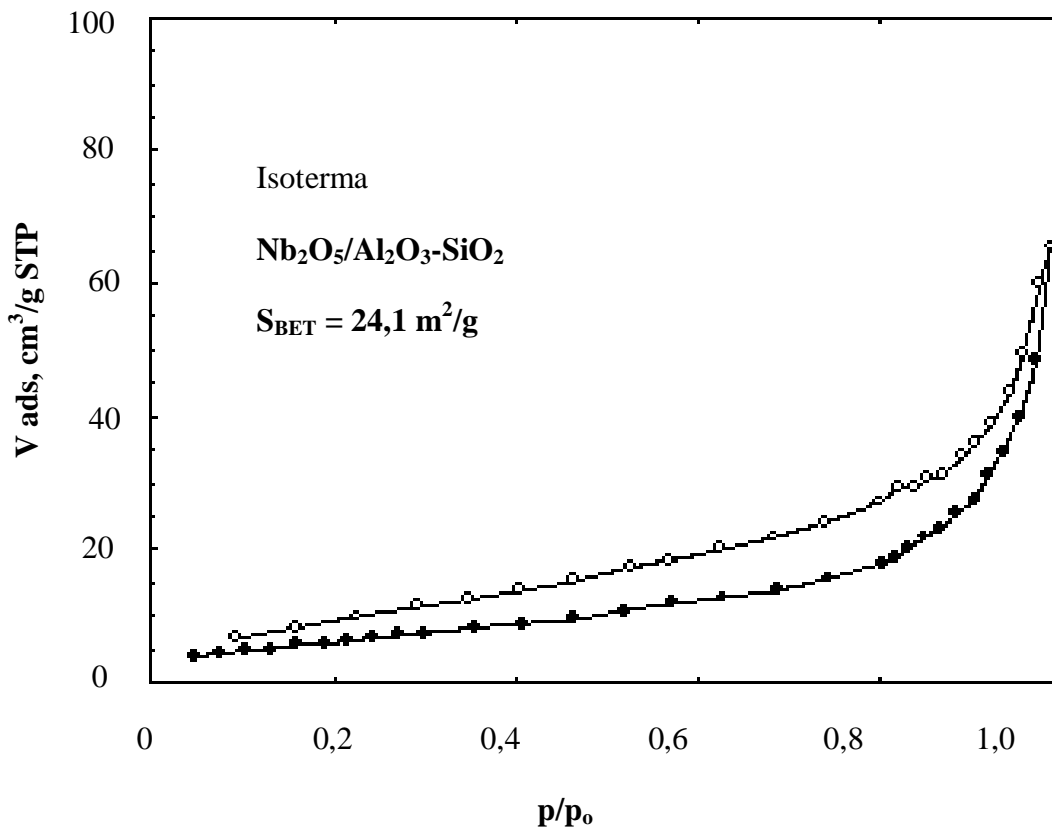


Figura 25: Área da superfície do catalisador.

V_{ad} : volume adsorvido; p/p_0 : pressão relativa

Em experimentos realizados com óxidos de nióbio suportados em alumina, Silva et al (1998) explicam que a superfície da alumina parcialmente desidroxilada apresenta caráter anfótero, ou seja, os íons Al^{+3} funcionam como sítios ácidos de Lewis e óxidos e hidroxilas básicas da superfície atuam como sítios básicos. Já o $NbCl_5$ (usado no experimento) é um ácido de Lewis forte e pode, portanto, coordenar-se sobre ambos. Esta explicação também pode ser atribuída ao pentóxido de nióbio que também possui o caráter ácido de Lewis, apresentando uma forte acidez em superfície ficando entre ($H_o = -5.6 \quad 8.2$), embora fique quase neutro quando calcinado a 600°C. (SILVA; RODRIGUES, 2008; NOWAK, ZIOLEK, 1999). A acidez da amostra ficou aproximadamente $H_o = 5.4$ em concordância com a literatura pesquisada. Já o tamanho das partículas variou entre 500 e 53 , conforme apresenta a Figura 26, havendo um maior percentual entre 100 e 200 , como pode-se

perceber, tanto pela análise física quanto pela avaliação visual, que o catalisador apresenta uma característica física de partículas finíssimas.

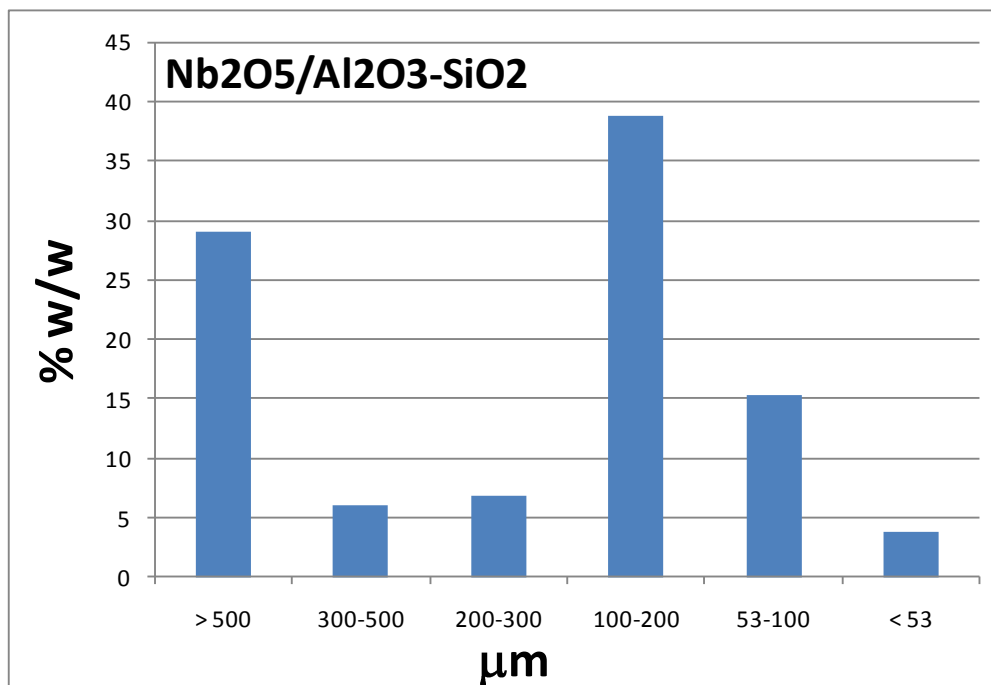


Figura 26: Tamanho das partículas do catalisador

4.3 APLICAÇÃO DO CATALISADOR PARA O ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.3.1 Estudo cinético da reação

A metodologia descrita no item 3.4.1, foi adotada na realização do estudo cinético da reação de transesterificação. As concentrações molares foram calculadas com base nas massas de biodiesel para cada tempo e temperatura.

O estudo cinético da reação de transesterificação foi conduzido em condições isotérmicas nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C. Os experimentos foram realizados em triplicatas e com os resultados obtidos fez-se uma média aritmética das concentrações molares para cada tempo e temperatura.

Os resultados obtidos na temperatura a 63°C são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Média das concentrações molares (C) a 63°C.

Tempo (h)	C _T (mol/L)	C _{Et} (mol/L)	C _{Es} (mol/L)	C _G (mol/L)	X=1-C _{Tf} -C _{To} (mol/L)
0	0,4818	9,2591	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	0,3693	8,9217	0,3374	0,1124	0,2334
0,5	0,3678	8,9173	0,3418	0,1139	0,2365
0,75	0,3594	8,8921	0,3669	0,1223	0,2539
1	0,3550	8,8787	0,3803	0,1267	0,2631
2	0,3480	8,8578	0,4012	0,1337	0,2776
3	0,3480	8,8578	0,4012	0,1337	0,2776
4	0,3475	8,8563	0,4027	0,1342	0,2786
5	0,3461	8,8518	0,4072	0,1357	0,2817
6	0,3455	8,8504	0,4087	0,1362	0,2827

C_T=Concentração de triglicerídeos; C_{Et}= concentração de etanol; C_{Es}= concentração de ésteres; C_G= concentração do glicerol; X= conversão de triglicerídeos.

Pode-se observar com os experimentos e resultados obtidos, que a temperatura a 63°C não é representativa para a reação de transesterificação. No tempo 0,25 h, a C_T foi de 0,3693 mol/L apresentando no final deste tempo a conversão de triglicerídeos de 0,2334, portanto, um baixo teor de triglicerídeos reagiram durante este tempo. Porém, comparando o valor da conversão de triglicerídeos (0,2334) obtido no tempo 0,25 h, com o valor no ao término do experimento (6 h), constata-se que a variação foi relativamente insignificante, de 0,2334 para 0,2827, não sendo esses parâmetros ideais para a reação de transesterificação.

No Gráfico 1 observa-se que o percentual de conversão dos triglicerídeos relativamente pequeno, sendo inferior a 30% no tempo de 6 horas de reação.

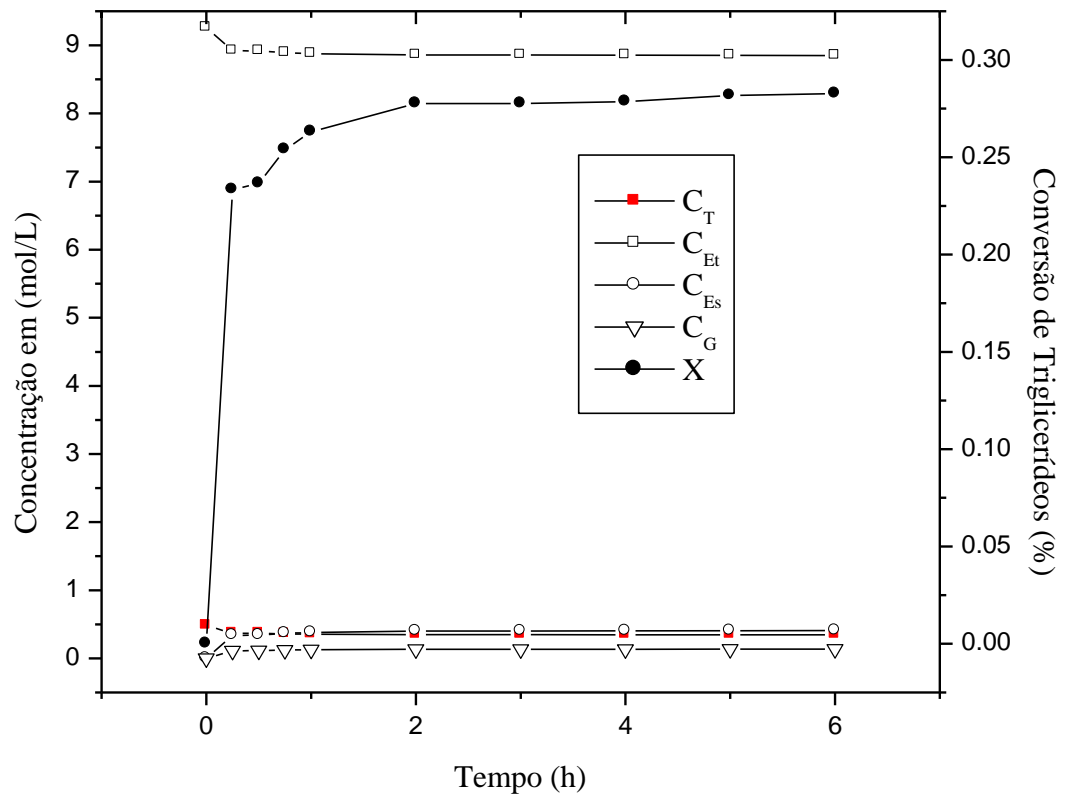


Gráfico 1: Conversão dos triglicerídeos a 63°C.

Já, os resultados médios das concentrações molares obtidos na temperatura a 73°C são apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Média das concentrações molares (C) a 73°C.

Tempo (h)	C_T (mol/L)	C_{Et} (mol/L)	C_{Es} (mol/L)	C_G (mol/L)	$X=1-C_{Tf}/-C_{To}$ (mol/L)
0	0,4818	9,2591	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	0,1897	8,5010	0,7581	0,2526	0,6063
0,5	0,1772	8,4687	0,7903	0,2634	0,6321
0,75	0,1647	8,4362	0,8228	0,2742	0,6581
1	0,1205	8,3215	0,9375	0,3125	0,7498
2	0,1111	8,2970	0,9621	0,3206	0,7695
3	0,08222	8,2222	1,0368	0,3456	0,8293
4	0,0576	8,1583	1,1007	0,3669	0,8804
5	0,0505	8,1399	1,1191	0,3731	0,8951
6	0,0387	8,1093	1,1497	0,3833	0,9196

C_T =Concentração de triglicerídeos; C_{Et} = concentração de etanol; C_{Es} = concentração de ésteres; C_G = concentração do glicerol; X= conversão de triglicerídeos.

No Gráfico 2 observa-se que o percentual de conversão dos triglicerídeos foi relativamente significativo, sendo superior a 80% no tempo de 6 horas de reação, havendo pouca alteração entre o período de 4 à 6 horas da reação.

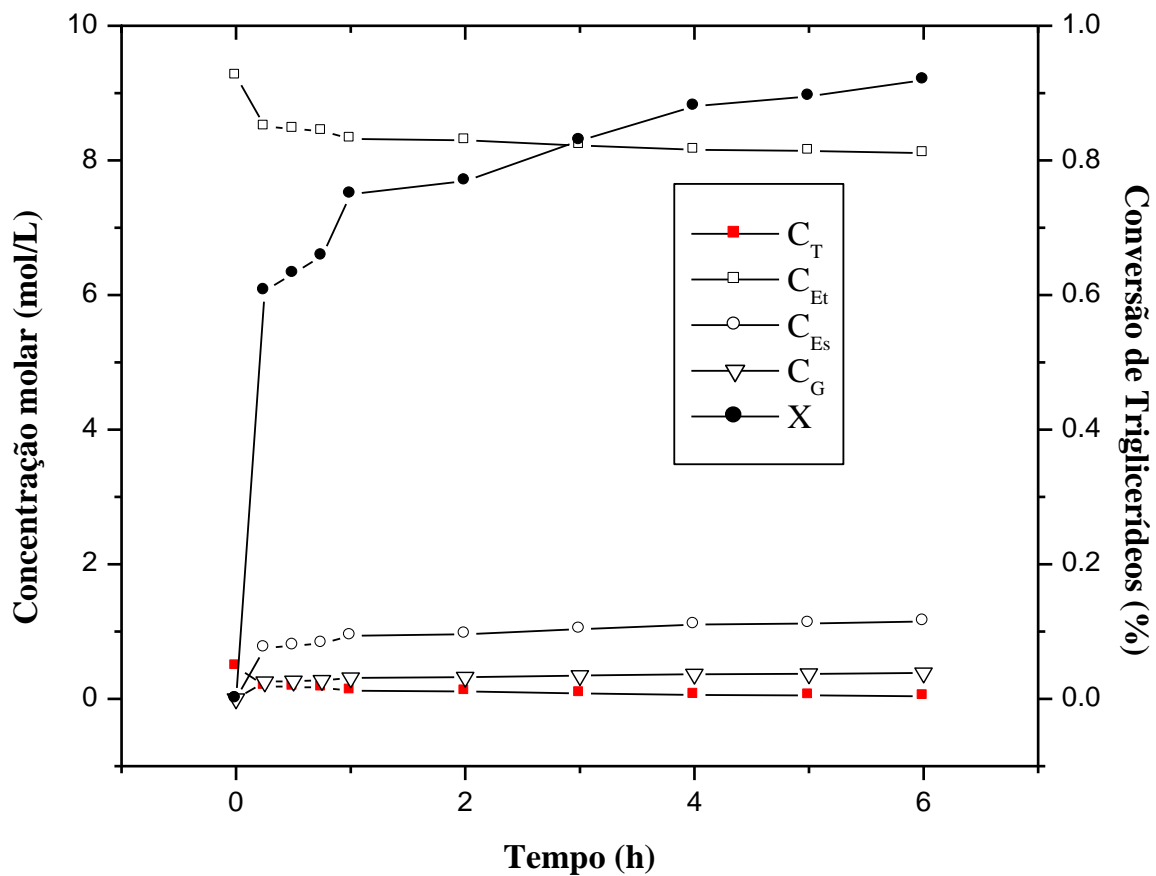


Gráfico 2: Conversão dos triglicerídeos a 73°C.

Na Tabela 15, observa-se os resultados médios das concentrações molares obtidos na temperatura a 83°C.

Tabela 15: Média das concentrações molares (C) a 83°C.

Tempo (h)	C_T (mol/L)	C_{Et} (mol/L)	C_{Es} (mol/L)	C_G (mol/L)	X=1-C_{Tf}-C_{To} (mol/L)
0	0,4818	9,2591	0	0	0
0,25	0,1772	8,4687	0,79034	0,2634	0,6321
0,5	0,1647	8,4362	0,22814	0,2742	0,6581
0,75	0,1457	8,3871	0,71922	0,2906	0,6974
1	0,1162	8,3104	0,48714	0,3162	0,7588
2	0,0963	8,2589	1,00195	0,3333	0,7999
3	0,0776	8,2103	1,04878	0,3495	0,8388
4	0,0638	8,1744	1,08465	0,3615	0,8675
5	0,0377	8,1067	1,52354	0,3841	0,9216
6	0,0205	8,0622	1,96858	0,3989	0,9573

C_T=Concentração de triglicerídeos; C_{Et}= concentração de etanol; C_{Es}= concentração de ésteres; C_G= concentração do glicerol; X= conversão de triglicerídeos.

Os resultados obtidos tanto na temperatura 73°C quanto 83°C, foram positivos. Ambas as temperaturas apresentaram uma conversão em torno de 0,60 no tempo 0,25h e foram aumentando consideravelmente ao longo do tempo experimental de reação, conforme mostram as Tabelas 13, 14 e 15. Observa-se que no tempo de 3 horas, a conversão em ambos os experimentos, apresentam praticamente o mesmo valor, e estão acima de 0,8. Ao final do experimento a conversão atinge 0,9196 a 73°C e 0,9573 e 83°C, portanto, um excelente resultado, mas um longo tempo de reação.

No Gráfico 3 observa-se que o percentual de conversão dos triglicerídeos foi relativamente significativa, sendo superior a 80% no tempo de 6 horas de reação, havendo alteração significativa e crescente entre o período de 2 à 6 horas da reação

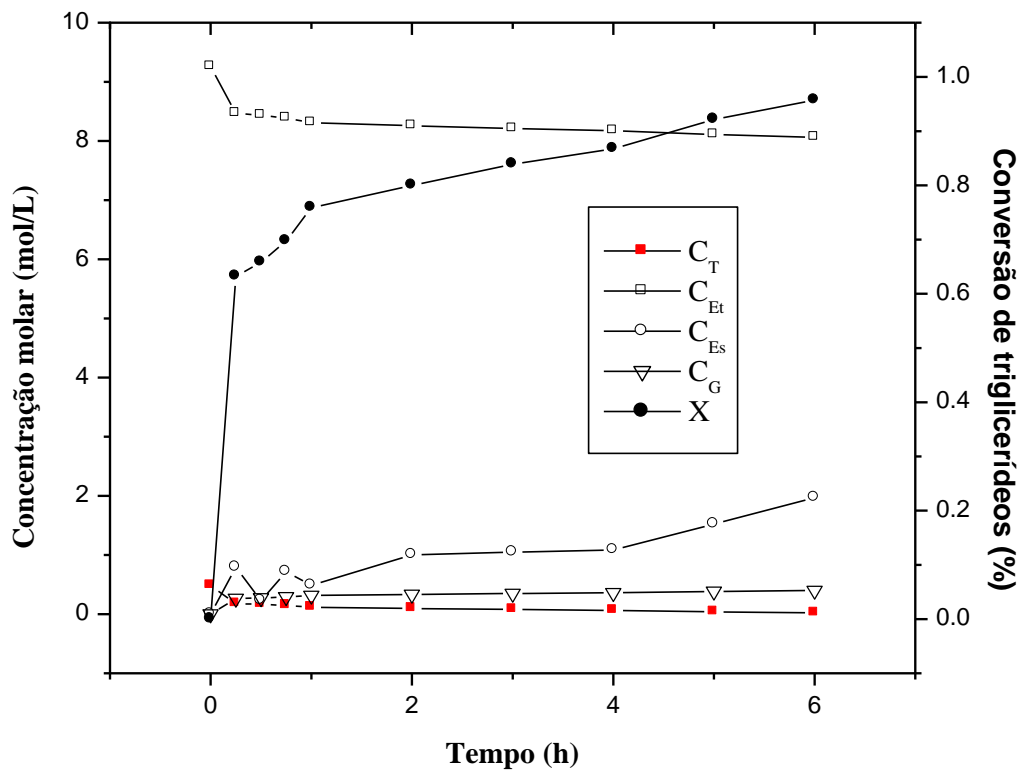


Gráfico 3: Conversão dos triglicerídeos a 83°C.

Observa-se no Gráfico 4 que a conversão dos triglicerídeos nas temperaturas 73°C. e 83°C foram muito semelhantes, porém a 83°C a conversão foi crescente ao longo do tempo. Já a 73°C a conversão basicamente mantém-se constante no período entre 4 e 6 horas.

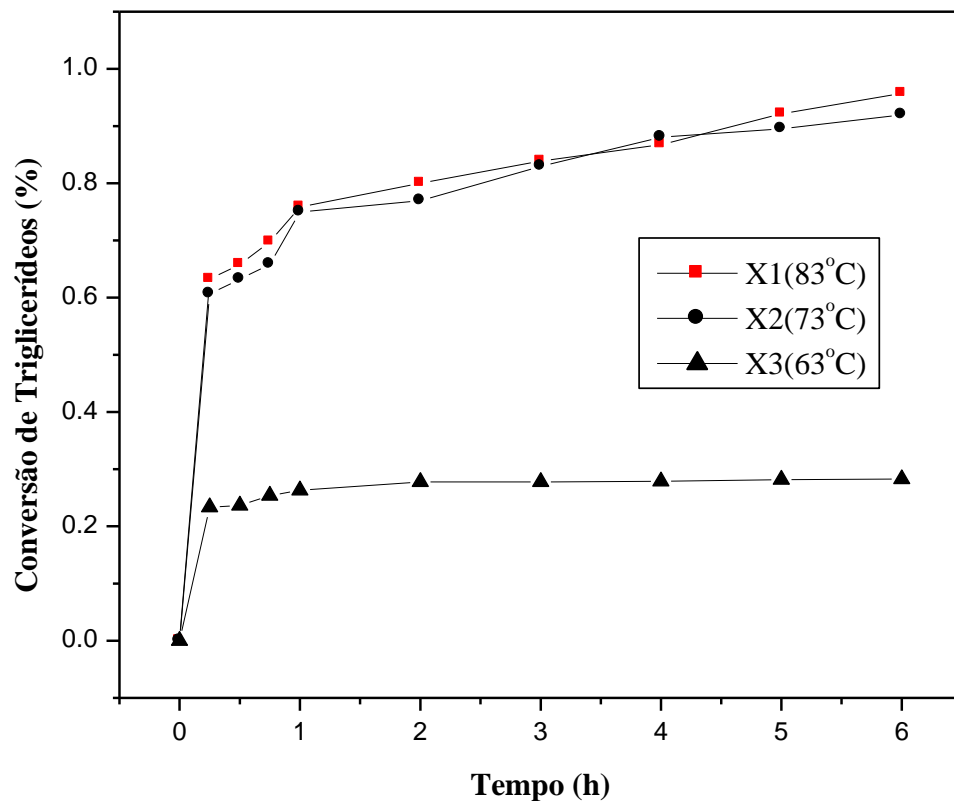


Gráfico 4: Conversão dos triglicerídeos a 63°C, 73°C e 83°C.

Ao término dos experimentos foram realizadas as análises físico-químicas das três amostras obtidas com a reação de transesterificação nas temperaturas (63°C, 73°C e 83°C).

4.3.2 Comparando o fluxograma das etapas da reação heterogênea com a homogênea

Com os experimentos realizados constatou-se que ocorreu a reação de transesterificação heterogênea, para tanto se faz uma comparação do fluxograma da etapa heterogênea com o da etapa homogênea. Considerando que em ambas as rotas a reação global seja de 100%, com uma proporção de 1:1 em massa (RGF/Etanol+ Nb₂O₅/Al₂O₃-SiO₂) com 10% do Nb₂O₅/Al₂O₃-SiO₂ em relação à massa do RGF, tem-se o fluxograma das etapas da transesterificação heterogênea (Figura 27):

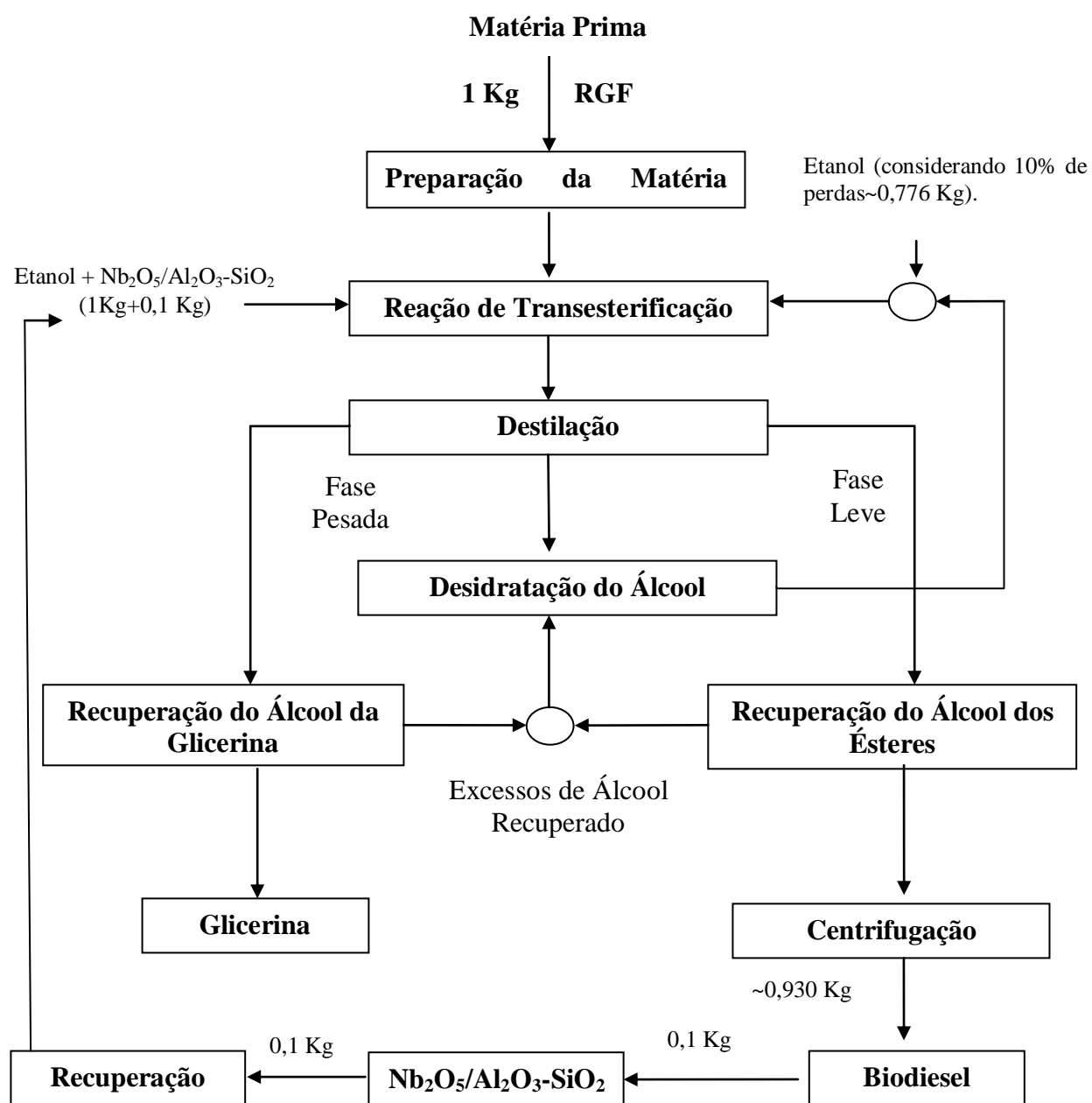


Figura 27: Fluxograma das etapas da transesterificação heterogênea.

Com a mesma proporção de 1:1 em massa de (RGF/Etanol+) e com 3% da base em relação à massa do RGF, tem-se o fluxograma das etapas da transesterificação homogênea (Figura 28)

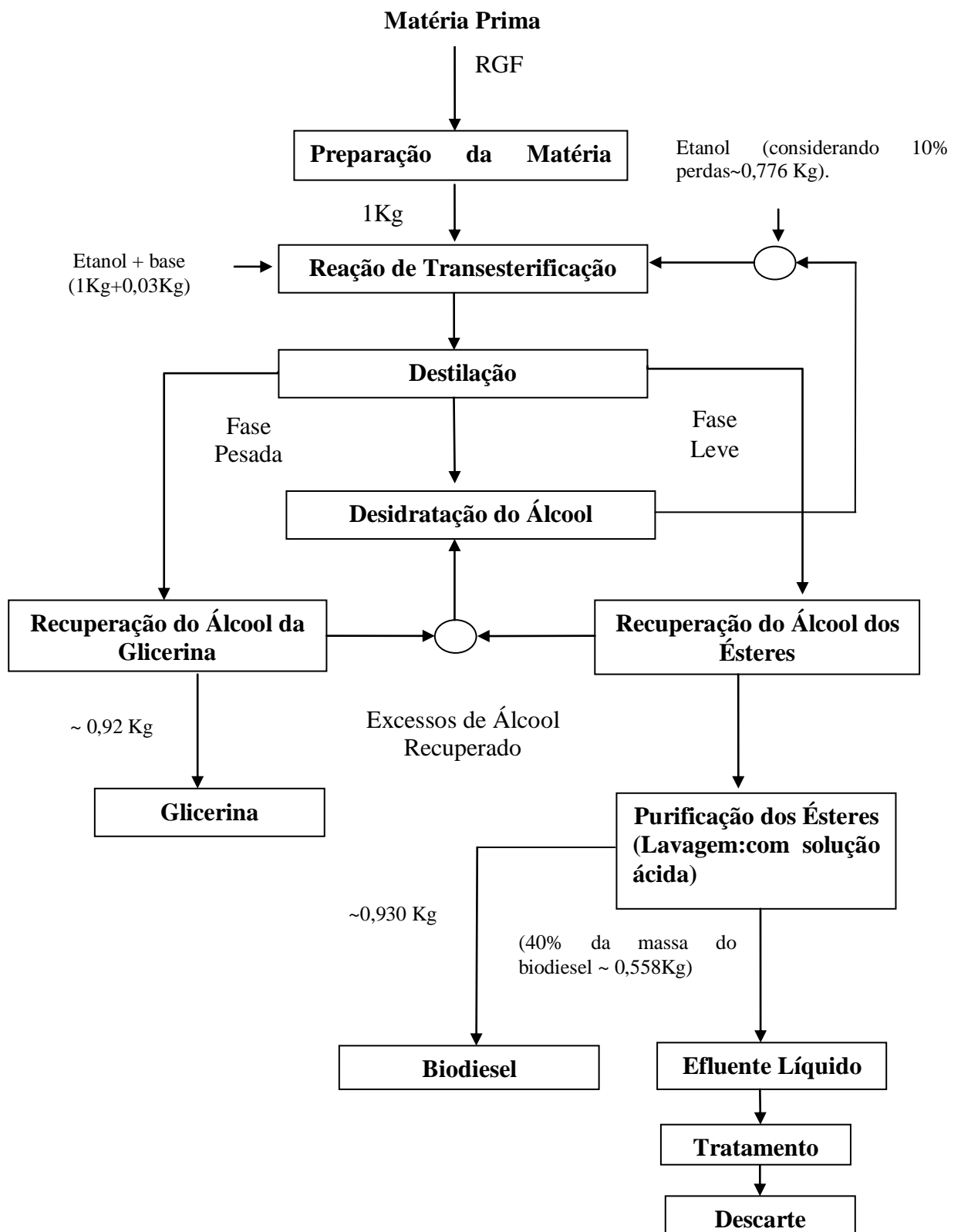


Figura 28: Fluxograma das etapas da transesterificação homogênea.

Analisando ambos os fluxogramas e considerando o balanço de massa, percebe-se que, do ponto de vista ambiental a rota heterogênea é muito melhor, pois o sistema praticamente torna-se fechado e elimina-se a etapa de lavagem, e conseqüentemente a geração do efluente líquido.

4.3.3 Caracterização do biodiesel

4.3.3.1 Índice de acidez, índice de iodo, massa específica.

Quanto às propriedades físico-químicas, o biodiesel obtido com a reação de transesterificação heterogênea apresentou os resultados mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Propriedades físico-químicas do biodiesel.

Propriedades	valores	Desvio Padrão (s)	Incerteza Padrão (ip)
Índice de acidez em teor de ácido oléico (%)	2,36	0	0
Índice de iodo (g iodo/100g)	118,2	0	0
Massa específica (g/mL)	0,88g/mL	0	0

Com redução do índice de acidez reduz-se o grau de insaturações. Conforme Ferrari *et al.* (2005) isto significa um aspecto positivo quando se trata da produção de biodiesel, pois os ácidos graxos insaturados são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. (FERRARI *et al.*, 2005). Além disso, segundo Aranda (2007, apud DAMBISKI, 2007), quanto menor for a quantidade de insaturações nas cadeias carbônicas dos ésteres que compõe o biodiesel, menor será a emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) em sua queima, o que traz benefícios ambientais. Porém, para Dambiski (2007), a excessiva redução do índice de iodo não é recomendável, visto que torna o biodiesel muito instável e quando submetido a baixas temperaturas pode cristalizar. Já, os índices de acidez e ácidos graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e oxidação. Além de, afetar a estabilidade térmica do combustível, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. (DANTAS *et al.*, 2006). O índice de acidez pode ser expresso também em mL de solução normal por cento (v/p) ou g de ácido oléico por cento (p/p), segundo a Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003 da ANP o biodiesel, não pode ter índice de acidez maior que 0,80 mg KOH/g ou 3% g de ácido oléico (QUESSADA, 2007).

4.3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As Figuras (29, 30 e 31) apresentam os espectros de infravermelho das amostras de biodiesel obtidos a partir das reações de transesterificação por catálise heterogênea nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C.

Segundo Guarieiro et al (2005), as vibrações de estiramento da ligação (C=O) de ésteres ocorrem entre 1.750 e 1.735 cm^{-1} e as da ligação C-O de ésteres que são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas sendo, C-C(=O)-O e O-C-C, e ocorrem entre 1.300 e 1.000 cm^{-1} .

Analisando os espectros das Figuras (29, 30 e 31) percebe-se que todos apresentam bandas nítidas e intensas na região de aproximadamente 1750 cm^{-1} , referente à frequência de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico dos ésteres, porém, entre 1.750 e 1.735 cm^{-1} a banda está mais nítida no espectro do biodiesel transesterificado a 83°C, conforme mostra a Figura 28.

Silverstein e Webster (2000), explicam que ésteres de metila de ácidos graxos de cadeia longa apresentam um padrão com três bandas próximas de 1.250 cm^{-1} , 1.205 cm^{-1} e 1.175 cm^{-1} .

A presença de ésteres de ácidos graxos pode ser visualizada nos três espectros, porém, a nitidez e a intensidade das bandas variam de acordo com o aumento da temperatura, quanto maior a temperatura maior a nitidez e intensidade das bandas.

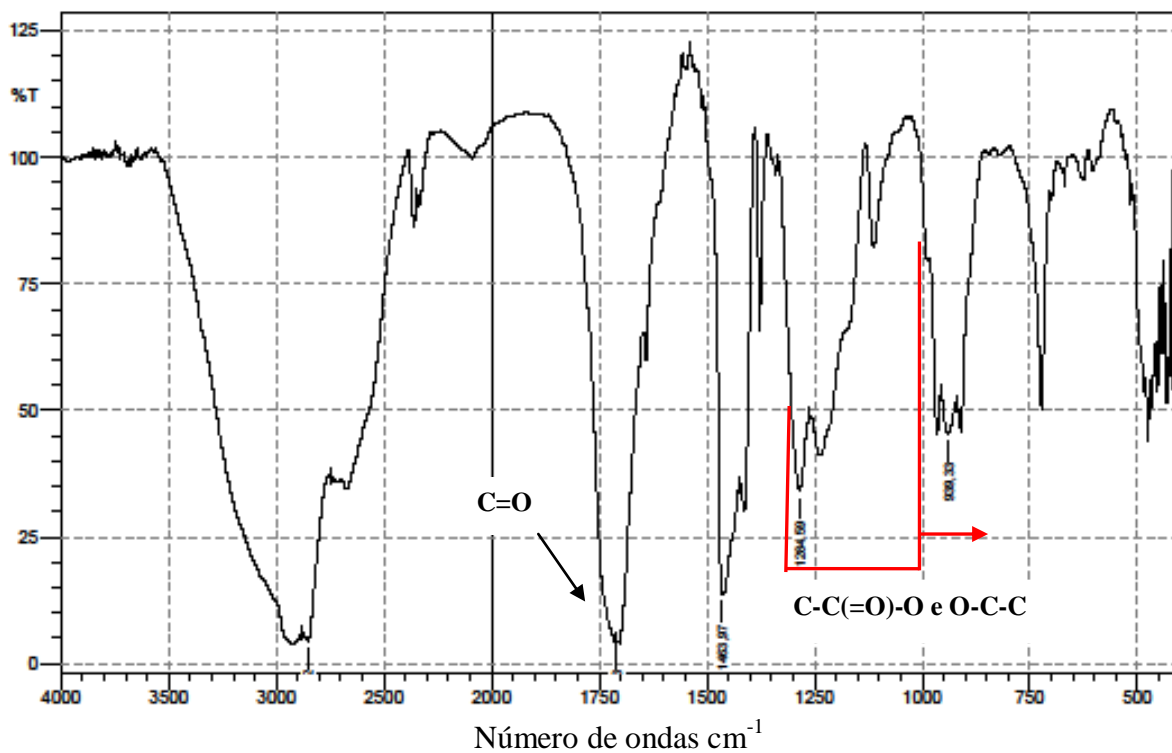


Figura 29: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 63°C .

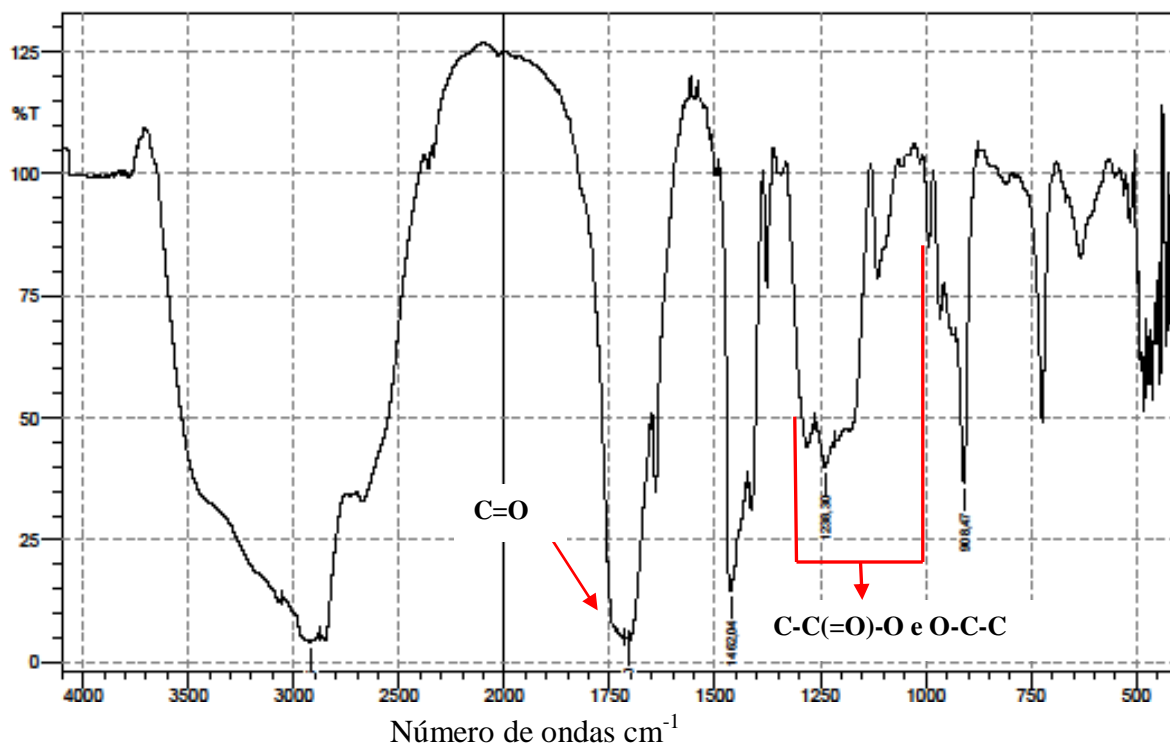


Figura 30: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 73°C .

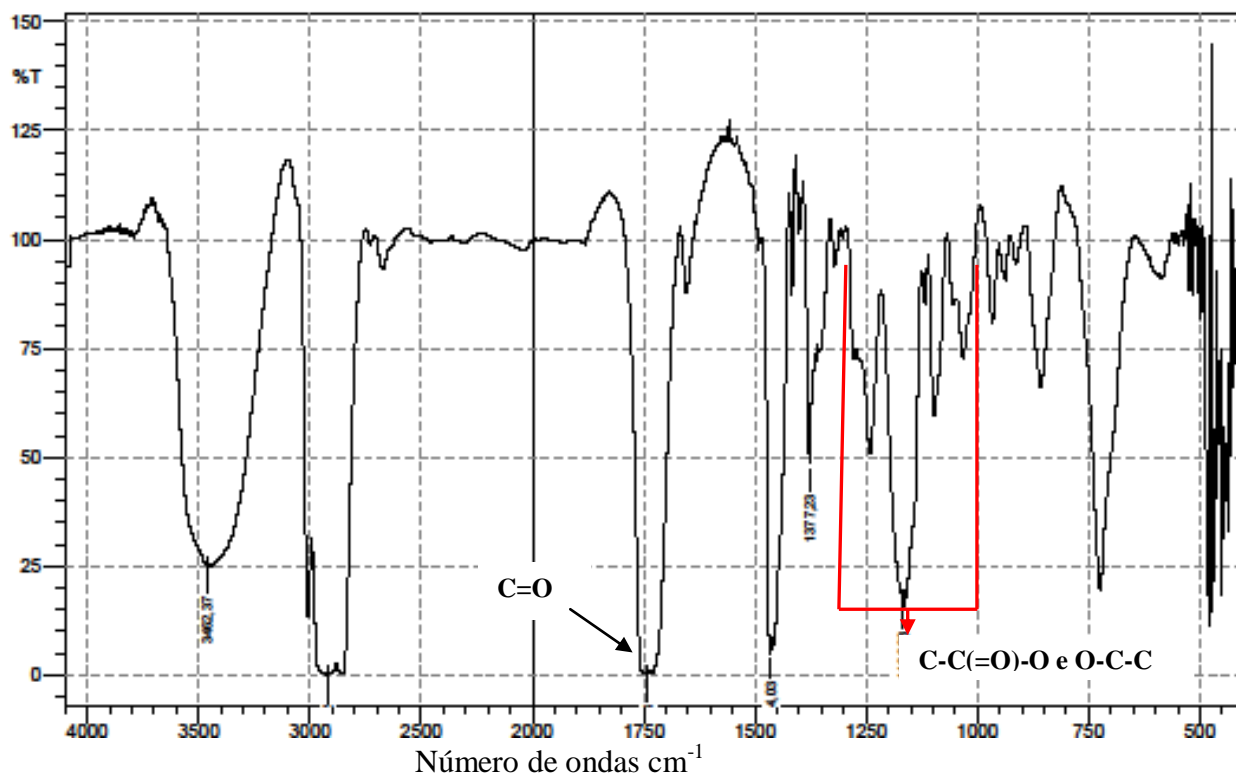


Figura 31: Espectro infravermelho da amostra de biodiesel na temperatura a 83°C.

4.3.3.3 Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-FID)

As normas como EN 14105 (Anexo A) e ASTM D 6584, são recomendadas para a determinação de glicerina livre e total, mono-, di- e triacilglicerídeos para garantir a qualidade do biodiesel.

A glicerina é um co-produto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel.

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima. (MITTELBAACH *et al.*, 1996). Quanto ao teor de

glicerina total, a norma EN-14105 estabelece um limite máximo para a glicerina livre 0,02% (m/m), 0,80% (m/m) para monoglicerídeo, diglicerídeo 0,20%(m/m), triglicerídeo 0,20%(m/m) e glicerina total 0,25%(m/m).

As análises das amostras de biodiesel obtidos nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, foram realizadas através de cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo da marca SHIMADZU, modelo CG2010 com amostrador automático AOC-20I FDI (detector de ionização em chama). O volume de amostra injetado para a detecção dos percentuais de mono, di, triglicerídeos, livres e totais foram de 1µL por amostra.

Os resultados da análise dos percentuais de mono, di e triglicerídeos livres e totais são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultado dos percentuais de mono, di e triglicerídeos livres e totais

Amostra	Livre (0,02%)	Mono (0,80%)	Di (0,20%)	Tri (0,20%)	Total (0,25)
1 (63°C)	0,03378	0,133785	0,04668	0,00000	0,07471
2 (73°C)	0,06911	0,11534	0,57467	0,00000	0,182425
3 (83°C)	0,06996	0,319165	0,9063665	0,00000	0,28368

Glicerina livre: limite máximo 0,02%; monoglicerídeo: limite máximo 0,80%; diglicerídeo: limite máximo 0,20%; triglicerídeo: limite máximo 0,20%; glicerina total: limite máximo 0,25%.

Analisando os resultados verifica-se que houve a conversão dos triglicerídeos a ésteres, nas amostras (1, 2 e 3). O percentual de triglicerídeo foi de 0,00000%. Observa-se também que o percentual de glicerina livre não atende a legislação, havendo a necessidade de um controle mais rígido na destilação, principalmente no controle da temperatura. O percentual de monoglicerídeos está dentro do limite recomendado. Já os diglicerídeos ultrapassaram o limite. No entanto, observando o percentual limite total, verifica que apenas na amostra (3) o percentual ultrapassado foi de 0,0368%. Constata-se que, na medida em que foi aumentando a temperatura de transesterificação, aumentaram os percentuais de mono, di e triglicerídeos livres e totais, com exceção da amostra 2, em que o percentual de monoglicerídeo ficou acima da amostra (1) e abaixo da amostra (3). Porém, com esta análise percebe-se que a 83°C a conversão dos triglicerídeos a diglicerídeos e monoglicerídeos foi mais representativa em relação às demais temperaturas. Portanto, do ponto de vista analítico conclui-se preliminarmente que a transesterificação heterogênea deve ser realizada a 83°C.

Entretanto, esta análise ainda não é conclusiva, pois dependerá dos resultados dos modelos cinéticos apresentados sequencialmente.

4.4 REGRESSÃO NUMÉRICA UTILIZANDO OS MODELOS CINÉTICOS

As médias das concentrações molares de triglicerídeos, etanol, ésteres e glicerol, nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, foram submetidas à regressão numérica, aplicando os modelos micro e macro cinético.

4.4.1 Modelos macro e micro cinético

Um modelo matemático é a representação dos aspectos essenciais de um sistema, que apresenta conhecimento desse sistema em uma forma utilizável, ou seja, é a abstração matemática de um processo real. A equação ou conjunto de equações que compõe o modelo é uma aproximação do processo real (EYKHOFF, 1974).

Em termos de cinética, os modelos constituídos neste estudo representam o sistema na visão macroscópica e microscópica do processo real, por isso foram definidos como modelos macro e micro cinéticos.

Os modelos macro cinéticos também denominados de homogêneos, representam a cinética da reação de transesterificação dentro de um comportamento global do sistema. Nenhum modelo de estrutura molecular, atômica ou subatômica é utilizado diretamente.

Já os modelos micro cinéticos levam em conta a estrutura da matéria. O objetivo é caracterizar por meios estatísticos o comportamento médio das partículas e relacioná-lo com o comportamento macroscópico do sistema.

O estudo cinético permite mostrar o percurso de uma reação, ou seja o seu mecanismo. Este mecanismo mostra todas as etapas da reação química que acontecem em escala microscópica e cujo balanço resulta na equação química microscópica. Um mecanismo para uma reação química só pode ser desenvolvido através de estudo experimental onde a cinética química é uma das metodologias aplicadas.

O estudo cinético permite identificar o momento no qual a reação alcança o equilíbrio, com base na constante de equilíbrio descrita pelo quociente das atividades dos produtos e reagentes. Conhecendo-se os fatores que alteram as velocidades das reações, é possível transformar uma reação lenta em uma reação rápida e isto pode ser suficiente para mudar o panorama da sua aplicação industrial.

4.4.2 Constituinto modelos macro cinéticos ou homogêneos

Conhecendo a equação geral de estequiometria da reação de transesterificação (8) onde T (triglicerídeo), Et (etanol), Es (ésteres) e G (Glicerol) e o mecanismo para equações de transesterificação reversíveis (9, 10 e 11) na formação, dos (D) são diglicerídeos, (M) monoglicerídeos e (G) glicerol, desenvolveu-se sete possibilidades de mecanismos homogêneos (macro cinéticos).

(8)

(9)

(10)

(11)

Esses mecanismos homogêneos respectivamente com suas equações (o desenvolvimento dessas equações estão detalhados no Apêndice A), foram denominados a título de identificação de **Hom** (de 1 a 7), conforme mostra a Tabela 18.

Tabela 18: Mecanismo homogêneo e equações.

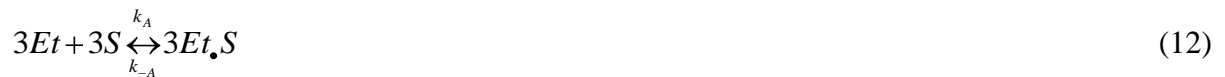
Mecanismos	Equações
Hom1	$(-r_T) = k C_{Et} C_T^n$ $k^* = k C_{Et}$
Hom2	$(-r_T) = +k C_T C_{Et}$
Hom3	$(-r_T) = k_1 \left(C_T C_{Et} - \frac{C_{Es} C_G}{K_1} \right)$
Hom4	$(-r_T) = k_1 \left(C_T C_{Et}^3 - \frac{C_{Es}^3 C_G}{K_1} \right)$
Hom5	$(-r_T) = k_1 \left(C_T C_{Et} - \frac{C_{Es}^3 C_G}{C_{Et}^2 K_1 K_2 K_3} \right)$
Hom6	$(-r_T) = k_2 \left(\frac{K_1 C_T C_{Et}^2}{C_{Es}} - \frac{C_G C_{Es}^2}{K_2 K_3 C_{Et}} \right)$
Hom7	$(-r_T) = k_3 \left[K_1 K_2 \left(\frac{C_{Et}}{C_{Es}} \right)^2 C_T - \frac{C_G C_{Es}^2}{K_2 K_3 C_{Et}} \right]$

$-r_T$ = taxa da reação; k, k_1, k_2, k_3 = constante de velocidade; K_1, K_2, K_3 = constante de equilíbrio; C_T = concentração molar do triglicerídeo; C_{Et} = concentração molar do etanol; C_{Es} = concentração molar dos ésteres; C_G = concentração molar do glicerol.

4.4.3 Constituinto modelos micro cinéticos ou heterogêneos

Para o mecanismo heterogêneo, partiu-se da definição que este mecanismo ocorre em três etapas, sendo a primeira de adsorção química do etanol, a segunda de reação na superfície e a terceira dessorção do éster. Sendo assim, partindo da Equação (12), estabeleceu-se um modelo conceitual, tendo a adsorção do etanol, reação na superfície e dessorção do éster.

Assim, para a reação de adsorção do etanol, Equação (12):



Onde:

k_A = constante da velocidade da adsorção da reação direta

k_{-A} = constante da velocidade da adsorção reação inversa

Já, a reação na superfície ocorre quando uma molécula de triglicerídeo (T) reage com uma a molécula de etanol que está adsorvido no sítio ativo ($Es \cdot S$). Esse mecanismo ocorre em três etapas, na primeira o (T) reage com ($Es \cdot S$) formando o diglicerídeo (D), na segunda etapa o (D) reage com ($Es \cdot S$) formando monoglicerídeo (M), e na terceira etapa o (M) reage com ($Es \cdot S$) formando o glicerol (G). Portanto, para cada um dos três mecanismos na reação de superfície tem-se a k direta e indireta, sendo que para a primeira etapa definiu-se como k_s e k_{-s} , para a segunda k_d e k_{-d} , terceira etapa k_m e k_{-m} e simplificada tem-se a reação na superfície na Equação (13).



Onde:

k_s = constante da velocidade da reação na superfície direta

k_{-s} = constante da velocidade da reação na superfície inversa

Na reação de dessorção, tem-se a Equação (14):



Onde:

k_D = constante da velocidade da dessorção da reação direta

k_{-D} = constante da velocidade da dessorção reação inversa

Para determinar a taxa de adsorção a taxa da reação na superfície e a taxa de dessorção, levou-se em consideração equação da Lei da Velocidade, possibilitando assim o desenvolvimento de nove modelos heterogêneos (micro cinéticos) denominados de **Trans**, que são indentificados por letras minúsculas (a, b e c) seguidas dos números (1, 2 e 3) como índice, conforme apresenta a Tabela (19 e 20). As deduções matemáticas para o desenvolvimento dos modelos heterogêneos se encontram no Apêndice B.

Tabela 19: Mecanismo heterogêneo e equações.

Mecanismo	Equações
Trans a₁	$(-r_T) = \left(\frac{k}{1 + K_A C_{Et} + \frac{C_{Es}}{K_D}} \right) * \left(\frac{K K_A C_T C_{Et}^3 - C_{Es}^3 C_G}{K C_{Et}^2} \right)$
Trans a₂	$(-r_T) = \frac{k_A C_t}{\left\{ 1 + \frac{C_{Es}}{K_D} \left[\left(\frac{C_G}{C_T} \right)^{\frac{1}{3}} * \frac{1}{K^*} + 1 \right] \right\}} \left[C_{Et} - C_{Es} \left(\frac{C_G}{C_T} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{K_A K_D K^*} \right]$
Trans a₃	$(-r_T) = \frac{kdC_t}{\left\{ 1 + K_A C_{Et} \left[1 + K^* \left(\frac{C_T}{C_G} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\}} \left[K^* K_A \left(\frac{C_T}{C_G} \right)^{\frac{1}{3}} C_{Et} - \frac{C_{Es}}{K_D} \right]$

Tabela 19: Mecanismo heterogêneo e equações (continuação).

Mecanismo	Equações
	—
Trans b₁	$(-r_T) = \frac{k_A C_t}{\left\{ 1 + \frac{C_{Es}}{K_D} \left[\frac{1}{K_S} \left(\frac{C_G}{C_T} \right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right] \right\}} \left[C_{Et} - \frac{C_{Es}}{K_A K_D K_S} \left(\frac{C_G}{C_T} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$
	—
Trans b₂	$(-r_T) = \frac{k_S C_t^3}{\left(1 + K_A C_{Et} + \frac{C_{Es}}{K_D} \right)^3} \left(K_A^3 C_T C_{Et}^3 - \frac{1}{K_S K_d^3} C_G C_{Es}^3 \right)$
	—
Trans b₃	$(-r_T) = \frac{k_d C_t}{\left\{ 1 + K_A C_{Et} + \left[1 + K_S^{\frac{1}{3}} \left(\frac{C_T}{C_G} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\}} \left[K_S^{\frac{1}{3}} K_A C_{Et} \left(\frac{C_T}{C_G} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{C_{ES}}{K_d} \right]$
	—
Trans c₁	$(-r_T) = \frac{k_A C_t}{\left[1 + \frac{C_{Es}}{K_d} \left(\frac{C_G}{K_S C_T} + 1 \right) \right]} \left[C_{Et} - \frac{1}{K_A K_S K_d} \frac{C_G C_{ES}}{C_T} \right]$
	—
Trans c₂	$(-r_T) = \frac{k_s C_t}{\left(1 + K_A C_{Et} + \frac{C_{Es}}{K_d} \right)} \left(K_A C_T C_{Et} - \frac{C_G C_{ES}}{K_S K_d} \right)$

Tabela 19: Mecanismo heterogêneo e equações (continuação).

Mecanismo	Equações
Trans c ₃	—
	$(-r_T) = \frac{k_d C_t}{\left[1 + K_A C_{Et} \left(K_S \frac{C_T}{C_G} + 1 \right) \right]} \left(K_A K_S \frac{C_T C_{Et}}{C_G} - \frac{C_{ES}}{K_d} \right)$

Analisando a complexidade das equações entre os dois tipos de mecanismos, pode-se observar que no heterogêneo a complexidade das equações é muito mais representativa quando comparado as equações do homogêneo.

4.4.4 Comparando e selecionando os modelos macro e micro cinético

A comparação e a seleção dos modelos macro e micro cinético, foram feitas substituindo as variáveis das concentrações molares dos dados experimentais em cada modelo proposto aplicando uma regressão numérica com o auxílio do **software origin**. Como os modelos são não-lineares, ou seja, as saídas não dependem linearmente das entradas e de possíveis perturbações, obteve-se então para cada regressão o valor do $(R^2)^7$ e do $(\text{Chi}^2 \text{ ou } X^2)^8$, que foram parâmetros essenciais para a análise da comparação e seleção dos modelos micro e macro cinético.

Neste sentido, a regressão não-linear é demonstrada através dos gráficos subseqüentemente para os modelos homogêneo e heterogêneo que apresentaram um melhor comportamento.

4.4.5 Regressão não- linear para os modelos homogêneos

Os dados obtidos experimentalmente nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, foram submetidos a regressão não-linear aplicando os modelos homogêneos. Os resultados da regressão são apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22.

R^2 =Coeficiente de Correlação⁷: é a medida padronizada da relação entre duas variáveis, um valor de R^2 muito próximo de 1 indica uma forte relação entre as duas variáveis.

$\text{Chi}^2 \text{ ou } X^2$ = Qui-quadrado de aderência ou Ajustamento⁸: consiste em comparar os dados obtidos experimentalmente com os dados esperados, quanto menor o valor de Chi^2 melhor o ajuste.

Analisando os valores do Chi^2 e R^2 nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C expostos nas Tabelas 20, 21 e 22, e considerando que o modelo ideal deve possuir um valor mínimo para o Chi^2 e um valor de R^2 próximo de 1, selecionou-se a partir dos resultados os melhores modelos homogêneos para posteriormente compará-los com os resultados dos modelos heterogêneos. Assim, na temperatura a 63°C (Tabela 20), selecionou-se os modelos Hom5, Hom4 e Hom3, visto que apresentaram o mesmo valor do Chi^2 , porém, com uma pequena diferença para o valor do R^2 .

Tabela 20: Valores do Chi^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 63°C.

Modelo	Chi^2	R^2	N° de Parâmetros	Parâmetros
Hom1	0,00006	0,80522	2	k=13,52435
				n=7,80268
Hom2	0,000022	0,13843	1	k=0,00295
Hom3	0,00002	0,91474	2	k ₁ =0,01048
				K _{eq} =0,01785
Hom4	0,00002	0,927	2	k ₁ =0,00012
				K _{eq} =0,00004
Hom5	0,00002	0,92461	2	k ₁ =0,00992
				K* =0,00004
Hom6	0,00002	0,73246	3	k ₂ =0,0148
				K ₁ =0,02513
				K* =0,00141
Hom7	0,00002	0,75988	3	k ₃ =0,00822
				K ₁ =0,0139
				K* =0,00102

Já na temperatura a 73°C (Tabela 21), os melhores modelos foram selecionados a partir do melhor ajustamento, ou seja, o melhor valor para Chi^2 e conseqüentemente do melhor valor para o R^2 . Diante disso, foram selecionados os modelos Hom3, Hom4 e Hom7, este último com um excelente valor de Chi^2 .

Tabela 21: Valores do χ^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 73°C.

Modelo	χ^2	R^2	Nº de Parâmetros	Parâmetros
Hom1	0,0002	0,89367	2	k=0,3507
				n=1,48328
Hom2	0,00026	0,83676	1	k=0,02386
Hom3	0,00017	0,90483	2	$k_1=0,02623$
				$K_{eq}=0,78839$
Hom4	0,00018	0,90206	2	$k_1=0,00031$
				$K_{eq}=0,01547$
Hom5	0,00019	0,89498	2	$k_1=0,02556$
				$K^*=0,01448$
Hom6	0,0002	0,65459	3	$k_2=0,04533$
				$K_1=0,05195$
				$K^*=0,2705$
Hom7	0,00016	0,71968	3	$k_3=0,04148$
				$K_1=0,04575$
				$K^*=0,3281$

Na temperatura a 83°C, foram selecionados os modelos Hom1, Hom3 e Hom4 (Tabela 22). Observa-se que os valores do χ^2 foram muito próximos entre esses modelos, assim como, os respectivos valores de R^2 . No entanto, conforme as seleções já adotadas nas temperaturas anteriores, considerou-se de suma importância selecionar o menor valor do χ^2 e R^2 mais próximo de 1, para isso, estabeleceu-se que nesta temperatura seria selecionado o modelo Hom3.

Tabela 22: Valores do χ^2 e R^2 dos modelos homogêneos a 83°C.

Modelo	χ^2	R^2	N° de Parâmetros	Parâmetros
Hom1	0,00023	0,8837	2	k=0,35098
				n=1,42138
Hom2	0,00028	0,84079	1	k=0,02545
Hom3	0,00022	0,89063	2	k ₁ =0,02742
				K _{eq} =0,9759
Hom4	0,00023	0,88752	2	K _{eq} =0,02104
				k ₁ =0,00032
Hom5	0,00027	0,49315	2	k ₁ =0,02438
				K* =0,02044
Hom6	0,00025	0,61183	3	k ₂ =0,04859
				K ₁ =0,05572
				K* =0,31722
Hom7	0,00020	0,69097	3	k ₃ =0,04567
				K ₁ =0,05074
				K* =0,36764

Analisando os modelos selecionados nas três temperaturas, e havendo a necessidade de selecionar modelos que atendessem os requisitos estabelecidos, classificou-se como modelo ideal o Hom3 para todas as temperaturas estudadas. Além disso, os demais valores dos parâmetros k_1 e K_{eq} no Hom3 apresentaram um aumento consecutivo na medida em que se aumentou a temperatura dos experimentos, conforme mostra a Tabela 23.

Tabela 23: Valores dos demais parâmetros nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C.

Modelo	Caso 63°C	Caso 73°C	Caso 83°C
Hom1	k=13,52435	k=0,3507	k=0,35098
	n=7,80268	n=1,48328	n=1,42138
Hom2	k=0,00295	k=0,02386	k=0,02545
Hom3	k ₁ =0,01048	k ₁ =0,02623	k ₁ =0,02742
	K _{eq} =0,01785	K _{eq} =0,78839	K _{eq} =0,9759
Hom4	k ₁ =0,00012	k ₁ =0,00031	K _{eq} =0,02104
	K _{eq} =0,00004	K _{eq} =0,01547	k ₁ =0,00032
Hom5	k ₁ =0,00992	k ₁ =0,02556	k ₁ =0,02438
	K* =0,00004	K* =0,01448	K* =0,02044
Hom6	k ₂ =0,0148	k ₂ =0,04533	k ₂ =0,04859
	K ₁ =0,02513	K ₁ =0,05195	K ₁ =0,05572
	K* =0,00141	K* =0,2705	K* =0,31722
Hom7	k ₃ =0,00822	k ₃ =0,04148	k ₃ =0,04567
	K ₁ =0,0139	K ₁ =0,04575	K ₁ =0,05074
	K* =0,00102	K* =0,3281	K* =0,36764

4.4.6 Gráficos dos melhores ajustes para os modelos homogêneos

A regressão não-linear foi aplicada a todas as temperaturas e modelos, conforme os resultados já foram apresentados anteriormente. No entanto, neste documento textual constam apenas os gráficos que apresentaram os melhores resultados de regressão para os modelos Hom5, Hom4 e Hom3.

4.4.6.1 Regressão não-linear aplicando os modelos homogêneos a 63°C

O modelo Hom3 apresentou um excelente resultado, podendo ser observado no Gráfico 5. Nota-se que os valores da (rT) experimental e calculado ficaram muito próximo, com um valor de R² dentro do esperado e um bom ajuste representado pelo valor do Chi², podendo assim considerar que o modelo Hom3 é representativo para esta temperatura.

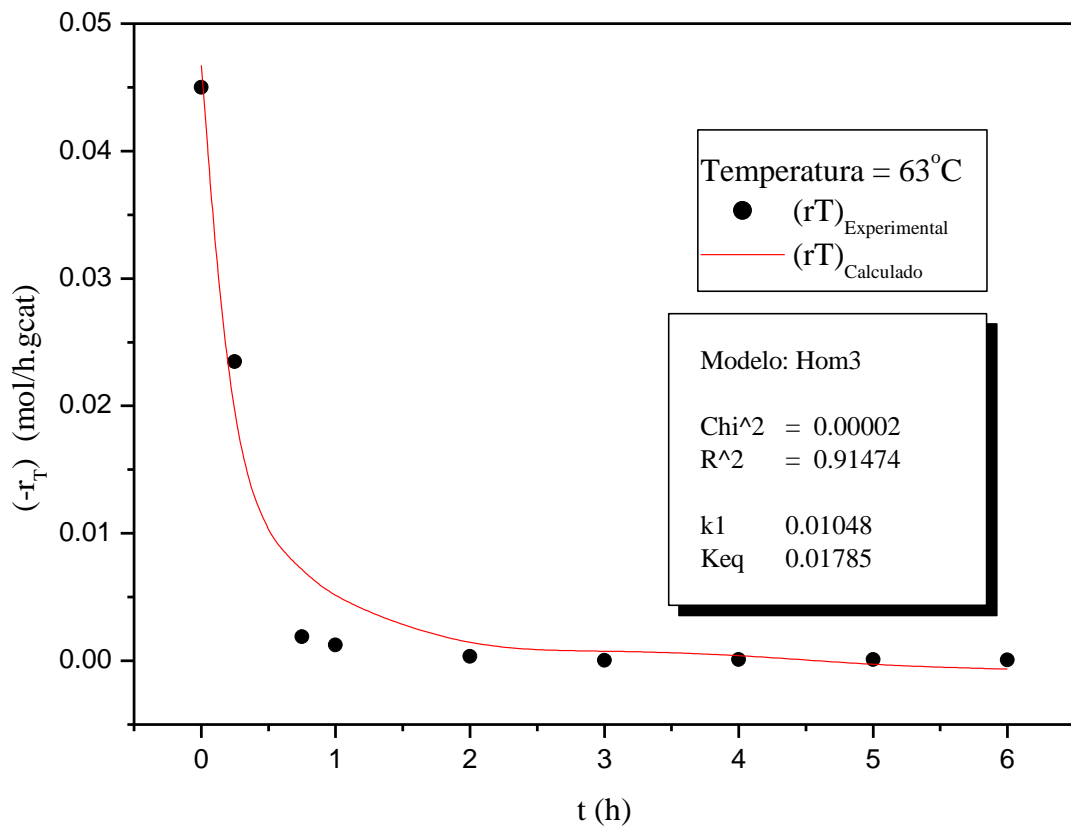


Gráfico 5: Modelo Hom3 a 63°C.

O modelo Hom4 apresentado no Gráfico 6, também mostra um comportamento positivo em relação aos valores de R^2 e Chi^2 , confirmando aproximação dos valores da (rT) do experimental com o calculado.

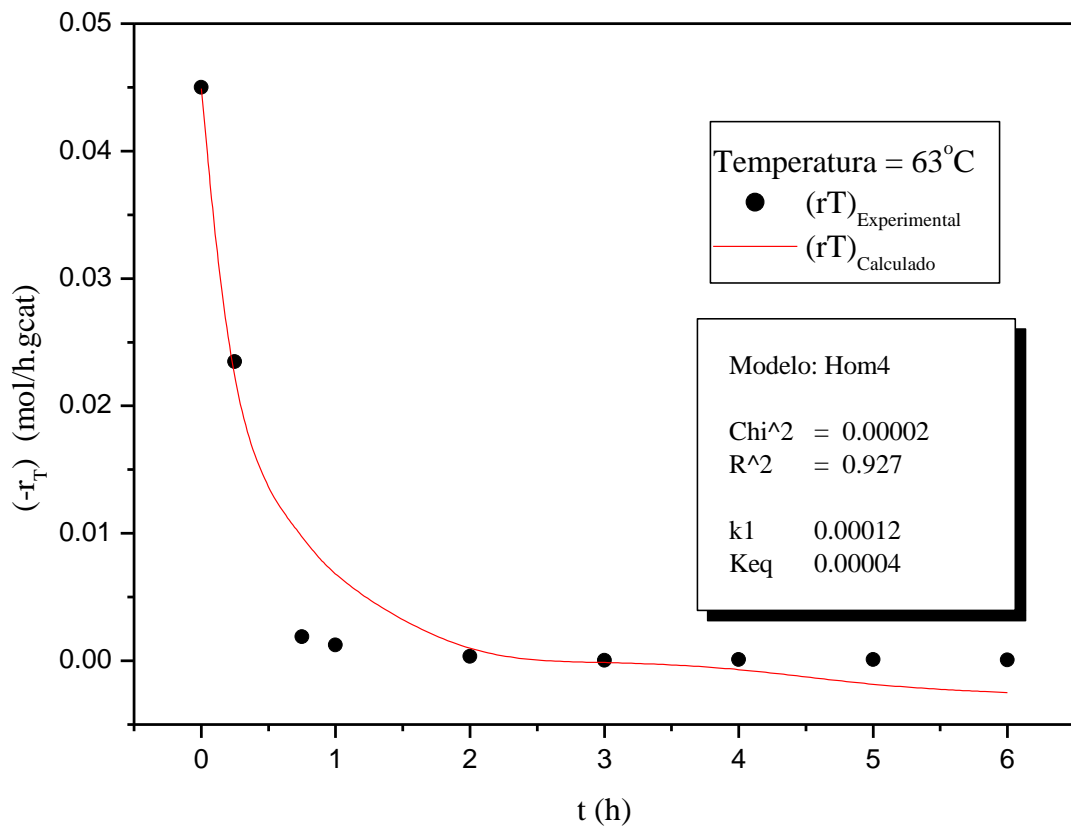


Gráfico6: Modelo Hom4 a 63°C.

O Gráfico 7 mostra que no modelo Hom5 há uma proximidade entre os valores da (rT) experimental e calculado gerando valores de R^2 e Chi^2 esperados e significativos.

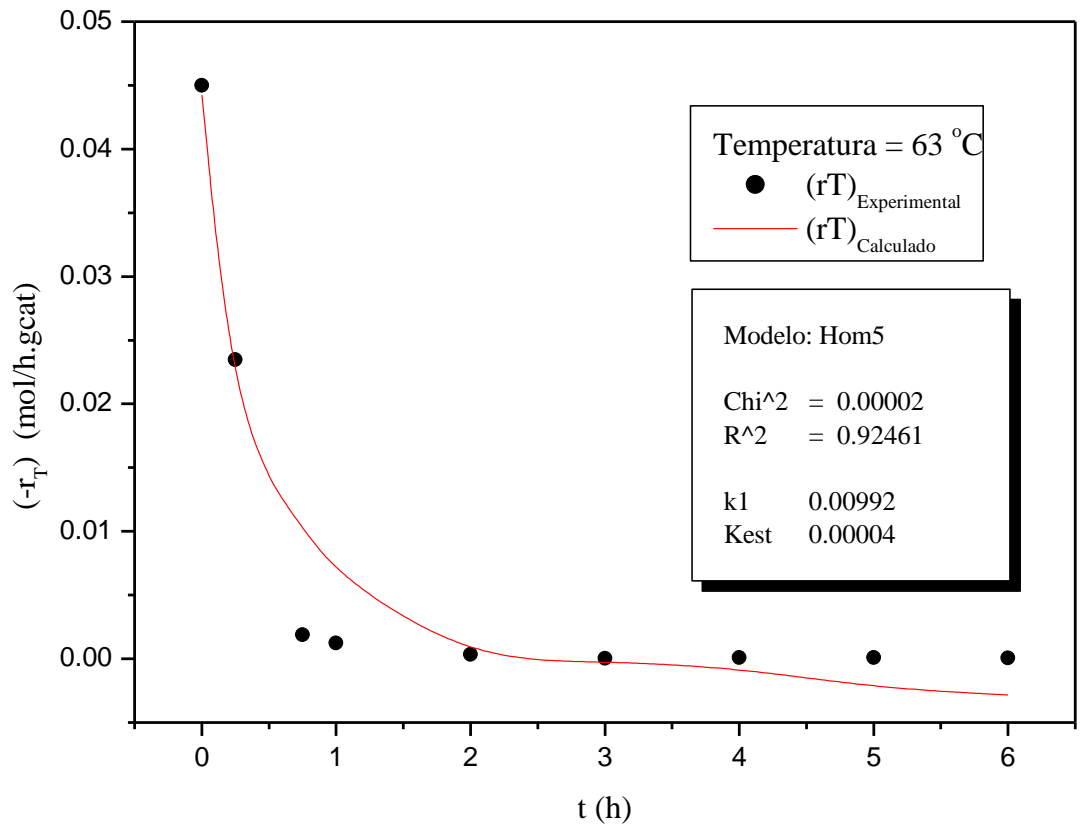


Gráfico 7: Modelo Hom5 a 63°C.

4.4.6.2 Regressão não-linear aplicando os modelos homogêneos a 73°C

O modelo Hom3 apresentou um excelente resultado, podendo ser observado no Gráfico 8. Nota-se que os valores da (rT) experimental e calculado ficaram muito próximos, com um valor de R^2 dentro do esperado e um excelente ajuste representado pelo valor do χ^2 , podendo assim considerar que o modelo Hom3 é representativo para esta temperatura.

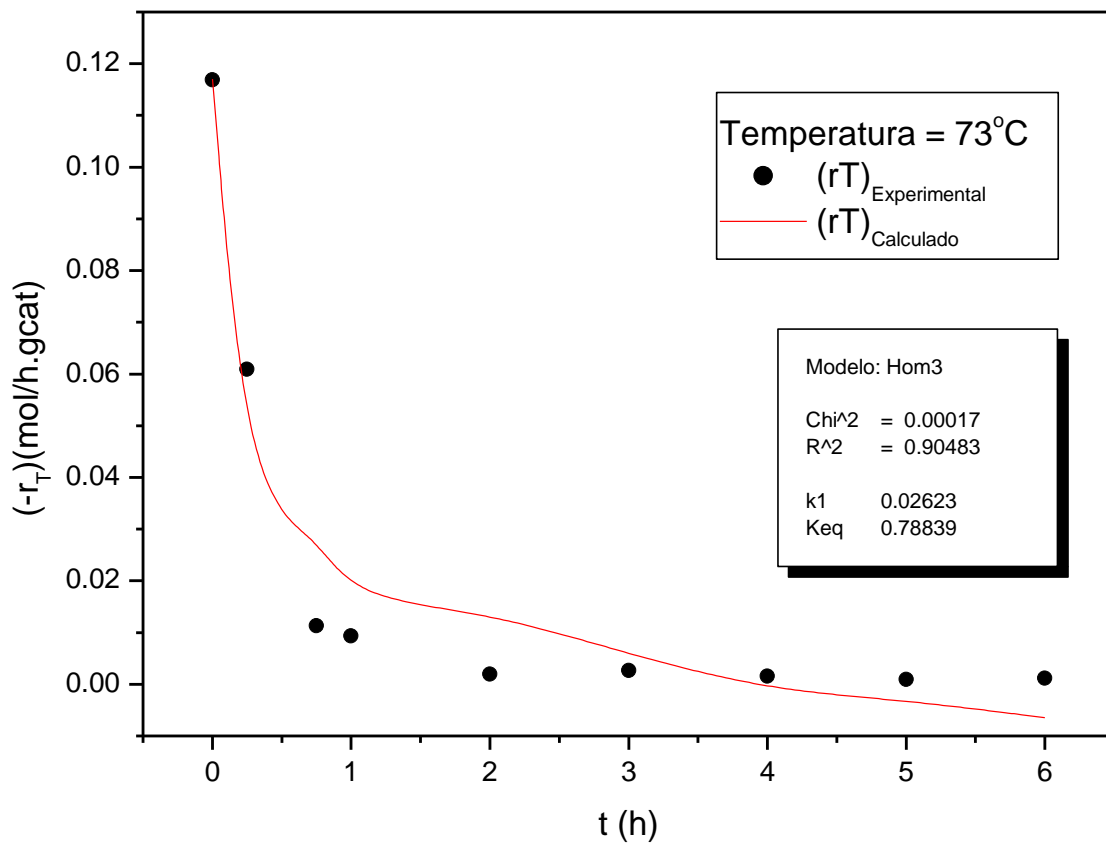


Gráfico 8: Modelo Hom3 a 73°C.

O modelo Hom4, apresentado no Gráfico 9, também demonstrou um comportamento positivo em relação aos valores de R^2 e Chi^2 e os valores da (rT) experimental e calculado confirmam este resultado.

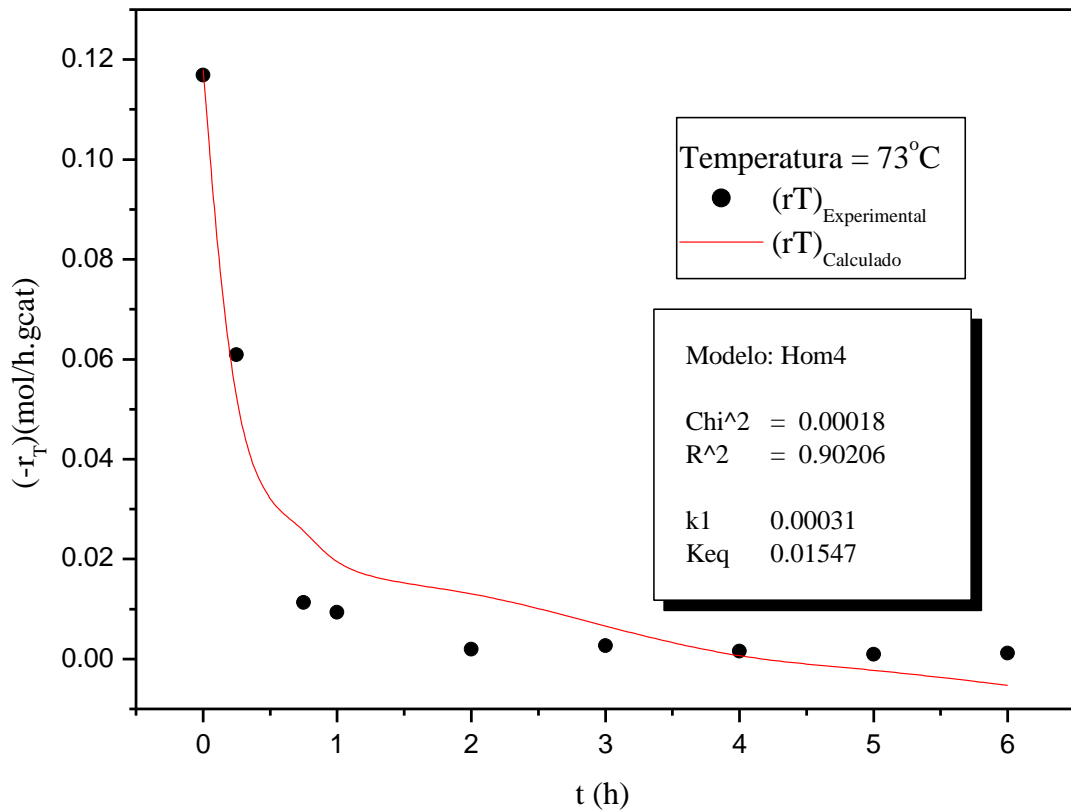


Gráfico 9: Modelo Hom4 a 73°C.

O Gráfico 10, mostra que no modelo Hom5 há uma proximidade entre os valores da (rT) experimental e calculado com excelentes valores de R^2 e Chi^2 .

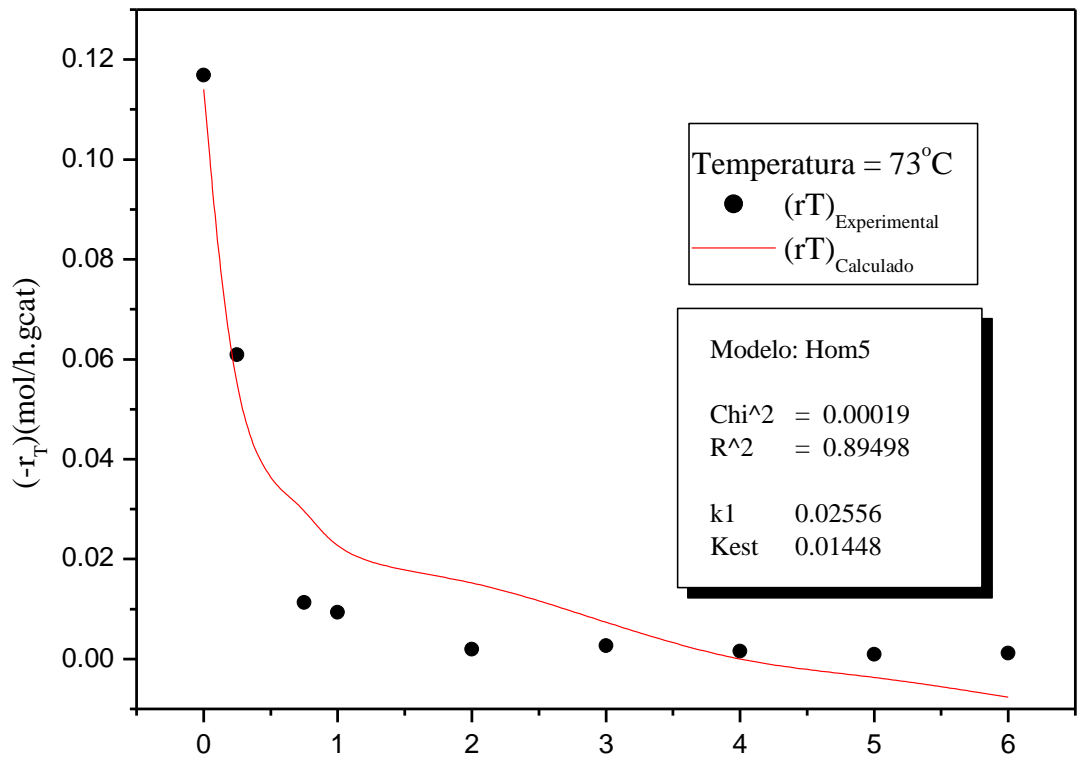


Gráfico 10: Modelo Hom5 a 73°C.

4.4.6.3 Regressão não-linear aplicando os modelos homogêneos a 83°C

O modelo Hom3 apresentou um excelente resultado, podendo ser observado no Gráfico 11. Nota-se que os valores da (rT) experimental e calculado ficaram muito próximo, com um valor de R^2 dentro do esperado e um bom ajuste representado pelo valor do Chi^2 , podendo assim considerar que o modelo Hom3 é representativo para esta temperatura.

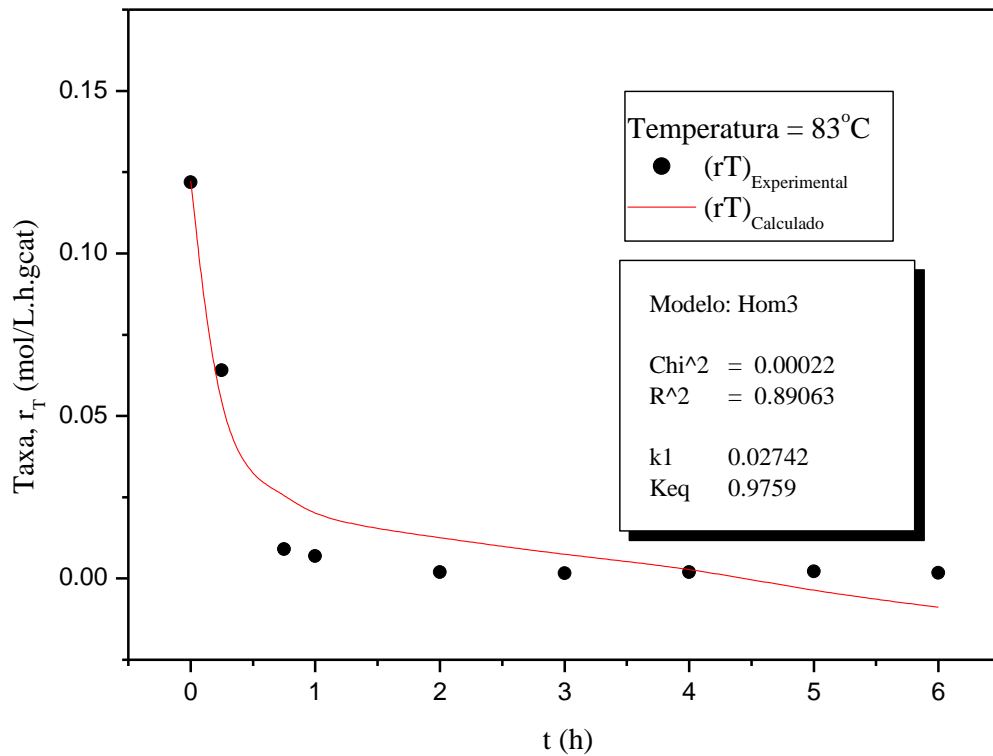


Gráfico 11 : Modelo Hom3 a 83°C.

O modelo Hom4, apresentado no Gráfico 12, também demonstrou um comportamento positivo em relação aos valores de R^2 e Chi^2 e os valores da (rT) experimental e calculado confirmam este resultado.

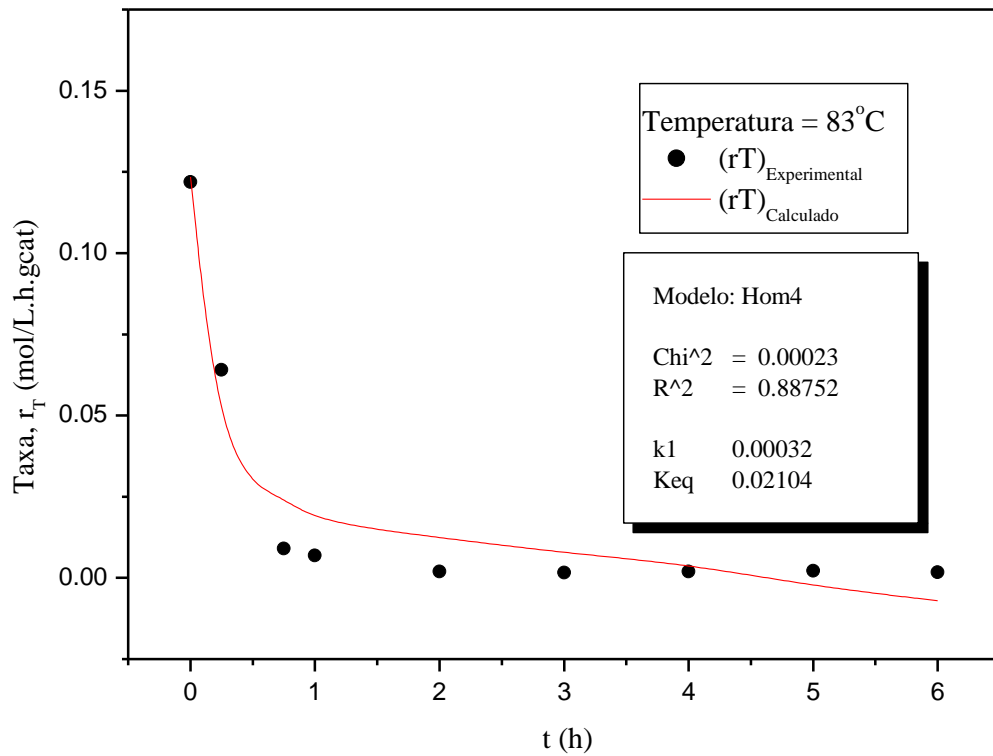


Gráfico 12: Modelo Hom4 a 83°C.

No Gráfico 13, mostra que no modelo Hom 5 há uma proximidade entre os valores da (rT) experimental e calculado gerando Chi^2 significativos, porém o valor para o R^2 não é recomendável para o R^2 .

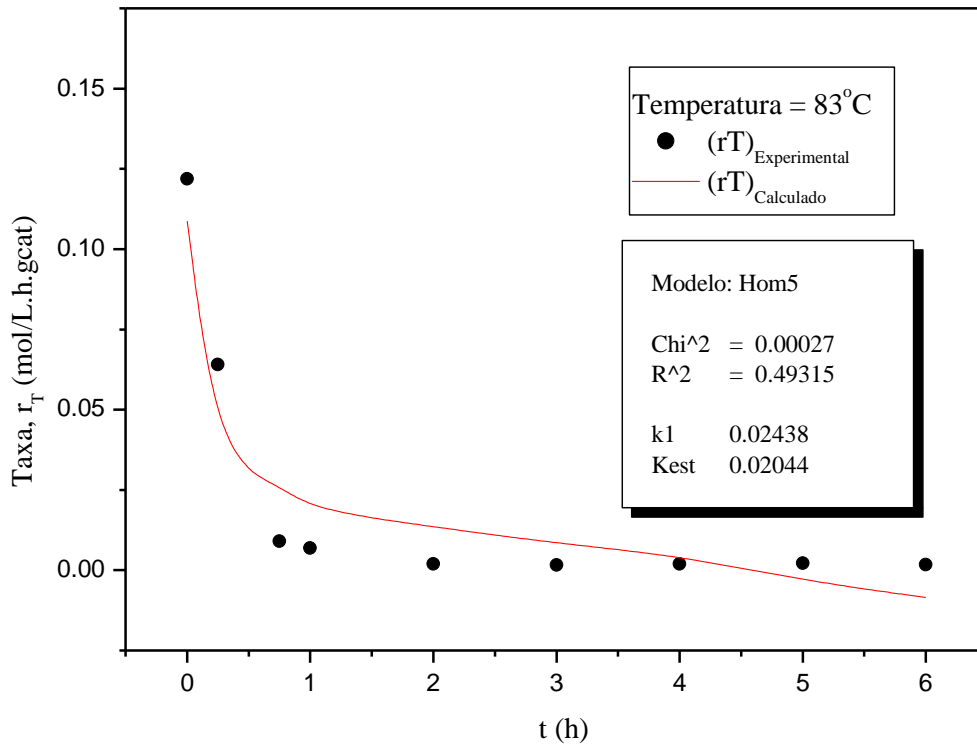


Gráfico 13: Modelo Hom5 a 83°C.

4.4.7 Regressão não-linear para os modelos heterogêneos

Os resultados obtidos nas regressões não-lineares realizadas nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C aplicando todos os modelos heterogêneos, são apresentados nas Tabelas 25, 26 e 27. Esta análise preliminar será realizada para cada caso estudado.

Analisando os valores do Chi^2 e R^2 nas 63°C, 73°C e 83°C expostos nas Tabelas 24, 25, 26, e considerando que o modelo ideal deve possuir um valor mínimo para o Chi^2 e um valor de R^2 próximo de 1, assim como para os modelos homogêneos, selecionou-se a partir dos resultados, os melhores modelos heterogêneos.

Na temperatura a 63°C (Tabela 24) selecionou-se em ordem de importância, os modelos Het-b2, Het-c1 e Het-c2, visto que apresentaram o mesmo valor do Chi^2 , porém, com uma pequena diferença para o valor do R^2 e maiores valores comparados com os outros.

Tabela 24: Caso 63 °C

Modelo	Chi ²	R ²	N° de Parâmetros	Parâmetros
Het-a1	0,00009	0,78431	4	k=9,999E15
				kA=0,01019
				kD=0,05108
				K [*] =1,08751
Het-a2	0,00004	0,90346	4	k=0,00497
				kA=0,03349
				kD=49031079,66716
				K [*] =5,8771E12
Het-a3	0,00003	0,74413	4	k=0,60137
				kA=0,01868
				kD=2,47995
				K [*] =0,70452
Het-b1	0,00004	0,90193	4	k=0,00507
				kA=0,00196
				kD=26,31509
				KS=0,65224
Het-b2	0,00003	0,92681	4	k=0,72038
				kA=0,11164
				kD=3,16048
				KS=0,00081
Het-b3	0,00003	0,74554	4	k=0,79467
				kA=0,0231
				kD=3,28298
				KS=0,07992
Het-c1	0,00003	0,92462	4	k=0,06898
				kA=1,38041
				kD=0,00739
				KS=1,72418
Het-c2	0,00003	0,91615	4	k=0,09884
				kA=5,47397
				kD=0,38015
				KS=0,00856
Het-c3	0,00003	0,71127	4	k=0,05418
				kA=0,14832
				kD=0,01686
				KS=6,93576

Já na temperatura a 73°C (Tabela 25), os melhores modelos foram selecionados primeiramente a partir do melhor ajustamento, ou seja, o melhor valor de Chi² e sequentemente o melhor valor de o R², diante disso, foram selecionados os modelos Het-c2 e Het-c1.

Tabela 25: Caso 73 °C

Modelo	Chi ²	R ²	Nº de Parâmetros	Parâmetros
Het-a1	0,00027	0,89442	4	k=3556992767,38013
				kA=0,01528
				kD=2,2773
				K [*] =1,95905
Het-a2	0,00025	0,90087	4	k=0,01274
				kA=0,2487
				kD=59,91395
				K [*] =0,01466
Het-a3	0,00033	0,55069	4	k=1,09289
				kA=0,70972
				kD=4,77696
				K [*] =0,07182
Het-b1	0,00079	0,69318	4	k=0,01262
				kA=9,9x10 ¹⁵
				kD=9,9x10 ¹⁵
				KS=1x10 ¹⁴
Het-b2	0,00025	0,90169	4	k=0,40943
				kA=0,58627
				kD=1,38794
				KS=0,02956
Het-b3	0,00034	0,54192	4	k=0,4572
				kA=0,91333
				kD=1,51051
				KS=0,00535
Het-c1	0,00024	0,90504	4	k=0,46652
				kA=3,85161
				kD=0,30895
				KS=0,68035
Het-c2	0,00024	0,90537	4	k=0,31953
				kA=0,35369
				kD=1,52374
				KS=1,51051
Het-c3	0,00025	0,65691	4	k=1.41664
				kA=2,2867
				kD=6,69858
				KS=0,04789

Os modelos Het-c2, Het-b2 e Het-a1 na temperatura a 83°C (Tabela 26), apresentaram um Chi² com valores muito próximos, assim como, os respectivos valores R². No entanto, para a seleção já adotada nas temperaturas anteriores, considerou-se de suma importância selecionar o menor valor do Ch², para isso, estabeleceu-se que nesta temperatura seria selecionado o modelo Het-c2 que apresentou um melhor valor de Chi², assim como de R². E

com o modelo Het-c2, constata-se que a reação é a etapa limitante ou de controle da velocidade.

Tabela 26: Caso 83 °C

Modelo	Chi ²	R ²	N° de Parâmetros	Parâmetros
Het-a1	0,00033	0,8838	4	k=9,9E13
				kA=0,02305
				kD=2,70082
				K [*] =1,44307
Het-a2	0,00034	0,88137	4	k=0,0133
				kA=0,28015
				kD=71,3016
				K [*] =0,01069
Het-a3	0,00044	0,45904	4	k=1,07545
				kA=0,87596
				kD=4,52197
				K [*] =0,06844
Het-b1	0,00035	0,876	4	k=0,0133
				kA=0,29133
				kD=2,12251
				KS=0,46127
Het-b2	0,00032	0,88754	4	k=0,37096
				kA=0,81845
				kD=1,28337
				KS=0,01803
Het-b3	0,00044	0,45931	4	k=1,14626
				kA=0,93828
				kD=4,54601
				KS=0,00025
Het-c1	0,00041	0,85468	4	k=678.37904
				kA=5514,93015
				kD=0,005
				KS=0,66219
Het-c2	0,00031	0,89109	4	k=0,29055
				kA=0,78932
				kD=0,75436
				KS=1,69613
Het-c3	0,00031	0,61761	4	k=3,30568
				kA=2,87871
				kD=13,03522
				KS=0,02307

Comparando os modelos selecionados nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, verificou-se que o modelo Het-c2 (Tabela 27) apresentou um menor Chi² e um R² mais próximo de 1

nas temperaturas estudadas. Diante disso, constatou-se que o modelo ideal para o mecanismo heterogêneo da transesterificação seria o Het-c2.

Tabela 27: Modelos heterogêneos selecionados

Modelo	Coefficiente	Caso 63°C	Caso 73°C	Caso 83°C
Het-b2	Chi ²	0,00003		
	R ²	0,92681		
Het-c1	Chi ²	0,00003	0,00024	
	R ²	0,92462	0,90504	
Het-c2	Chi ²	0,00024	0,00024	0,00031
	R ²	0,91615	0,90537	0,89109

4.4.8 Gráficos dos melhores ajustes para os modelos heterogêneos

Os resultados obtidos nas regressões não-lineares realizadas nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C com os melhores resultados aplicando os modelos heterogêneos, são apresentados nos Gráficos 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18.

4.4.8.1 Regressão não-linear aplicando os modelos heterogêneos a 63°C

O Gráfico 14 (modelo Het-b2), apresentou um bom resultado para o Chi² e R², porém os valores da (rT) de transesterificação experimentais e calculados mantiveram-se mais próximos no tempo (3h) de reação, havendo um afastamento a partir das 5h no tempo em que realizou-se o experimento.

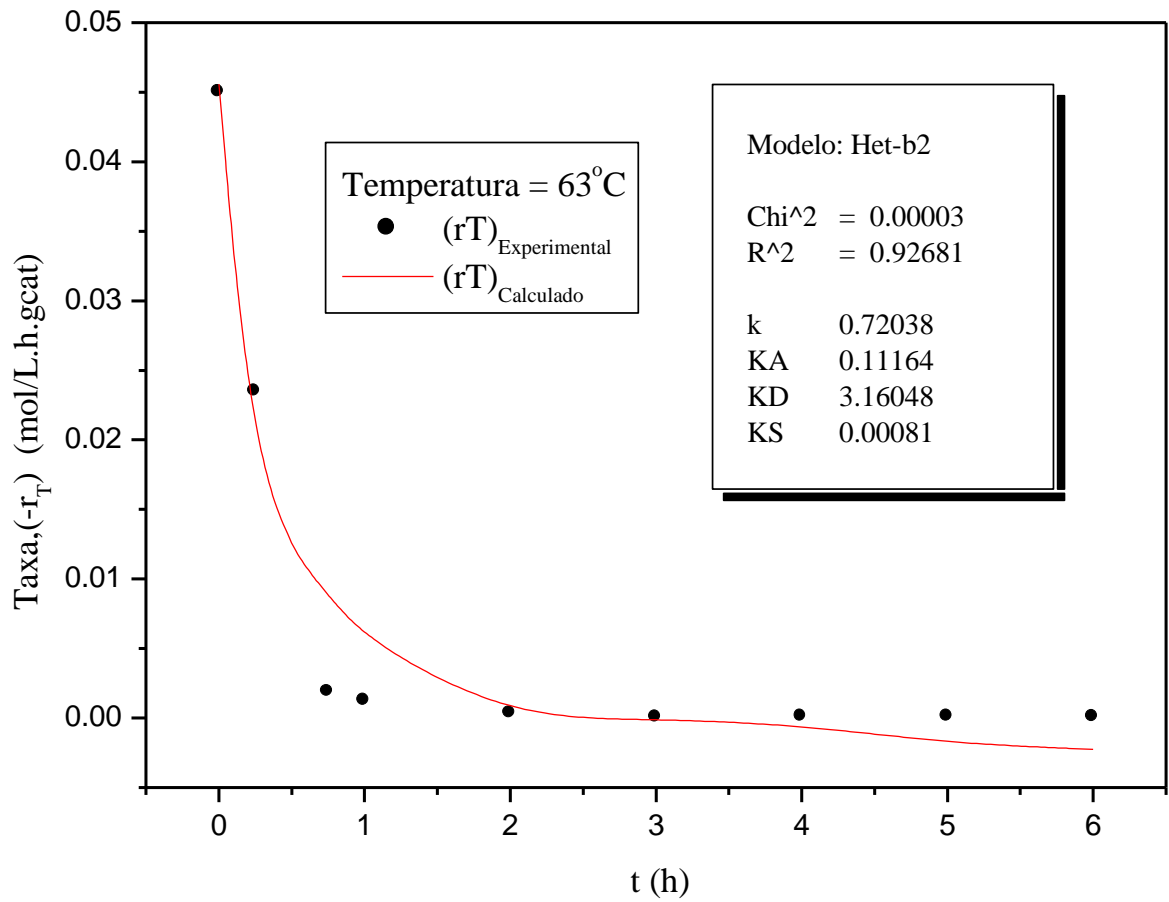


Gráfico 14: Modelo Het-b2 a 63°C.

O modelo Het-c1 apresentou um bom resultado para Chi^2 e R^2 , assim como, obteve-se uma boa aproximação entre os valores da (rT) de transesterificação experimental e calculado, conforme mostra a Gráfico 18.

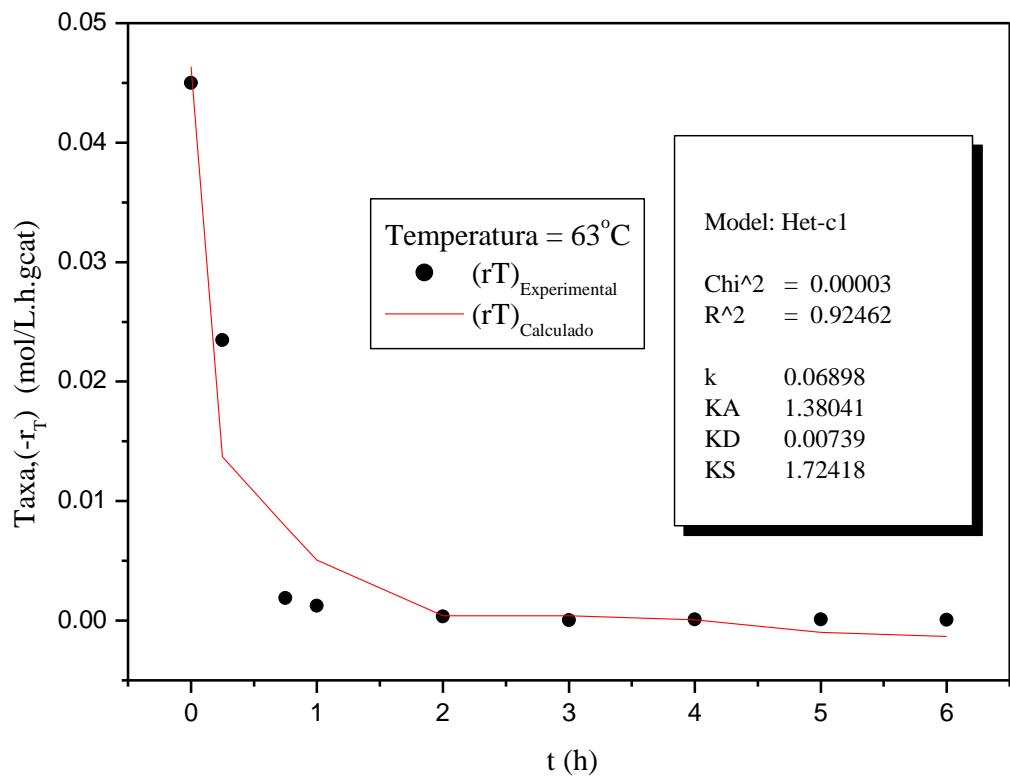


Gráfico 15: Modelo Het-c1 a 63°C.

O Gráfico 16, para o modelo Het-c2 apresentou um resultado dentro do esperado para Chi^2 e R^2 e uma aproximação entre os valores da (rT) de transesterificação experimental e calculado ao longo do tempo do experimento.

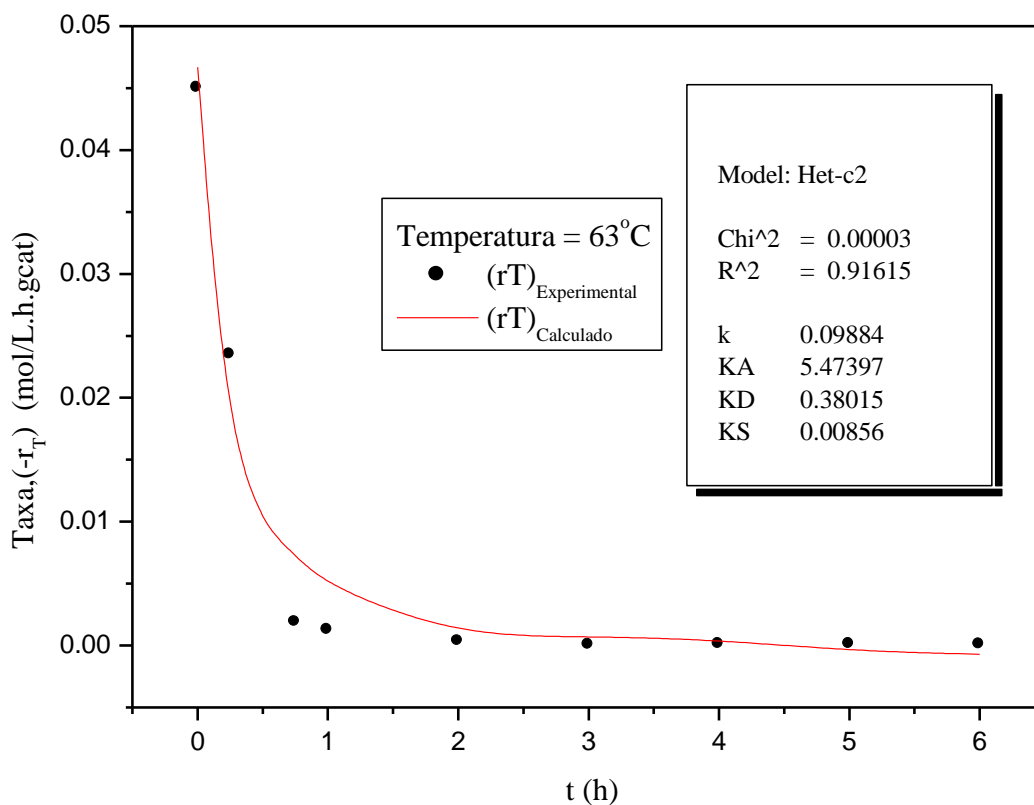


Gráfico 16: Modelo Het-c2 a 63°C.

4.4.8.2 Regressão não-linear aplicando os modelos heterogêneos a 73°

Já o Gráfico 17, apresentou um excelente resultado para o χ^2 e R^2 , e os valores da (r_T) de transesterificação experimental e calculado tiveram uma aproximação coerente ao longo do tempo de reação, com exceção tempo 0,5 e 1h.

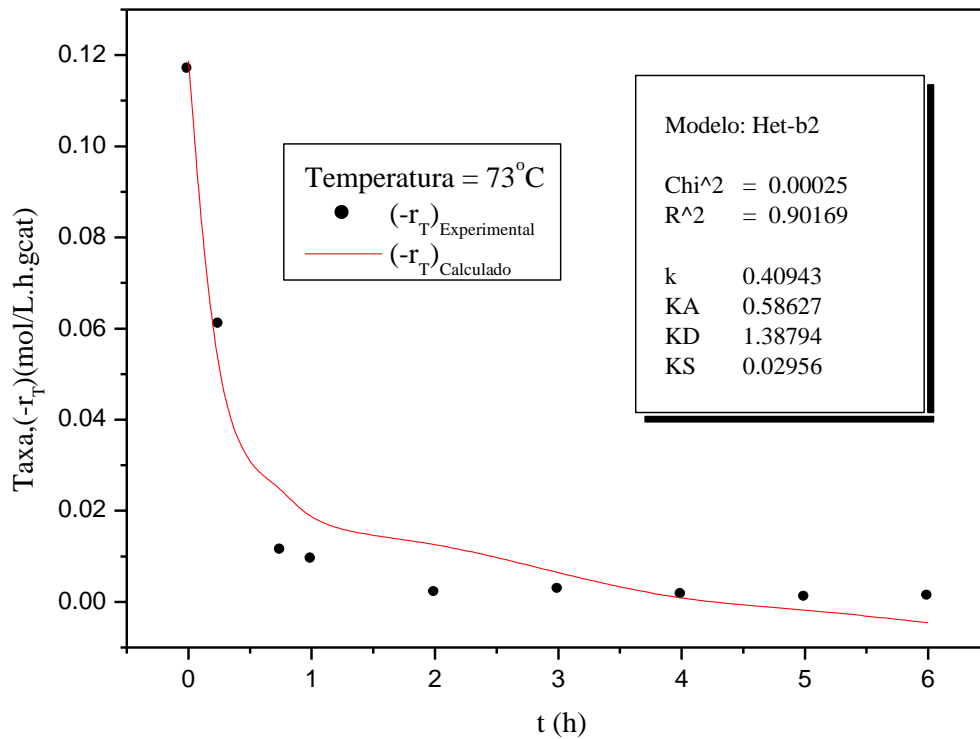


Gráfico 17: Modelo Het-b2 a 73°C.

O modelo Het-c1 apresentou um excelente resultado para Chi^2 e R^2 , assim como, obteve-se uma aproximação coerente entre os valores da (r_T) de transesterificação experimental e calculado, conforme mostra na Gráfico 18.

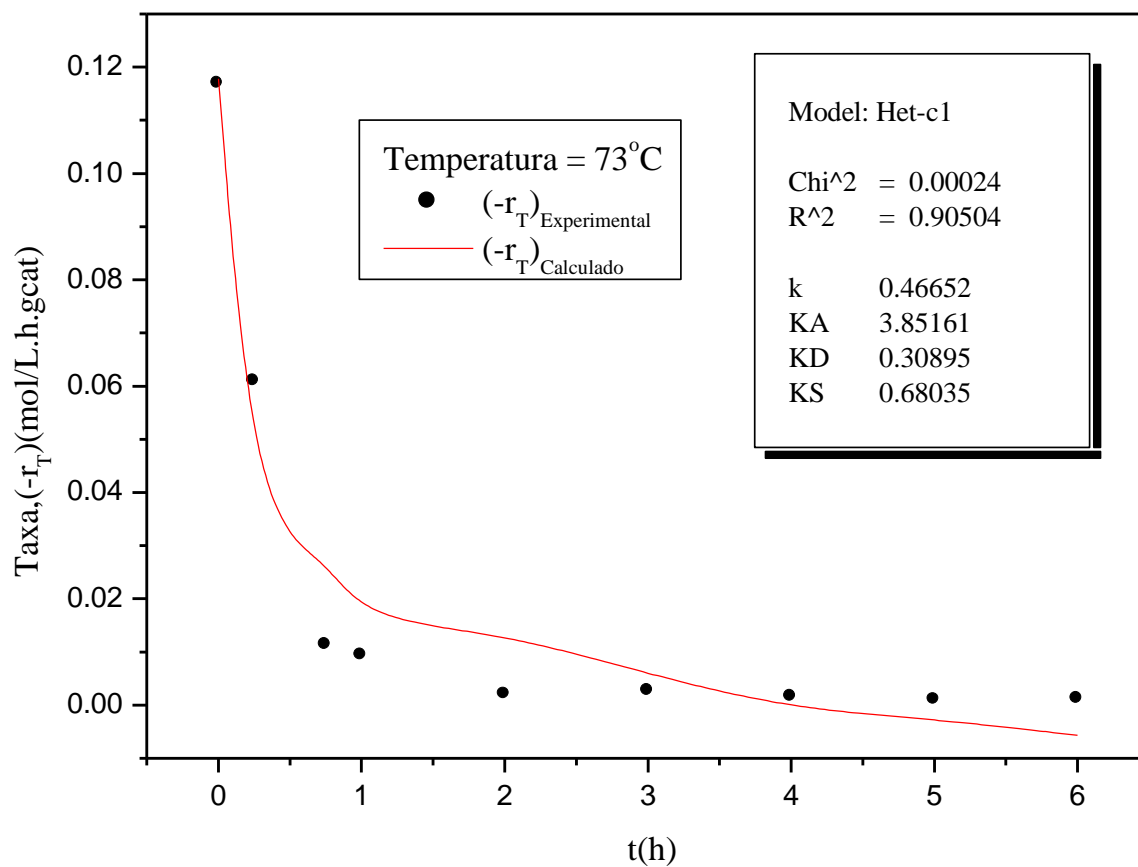


Gráfico 18: Modelo Het-c1 a 73°C.

O Gráfico 19, para o modelo Het-c2 apresentou um resultado dentro do esperado para Chi^2 e R^2 e uma aproximação entre os valores da (rT) de transesterificação experimentais e calculados ao longo do tempo do experimento.

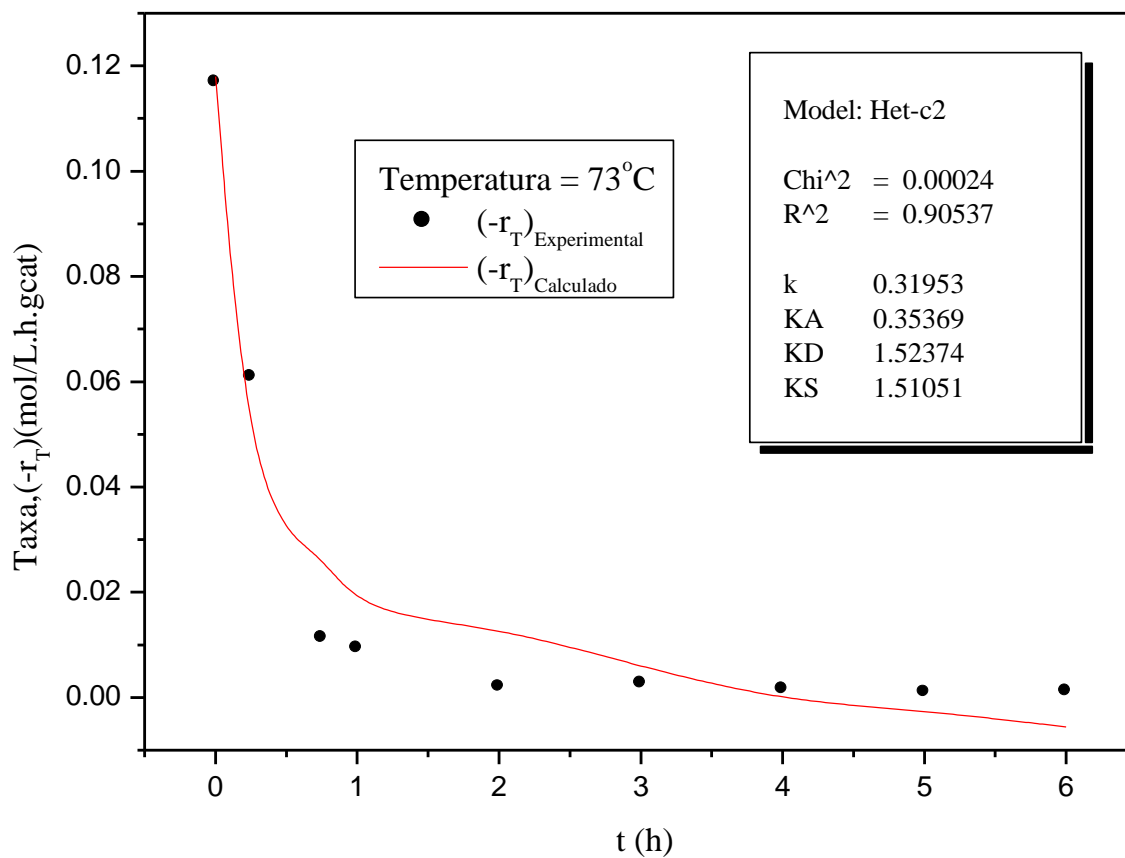


Gráfico 19: Modelo Het-c2 a 73°C.

4.4.8.3 Regressão não- linear aplicando os modelos heterogêneos a 83°C

Já o Gráfico 20 (modelo het-b2), apresentou um bom resultado para o Chi^2 e R^2 , porém, os valores da (r_T) de transesterificação experimental e calculado, manteve-se mais próximos no tempo de reação de 4h, havendo um afastamento a partir das 5h no tempo em que realizou-se o experimento.

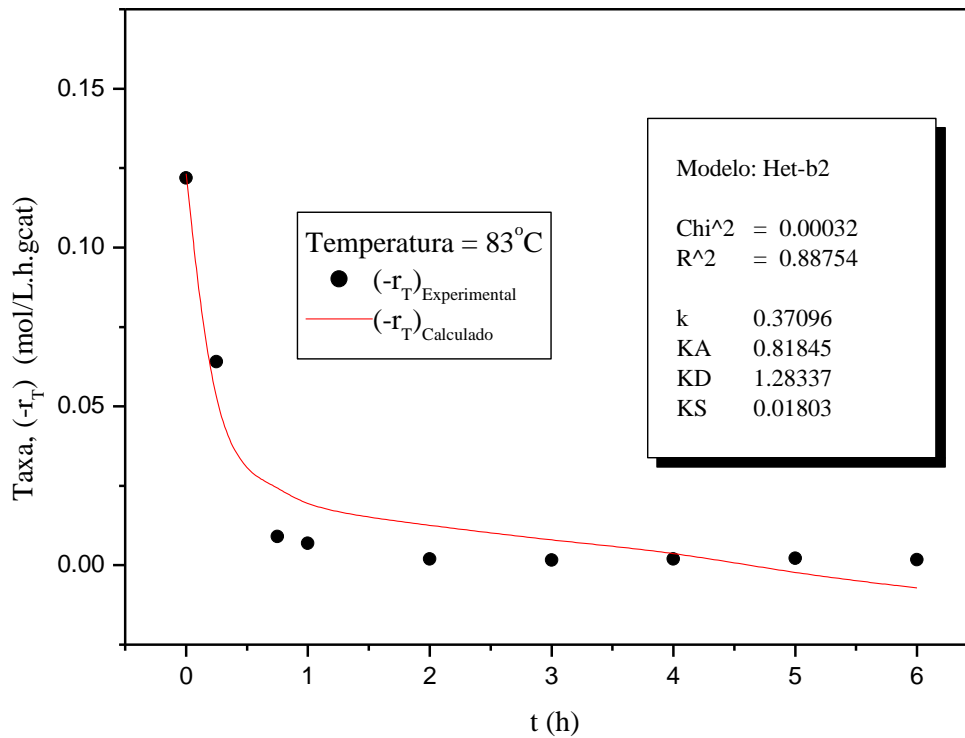


Gráfico 20: Modelo Het-b2 a 83°C.

O modelo Het-c1 apresentou um bom resultado para Chi^2 e R^2 , entretanto a melhor aproximação dos valores da (r_T) de transesterificação experimental e calculado ocorreu no tempo 0,5h e entre 5h e 6h, conforme mostra o Gráfico 21.

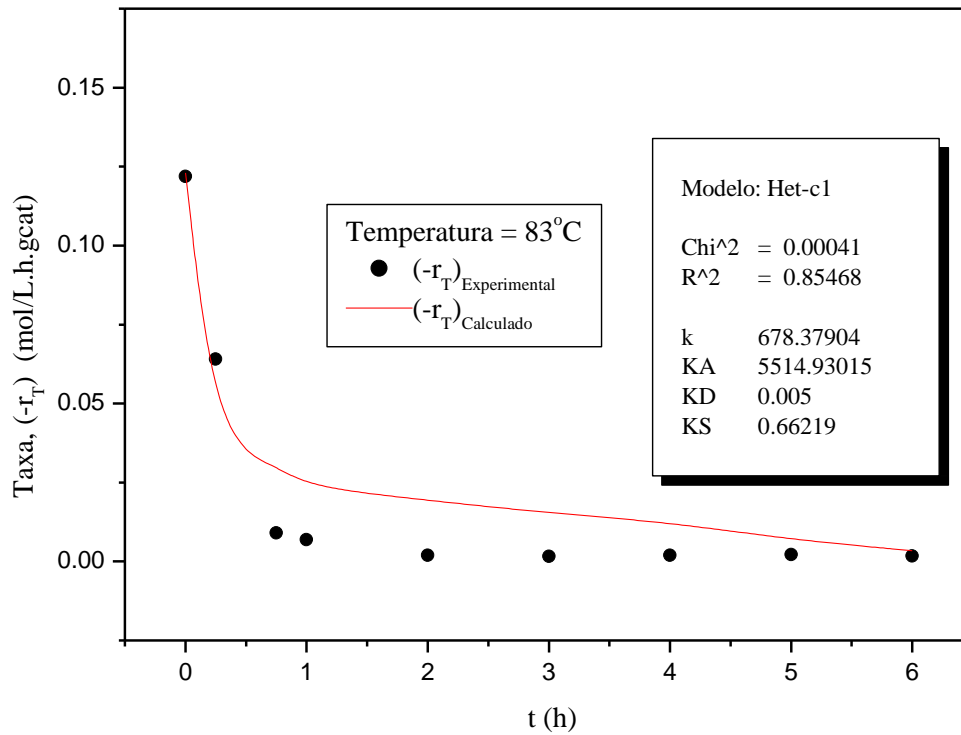


Gráfico 21: Modelo Het-c1 a 83°C.

O Gráfico 22, para o modelo Het-c2 apresentou um resultado dentro do esperado para Chi² e R² e uma aproximação entre os valores da (r_T) de transesterificação experimental e calculado ao longo do tempo do experimento.

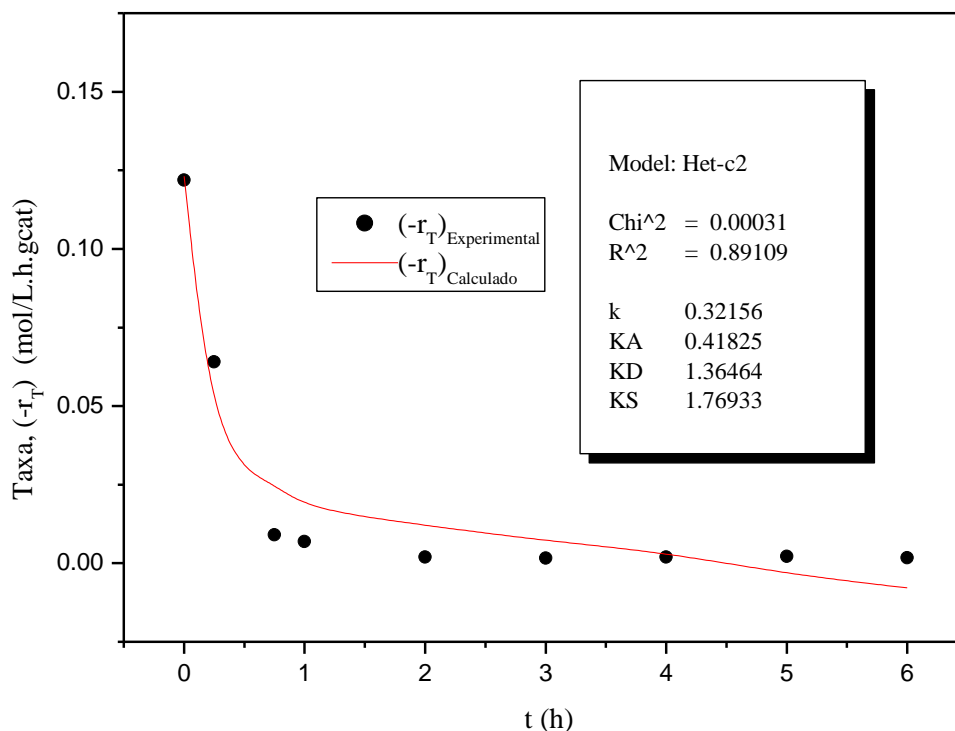


Gráfico 22: Modelo Het-c2 a 83°C.

4.4.9 Analisando os resultados das constantes no Modelo Het-c2

Segundo Canto e Peruzzo (1998) a reação não-elementar ocorre por meio de duas ou mais etapas elementares e o conjunto dessas etapas representam o mecanismo da reação.

Sendo assim, neste estudo de transesterificação heterogêneo, o mecanismo microcinético ocorre por meio de uma etapa de adsorção, uma etapa de reação na superfície e uma etapa de dessorção, no qual, segundo Fogler (2002), usam-se umas dessas etapas como limitante da velocidade de reação.

Portanto, quando se desenvolveu o modelo Het-c2, estabeleceu-se que este teria como limitante a reação na superfície, o que se comprovou com os resultados da K_S (constante de equilíbrio da reação na superfície), conforme mostra a Tabela 28.

Analisando o K_S nas temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, percebe-se o aumento desta constante em todas as temperaturas e principalmente entre 63°C à 73°C e 73°C à 83°C, favorecendo a formação dos ésteres, ou seja, a temperatura é um fator relevante para a transesterificação heterogênea.

Segundo, Kotz e Treichel Jr (2005) um valor elevado para K significa que os reagentes foram convertidos em produtos quando o equilíbrio foi atingido, de maneira inversa significa que os reagentes são favorecidos em relação aos produtos no equilíbrio. E ainda os autores definem que se $K > 1$, as concentrações de equilíbrio dos produtos são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos reagentes e se $K < 1$ as concentrações de equilíbrio dos reagentes são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos produtos. Com isso, constata-se que, o valor do K_S (Tabela 29), nas temperaturas 73°C e 83°C favorecem a reação transesterificação heterogênea na formação dos ésteres, pois em ambas $K_S > 1$. Também, com as conversões dos triglicerídeos (X) obtidos experimentalmente e apresentados nas Tabelas (13, 14 e 15) do item 6.3.1, comprovam que nas temperaturas a 73°C e 83°C o rendimento dos ésteres é muito maior quando comparado com o rendimento na temperatura a 63°C .

Observa-se ainda na Tabela 29 que, no caso 63°C a K_A foi maior em relação à K_S , ou seja, houve a transferência de massa da fase fluida (RG) para a superfície da fase externa do catalisador, ocorrendo a adsorção física através das forças de van der Waals⁹, porém não houve energia suficiente para que ocorresse a quimissorção na mesma intensidade que a adsorção física.

Para Fogler (2002), a quimissorção é um tipo de adsorção que afeta a velocidade de uma reação química. Isso ocorre nos sítios ativos do catalisador, e os átomos ou as moléculas quando adsorvidos ficam presos à superfície por forças de valência do mesmo tipo daquelas que ocorrem entre átomos ligados nas moléculas. Como resultado, a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida é perturbada significativamente, tornando-se extremamente reativa.

Portanto, percebe-se que no caso 63°C que a quimissorção é a etapa lenta do mecanismo da reação, sendo assim, obteve-se um valor de K_S e K_D muito inferior quando comparado ao valor de K_A .

Já nas temperaturas a 73°C e 83°C , a K_S foi maior quando comparado com a K_S com o resultado na temperatura a 63°C , ou seja, neste caso, a etapa da quimissorção ocorreu com mais intensidade pela influência do aumento da temperatura. Na temperatura a 83°C onde há uma energia maior, tanto K_A quanto K_D , apresentaram valores próximos entre si, refletindo conseqüentemente no aumento do valor do K_S . Já a 73°C , verifica-se que K_A foi menor em

Forças de van der Waals⁹ : são forças de atração fracas entre as moléculas, ou seja, interações entre dipolos permanentes ou entre dipolo permanente e dipolo induzido.

relação ao K_D , no entanto, K_D e K_S ficaram praticamente iguais. Observa-se também que a k (constante da velocidade) nas temperaturas 73°C e 83°C , tiveram seus resultados aproximadamente iguais, entretanto, a k na temperatura a 63° foi menor quando comparada as duas outras temperaturas. Portanto, de fato o aumento da temperatura contribui com que as moléculas de triglicédeos colidam com as moléculas de etanol para a obtenção dos ésteres e gliceróis.

Tabela 28: Constantes do modelo Het-c2.

Modelo	Caso 63°C	Caso 73°C	Caso 83°C
Het-c2	$k=0,09884$	$k=0,31953$	$k=0,29055$
	$K_A=5,47397$	$K_A=0,35369$	$K_A=0,78932$
	$K_D=0,38015$	$K_D=1,52374$	$K_D=0,75436$
	$K_S=0,00856$	$K_S=1,51051$	$K_S=1,69613$

4.4.10 Determinando a energia de ativação utilizando os modelos macro e micro cinético

Após a seleção dos modelos macro Homo 3 e micro cinético Het-c2 para as temperaturas 63°C , 73°C e 83°C , determinou-se a energia de ativação da reação e o fator pré-exponencial da Lei de Arrhenius por regressão linear.

Para que as moléculas dos reagentes se aproximem e sofram colisões eficazes é necessário que essas moléculas adquiram uma energia mínima para vencerem uma barreira energética que existe entre elas. A energia necessária para superar a barreira é denominada de energia de ativação (E_a). Se a barreira for baixa, a energia cinética necessária também será baixa, e uma grande proporção das moléculas de uma amostra apresentará energia suficiente para reagirem e a reação será rápida. Porém, se a barreira foi elevada, a energia de ativação será elevada, e somente algumas moléculas de reagente em uma amostra terão energia suficiente para reagirem e conseqüentemente a reação será lenta. (KOTZ; TREICHEL JR 2005).

Muitas moléculas em uma reação química não possuem energias suficientes para reagirem. No entanto, a velocidade da reação pode ser aumentada com o aumento da temperatura da amostra, isto tem o efeito de aumentar a fração de moléculas que possuem energias mais elevadas fazendo com que essas moléculas superem a barreira energética e reagindo entre si.

4.4.11 Dependência da temperatura utilizando os modelos macro cinéticos

De acordo com as teorias das colisões, o aumento da temperatura aumenta a energia e a frequência das colisões as quais proporcionam o aumento da probabilidade de mais moléculas excederem a energia de ativação gerando mais produtos.

Segundo a equação de Arrhenius, a constante cinética também é função da energia de ativação e dependente da temperatura. Para verificar esta dependência nos modelos Hom 3, Homo-7, partiu-se da Equação 15 (Arrhenius).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

Onde:

k=constante de velocidade;

A= fator de frequência e relaciona-se com o número de colisões e a fração das colisões que tem a geometria correta;

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$ = é interpretado como a fração de moléculas que apresentam o mínimo da energia necessária para reagir;

Ea= energia de ativação;

R= constante dos gases;

T= temperatura.

Então, para o modelo Homo 3 tem-se duas constantes, uma de velocidade (Equação 16) e outra de equilíbrio (Equação 27).

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} \quad (17)$$

Se aplicar o logaritmo nas Equações (16) e (17), as mesmas ficam lineares com $\ln k$ e $\ln K_1$ sendo os coeficientes lineares das retas $-\frac{E_a}{R}$ e $-\frac{E_{a1}-E_{a2}}{R}$, os coeficientes angulares, conforme as Equações (18) e (19).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

(19)

Assim com a regressão linear do modelo Hom 3, traçando $\ln(kI)$ em relação ao inverso das temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, obtem-se o valor de k_{10} , E_a/R e o coeficiente de correlação (R) conforme mostra a Gráfico 23.

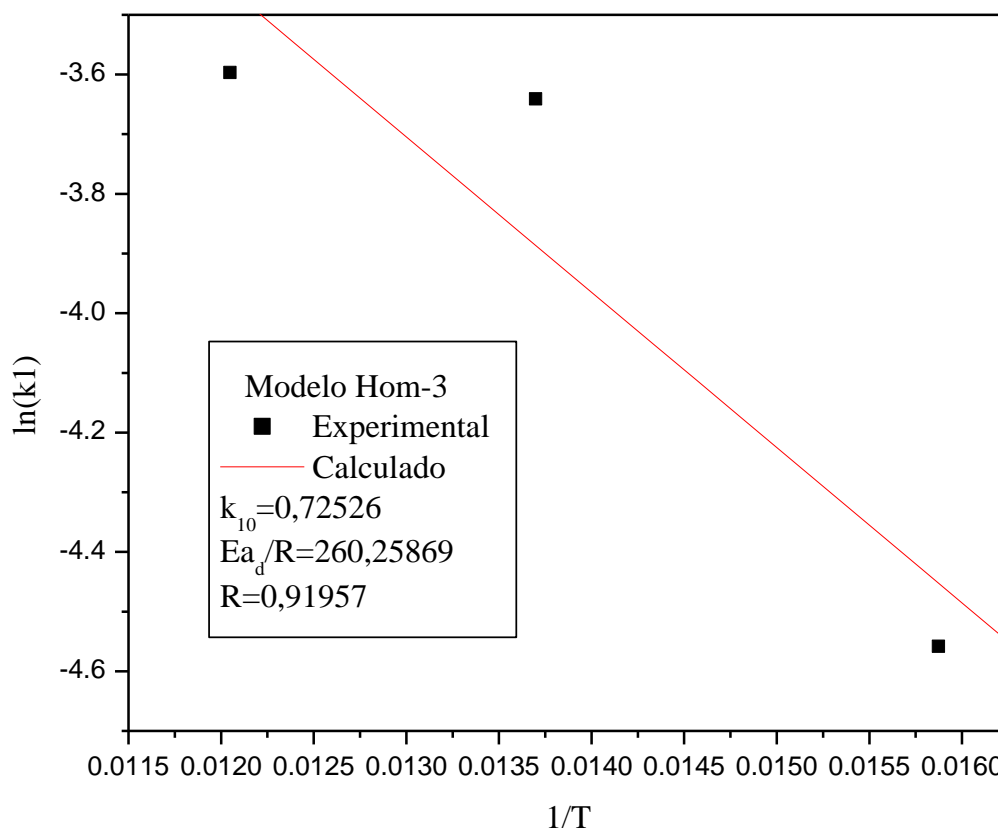


Gráfico 23: $\ln(kI)$ versus $1/T$ para o modelo Hom 3 da reação direta .

Dessa forma, tem-se:

Assim com a regressão linear do modelo Hom 3, traçando $\ln(kI)$ em relação ao inverso das temperaturas 63°C, 73°C e 83°C, obtem-se o valor de k_{10} , E_a/R e o coeficiente de correlação (R) conforme mostra a Gráfico 24.

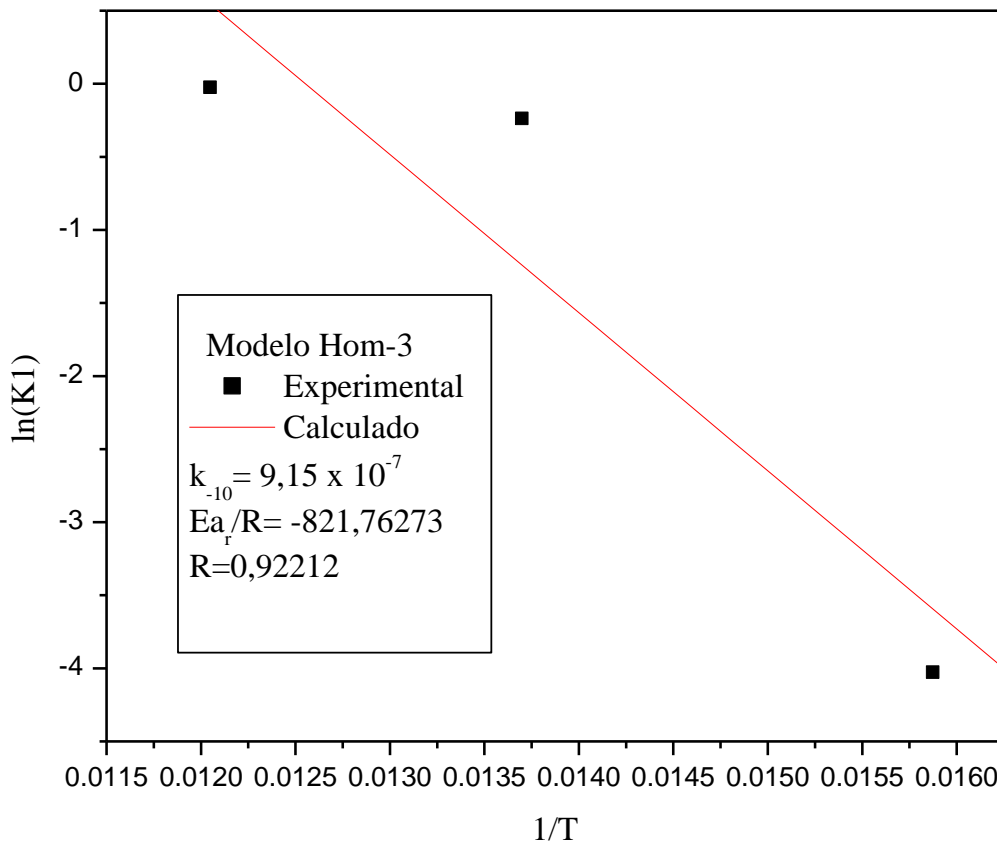


Gráfico 24: versus $1/T$ para o modelo Hom 3 da reação reversa

Então, encontra-se o valor de:

Onde,

Assim,

Fazendo,

Sendo,

Portanto tem-se (Tabela 29), os valores da constante da velocidade e da energia de ativação para as reações direta e inversa. Comparando os valores da constante da velocidade, percebe-se que na reação inversa a velocidade é muito maior. Conseqüentemente a energia de ativação é muito menor na reação do que na dessorção, o que torna a dessorção uma etapa mais lenta quando comparada a etapa da reação.

Tabela 29: Valores das constantes e da energia de ativação direta e inversa.

Constantes	—	Energia de ativação	—
	0,72526		$3,1318735 \times 10^4$
	$9,15 \times 10^4$		$-9,8888415 \times 10^4$

4.4.12 Modelo micro cinético

Para o modelo Het-c2 Equação (20), os parâmetros definidos foram k_s , K_A , K_D e K_S .

$$(-r_T) = \frac{k_s C_t}{\left(1 + K_A C_{Et} + \frac{C_{Es}}{K_d}\right)} \left(K_A C_T C_{Et} - \frac{C_G C_{ES}}{K_S K_d} \right) \quad (20)$$

Isolando os parâmetros k_s , K_A , K_D e K_S e substituindo o (A) da Equação de Arrhenius na Equação (21) e na Equação (22) por , na Equação (23) por , e na Equação (24) por

$$\text{—} \quad (21)$$

$$\text{—} \quad (22)$$

$$\text{—} \quad (23)$$

$$\text{—} \quad (24)$$

Linearizando as Equações (21), (22), (23) e (24), tem-se as Equações (25), (26), (27) e (28):

$$\text{—} \quad (25)$$

— (26)

— (27)

— (28)

Fez-se então a regressão linear para as três temperaturas, determinando-se as constantes e os fatores pré-exponenciais da reação na superfície e das constantes de equilíbrio da adsorção, da dessorção e da reação, conforme mostram os Gráficos (25), (26), (27) e (28).

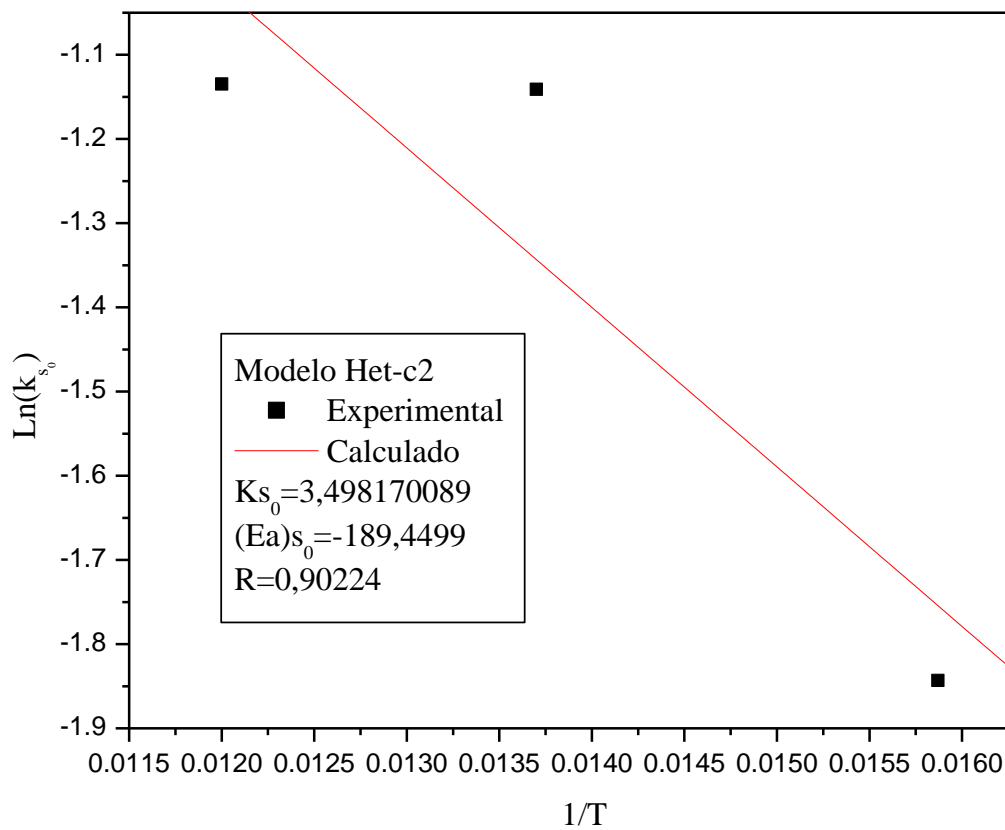


Gráfico 25: versus — para o modelo Het-c2.

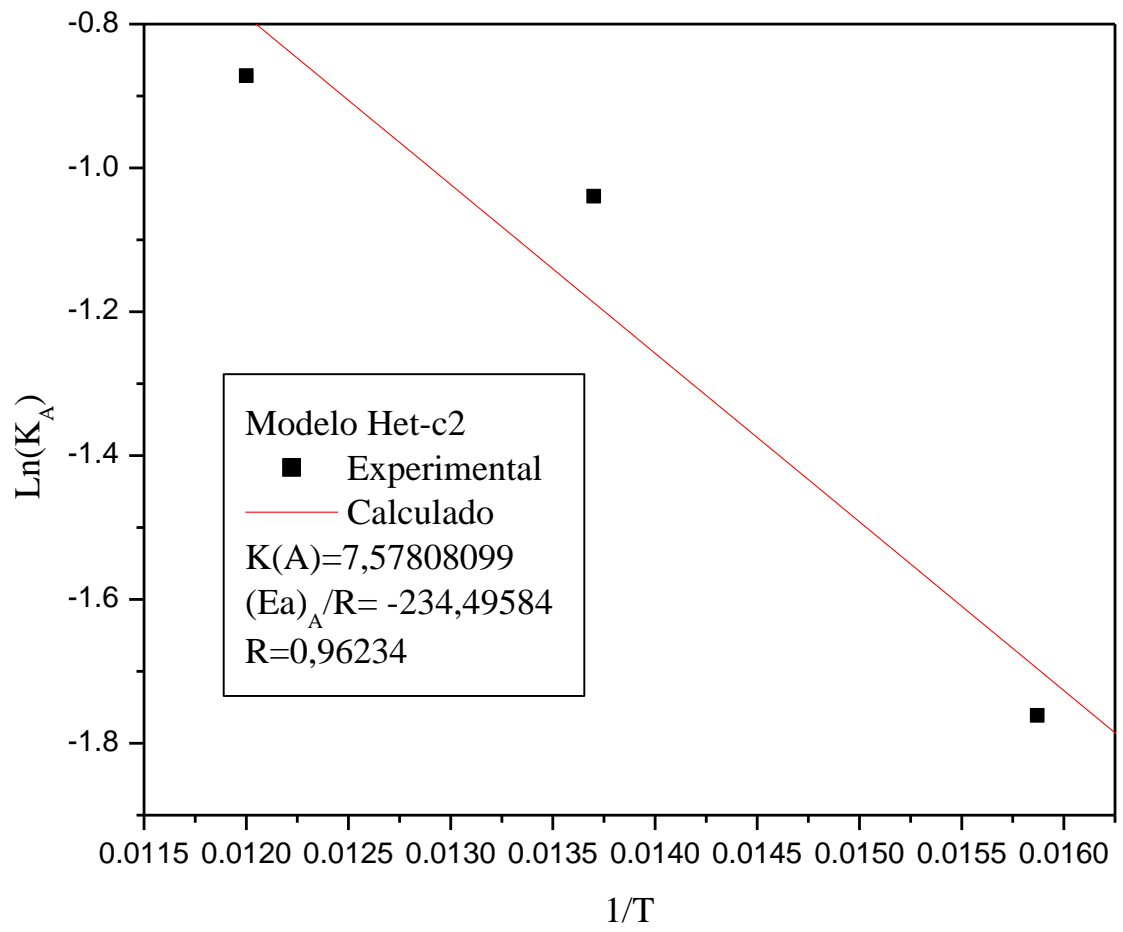


Gráfico 26: L versus $1/T$ para o modelo Het-c2.

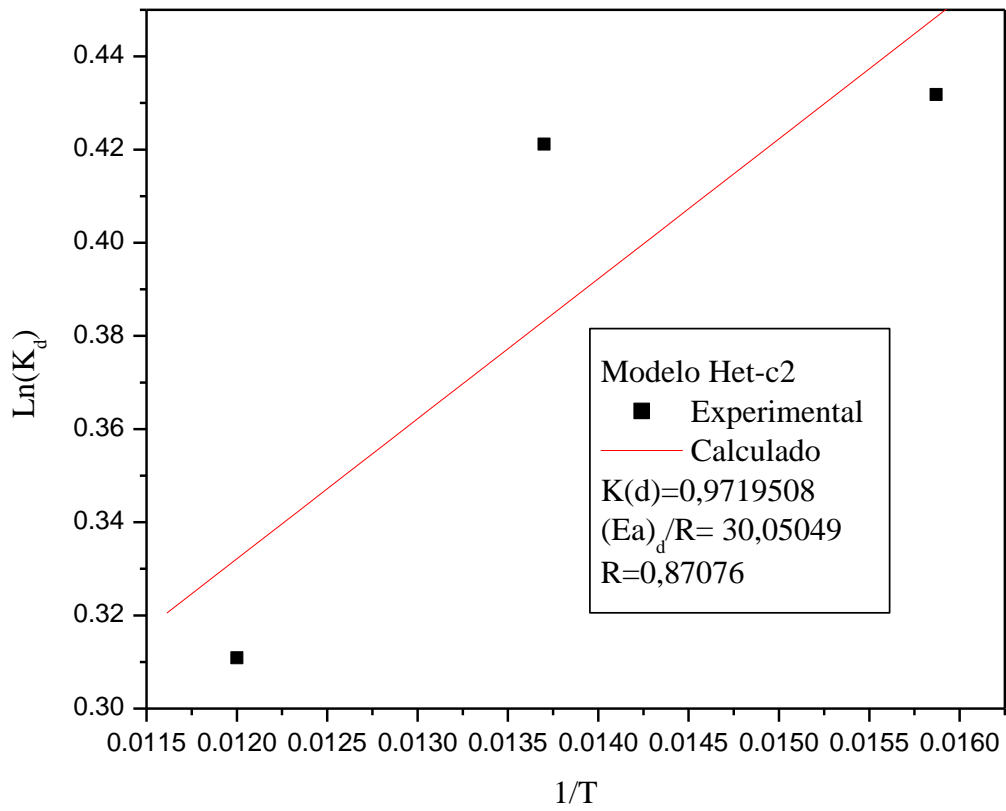


Gráfico 27: versus $1/T$ – para o modelo Het-c2.

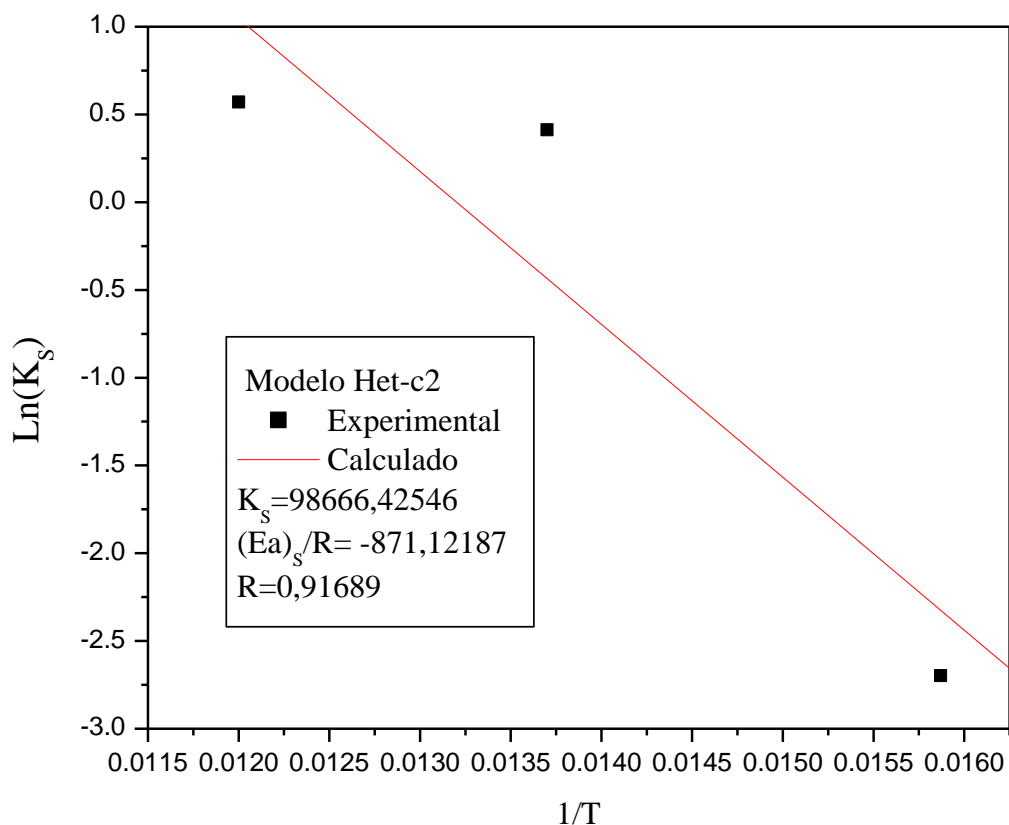


Gráfico 28: versus $1/T$ para o modelo Het-c2.

Assim, os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 30:

Tabela 30: Parâmetros cinéticos

Constantes	—	Energia de ativação	—
	3,498170089		$-2,2797821 \times 10^4$
	7,57808099		$-2,8218512 \times 10^4$
	0,9719508		$3,616841 \times 10^3$
	98666,42546		$-1,0482814 \times 10^5$

As análises dos modelos macro e micro cinéticos mostram a dependência da velocidade da reação de transesterificação heterogênea com a temperatura. Para os modelos micro cinéticos observa-se a influência do catalisador na equação de reação, visto que o valor da energia de ativação é muito menor quando comparado a energia de ativação da reação de adsorção e dessorção, isso facilita a formação do produto. O mesmo ocorre com o

, quanto maior os valores das constantes de equilíbrio, maior a conversão dos produtos da reação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos, metodologia apresentada e resultados obtidos nesta tese final de doutoramento, conclui-se que:

- A caracterização dos resíduos gordurosos de fritura (RGF) e a metodologia utilizada e recomendada pelas normas vigentes, o índice de acidez 3,39% de ácido oléico, o índice de iodo igual a 121,82 e a massa específica de 0,92 g/mL, são similares a índices constados por outros autores. Pelo resultado do índice de acidez de 3,39%, constatou-se que a amostra de RGF não se encontrava em estágio muito degradado, o que facilitou a reação de transesterificação por catálise heterogênea.
- A definição do catalisador e a metodologia adotada, mostraram-se eficiente quanto a escolha do precursor do pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e do suporte meta-caulim ($2 \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_5$), para a obtenção do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A análise de transmissão microscópica de elétrons (TEM) permitiu verificar os espaços vazios na meta-caulinita, decorrente da desidroxilação, constatando uma perda água de 13,37%. Esses espaços favoreceram a impregnação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), para a formação catalisador. Já as análises de termogravimetria-calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC), reflectância difusa de espectrômetro com transformada de Fourier de Fourier (DRIFTS), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX), com a microscopia eletrônica analítica de transmissão de alta-resolução, foram importantes e necessárias para caracterização do catalisador. Com a análise de termogravimetria foi possível determinar a temperatura de calcinação (600°C) do catalisador, visto que, pela análise a 572°C ocorre a desidroxilação do pentóxido de nióbio. Com a reflectância difusa de espectrômetro com transformada de Fourier de Fourier pode-se comprovar a perda do grupo hidroxil na amostra do catalisador ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) quando comparado com a amostra do pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A espectrometria de energia dispersiva de raios determinou a presença de nióbio em maior concentração na amostra em comparação aos demais metais presentes, como ferro (Fe), níquel (Ni) e alumínio (Al). Com a microscopia eletrônica analítica de transmissão de alta-resolução pode-se perceber que houve a impregnação do metal nióbio no suporte e que a amostra apresentou-se

cristalina após a calcinação a 600°C. O método BET apresentou uma redução gradual no volume do poro e na área superficial com a impregnação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na meta-caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). A área superficial determinada foi de 24,1m², indicando uma boa redução;

- O percentual de 10% de catalisador em relação à massa de (RGF), foi ideal para realização e o estudo cinético da reação de transesterificação heterogênea nas temperaturas a 63, 73 e 83°C. Já, percentuais inferiores a 10% não apresentaram conversão dos triglicerídeos e acima de 10% houve solidificação da mistura;
- A caracterização das amostras transesterificadas principalmente pela análise de espectrofotometria no infravermelho e a cromatografia gasosa, permitiram a identificação dos ésteres e a conversão dos triglicerídeos. Com a cromatografia pode-se perceber que a concentração dos diglicerídeos na temperatura a 83°C foi de 0,0368% acima dos percentuais indicados pela legislação. Com isso, verifica-se a necessidade de um maior controle na destilação do biodiesel. Também, constatou-se que o aumento da temperatura e tempo de reação favoreceu a conversão dos triglicerídeos;
- Os mecanismos homogêneos (macro) e heterogêneos (micro) propostos no estudo cinético indicaram que os modelos Hom-3, Hom-7 e Het-c2, tiveram o melhor comportamento. Propõem-se como modelos ideais para a realização de projetos futuros no que diz respeito a mudança de escala para a produção de biodiesel por rota heterogênea;
- O estudo com a dependência da temperatura mostrou que o aumento da temperatura favorece a reação de transesterificação, indicando que o mecanismo da reação prevalece em relação ao mecanismo de adsorção e dessorção.

5.2 SUGESTÕES

Diante dos resultados obtidos sugere-se a continuidade dessa pesquisa com:

- Estudos da desativação do catalisador, verificando através de análises físico-química o tempo de saturação e a viabilidade econômica do ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$);

- Estudos de combustão do biodiesel produzido nesta rota heterogênea em motores do ciclo diesel comparando com os estudos já realizados no LQCar pelo pesquisador Miranda (2007) em nível de mestrado;
- O estudo e a aplicação dos modelos cinéticos para diferentes tipos de RGF com maior índice de acidez, ou seja, com em maior estado de degradação;
- O desenvolvimento de uma metodologia para a compactação ou granulação do catalisador com o intuito de utilizá-lo em um leito fluidizado, importantíssimo para a produção do biodiesel em escala industrial

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H., WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. **Utilização of metal complexes as catalysts in the transesterification os brazilian vegetable oils with different alcohols.** Journal of molecular Catalysis, Chiminal, v. 209, p. 29-33, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO- ANP, Portaria 255. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.

AGÊNCIA DE NOTÍCIAS – Secretaria Municipal de Comunicação Social de Curitiba – Meio Ambiente- Especialistas conhecem resultados de testes em combustíveis alternativos, 18 de novembro de 1999.

ALCÂNTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.. **Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow.** Biomass & Bionergy, v. 18, n. 6, p. 357-365, 1999.

ALMEIDA NETO, J. A., NASCIMENTO, J. C., SAMPAIO, L. A. G., CHIAPETTI, J., GRAMACHO, R. S., SOUZA, C. N., ROCHA, V. A.. Projeto Biocombustível: **Processamento de óleos e gorduras vegetais *in natura* e residuais em combustível tipo diesel.** In: 3º Encontro de Energia no Meio Rural, 200, Centro de Convenções da UNICAMP, Campinas: UNICAMP, 2000.

AJAV, E. A; SINGH, B.; BHATTACHARYA, T. K. **Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel.** Biomass & Bioenergy. Nigéria: Univ. of Ibadan, v. 17, n. 4, p. 357-365,1999.

AJAV, E. A; SINGH, B.; BHATTACHARYA, T. K. **Thermal balance of a single cylinder diesel engine operating an alternative fuels.** Energy Conversion and Management Oxford: Publisher Pergamon-Elsevier Science Ltd., v. 41, n. 14, p. 1533-1541, Sep. 2000.

ALCÂNTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; **Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow.** Biomass and Bioenergy v. 18, n. 6, p.515-527, 2000.

ALI, Y., HANNA, M. A; BORG, J. E. **Optimization of diesel, methyl tallowate and ethanol blend for reducing emissions from diesel engine.** Bioresource Technology. Oxford, v. 52, n. 3, p. 237-243,1995.

ALI, Y; HANNA, M. A. **Durability testing of a diesel fuel, methyl tallowate, and ethanol blend in a Cummins N14-410 diesel engine.** Transactions of the ASAE. St Joseph, v. 39, n.3, p. 793-797, May/Jun. 1996.

ANASTOPOULOS, G., LOIS, E., KARONIS, D., KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F. **Impact of oxygen and nitrogen compouds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel.** Energy, v. 30, 2005, p. 415-426.

ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E.S. **Gestão de biossólidos situação e perspectivas.** In: I Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, Curitiba, dez 1-4, 1998.

ASSUNÇÃO, J. V. **Controle ambiental do ar.** In: PHILIPPI JR, A., ROMERO, M. A., BRUNA, G. C. Curso de Gestão Ambiental. São Paulo, Editora Manole, 2004, p. 101-154.

AZEVEDO, C.J.C. **Concepção e prática da população em relação ao lixo na área central da cidade de Uruguaiana-RS,** PUCRS, URUGUAIANA, 1996.

BARROS, I.C.L; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.. **Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.109, 485-493, 2008.

BONDIOLI, P., GASPAROLI, A., FEDELI, E., VERONESE, S., SALA, M. **Storage stability of biodiesel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 72, p. 669-702, 1995.

BRASIL-MDIC Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais.** Brasília, STI/CIT, 1985a, 364 p.

BRASIL-MDIC Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Obtenção de combustíveis de óleo vegetal a nível de propriedade rural.** Brasília, STI/CIT, 1985b, 98 p.

CALDERONI, S. **Economia ambiental.** Curso de Gestão Ambiental. São Paulo, Editora Manole, 2004, p. 571-616.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K.; **Appl. Catal. A: Gen.** 287, 183,2005.

C. T. DONOVAN ASSOCIATES, INC. **The availability of no- to low-cost feedstock for biodiesel and ethanol in Philadelphia.** Vermont, 1998. (Relatório final de projeto).

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V.. **Biodiesel production via acid catalysis.** *Transactions of the ASAE*. St. Joseph, v. 42, n.5, p. 1203-1210, Sep.-Oct. 1999.

CANAKCI, M. The Potencial of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, p. 183-190, Jan. 2007.

CAPRA, F. **A teia da vida: uma nova compreensão dos sistemas vivos.** Trad, Newton Roberval Eicheberg. São Paulo: Cultrix, 1996.256p.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, v. 84, p. 347-351, 2005.

CHANG, Y. Z. D; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. I.; MARLEY, J. S.. **Fuel properties and emissions of soyben oil esters as diesel fuel.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 11, p. 1549-1555, 1996.

CHEN, Z.; IIZUKA,T.; TANABE, K.. **Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethil alcohol with acetic acid.** *Chemistry Letters*, p. 1085-1088, 1984.

CHOUDARY, B. M., LAKSHMI KANTAM, M., VENKAT REDDY, C., ARANGANATHAN, S., LAKSHIMI SANTINI, P., FIGUERAS, S. **Mg-Al-O-t-Bu-hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 159, p.411-416, 2000.

CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M.D.; PIENNAAR, P.G.. **Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines**. Journal of the American Oil Chemists Society Kansas State University, Manhattan - U.S.A., v.61, n. 10, p. 1632-1637, Oct. 1984.

COIMBRA, J. A. A. **Linguagem e percepção ambiental**. Curso de Gestão Ambiental. São Paulo, Editora Manole, 2004, p. 526-570.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução 357/05. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado no dia 17 de agosto de 2010.

CORREA, S.E.O. **O Conhecimento da Problemática Ambiental do lixo na Visão dos Alunos de 5ª a 8ª Séries em Escolas Municipais de Itaquí-RS**, Monografia de pós-graduação em Educação, PUCRS, 2001, Uruguaiana.

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

DABDOUB, M. J.; DABDOUB, V. B.; BORTOLETO, D. A.; RODRIGUES, H. S.; RAMPIN, M. A.; **BR Pat. PI0702149-6** 2007.

DAMY, P. C.; JORGE, N. **Determinações físico-químicas do óleo de soja durante o processo de fritura descontínua**. In: XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2000, Centro de Convenções Edson Queiroz. Livro de resumos. Fortaleza: SBCTA, 2000. vol. 2, cap. 5, p. 5. 111.

DAMBISKI, Lorena. **Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol Supercrítico**. Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2007.

DANTAS, H. J.; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, M. G.; SOUZA, A. G. **Caracterização físico-química e estudo térmico de biodiesel etílico de algodão**. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, ago. 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Caracterizacao/PaginasFisio1.pdf>

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium Hisutum*)**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DAVIES, T. W.; HOOPER, R. M. Structural change in kaolonite caused by rapid dehydroxylation. Journal of Material Science Letter n. 4, p. 39-42, 1985.

DE FILLIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M. **Transesterificação processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 72, n. 11, p. 1399-1404, 1995.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion & Management, v. 43, p. 2349-2346, 2002.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. Fuel, v. 77, n.12, p. 1297-1302, 1998.

DROWN, D. C., COX, J. L., WOOD, B. R. **Hydrogenated soy ethyl ester (HySSE) process refinement.** Site oficial da National Biodiesel Board, Aug. 1995.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions.** EPA 420-P-02001. Final report, October, 2002.

EYKHOFF, P. **System identification: parameter and state estimation.** Chichester, England: Wiley, 1974. 555 p.

FACIOLI, N. L., GONÇALVES, L. A. G. **Modificação por via enzimática da da composição triglicéridica do óleo de pequi.** Química Nova, v. 21. p. 16-19, 1998.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura.** Relatório de Estágio. Licenciatura em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa-Portugal, 2003.

FENZL, N. **O Desenvolvimento sustentável em sistemas abertos.** POEMATROPIC, v. 1, n° 1, Jan/Jun 1998, p. 1-22.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, v.28, n°. 1, p.19-23, 2005.

FONTANA, J. D. **Biodiesel: processos de produção e autosuficiência energética para pequenas comunidades.** BIODIESEL E INCLUSÃO SOCIAL. Relatório. Brasília, Câmara dos Deputados, 2004.

FOGLER, H. S.. **Elementos de engenharia das reações químicas.** Tradução: Flávio Faria de Moraes, Luismar Marques Porto. LCT- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002, 882 p. Título original: Chemical Reaction Engineering.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E. H. **Transesterificação kinetics of soyben oil.** Journal of American Oil Chemical Society, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.. **Chemical reactor analysis and Design.** Canadá: John Wiley & Sons, 1979, 765 p.

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

GARCIA, M. C.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U.; **Bioresour. Technol.** 99, 6608, 2008.

GELBARD, G., BRE'S., O., VIELFAURE-JOLY, F. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 72, p. 703-706, 1995.

GOLDANIL, E., de BONI, L.A.B., FRANKENBERG, C.L.C., CANTELLI, M. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos Provenientes da purificação do biodiesel**. Em: cpact.embrapa.br. Site visitado em 15 de agosto de 2010.

GONÇALVES, N. J; SÉRVULO, E. F. C; FRANÇA, F. P.. Ação de biocida à base de glutaraldeído e sal quaternário de amônio no controle de microorganismo sésseis. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, 22, Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos, 6, Salvador-Bahia, 2002.

GERPEN, J. H. V.; HAMMON, E. G.; JOHNSON, L. A; MRLEY, S. J.; YU, L.; INMOK, L.; MONYEM, A.. **Determining the influence of contaminants on biodiesel proprieties**. SP- Society of automotive Engineers, New York, n. 1274, p. 173-190, 1997.

HAAS, M.J., BLOOMER, S., SCOTT, K. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 77, n.4, p. 373–379, 2000.

HEGEL, P., MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 6360-6365, 2007.

HILL, C.. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor**. Canadá: John Wiley & Sons, 1977, 593 p..

HILLION, G.; BOURNAY, L.; DELFORT, B.; **Pat. FR2890656**, 2007.

HIRSH, D. **Evaluation des Einsatzes einer Wiederverwertungs – und Umesterungsanlage von Altfett zu Treibstoff is Salvador da Bahia, Brasilien**. Relatório. Witzhausen, maio 2000.

HOLANDA, A. **O biodiesel no mundo**. BIODIESEL E INCLUSÃO SOCIAL. **Relatório**. Brasília, Câmara dos Deputados, 2004.

HOSNY, I. A. F. **Determination of lead in frying oils by direct current plasma atomic emission spectrometry**. Cairo Univ., Giza, Egypt: *Journal of the American Oil Chemists Society* v 68, n. 9, p 678-679, Sep. 1991.

IMPACTOS ambientais no processamento de óleos comestíveis. s.d. Disponível em: http://www.eq.ufrj.br/posgraduacao/aulas/suely/2006/aula6_impactos_refino.ppt. Acesso em: 23 agosto. 2010.

IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K.. **Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide**. Chemical Society of Japa, v.56, p. 2927-2931, 1983.

JACOBI, P. R. Meio ambiente urbano e sustentabilidade. In: CALVANTI, C. (Org.). **Meio ambiente, desenvolvimento sustentável e políticas públicas**. São Paulo: Cortez, 1997, p. 384-390.

KARAOSMANOGLU, F., BEKER, U. G. **Used oil as a fuel oil alternative**. Energy Sources. Bristol, v. 18, n. 6, p. 637-644, Sep., 1996.

KHALIL, C. N. **Economicidade e sustentabilidade do processo de produção de biodiesel a partir das semente de mamona**. BODIESEL E INCLUSÃO SOCIAL. Relatório. Brasília, Câmara dos Deputados, 2004.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.. **Manual do biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340 p. Título original: The Biodiesel Handbook.

KOTZ, J.C.; TREICHEL JR, P. M. **Química geral e reações químicas**. Tradução: VICHI, Flávio Maron. São Paulo, 5 ed., Pioneira Thomson Learning, 2005.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; **Fuel**, 87, 2798, 2008.

LAURINDO, J. C.. Combustíveis alternativos na TECPAR e UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BODIESEL, 1, 2003, Londrina. Anais eletrônicos. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras.htm>> acesso em janeiro de 2007.

LINHAS DE DEFINIÇÃO ESTRATÉGICA DO SISTEMA DE GESTÃO DOS ÓLEOS ALIMENTARES USADOS. Inovação e Projectos em Ambientes (IPA). Relatório. Lisboa-Portugal, 2004.

LIMA, G. C. **O Discurso da Sustentabilidade e suas Implicações para a Educação**. Ambiente & Sociedade, v.6, n° 2, julho-dezembro, 2003.

LIMA, P. C. R.. **Biodiesel e a inclusão social**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, Mar. 2004. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br>>

LOPES, A., REIS, G. N., DABDOUB, M. J., FURLANI, C. E. A., SILVA, R. P., CÂMARA, F. T., BATISTA, A. C. F., BARBOSA, P. B. **Trator funcionando com biodiesel filtrado e destilado**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Julho 2006, Varginha-MG.

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

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel, v. 83, p. 2029-2033, 2004.

MIRANDA, G. R.. **Avaliação das emissões atmosféricas provenientes da combustão de diesel, biodiesel, de óleo de fritura e suas misturas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MISTURA, C. M.; ADIERS, A.; PELISSARO, D.; MUNTINI, E. **Caracterização preliminar de matéria-prima e pirocodiesel obtido pelo craqueamento térmico de óleo de fritura usado.** XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul): A Química como ciência, educação e tecnologia, FURB- Blumenau, 13-15 Nov. 2008. Disponível em: http://www.furb.br/temp_sbqsul/app//FILE_RESUMO_CD/930.pdf

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

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. **Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 65, n. 7, p. 1185-1187, Jul. 1988.

MITTELBACH, M; ENZELSBERGER, H.; FRANZENS, K. **Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel.** Journal of the American Oil Chemists' Society, Univ. Graz, Granz-Áustria, v. 76, n. 5, p. 545-550, 1999.

MITTELBACH, M; FRANZENS, K. **Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel.** Bioresource Technology. Univ. Graz, Graz, Áustria, v. 56, n. 1, p. 7-11, Apr. 1996.

NASCIMENTO, M. G. ; COSTA NETO, P. R. e MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras - utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis.** Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, ano 111, n. 19, p. 28-31, mar/abr 2001.

NETO, P. R. C., ROSSI, L. F. S.. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Quím. Nova, jul./ago. 2000, vol.23, nº4, p.531-537. ISSN 0100-4042.

NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis.** Chem. Rev. 1999, 99, 3603-3624, Polônia, 1999.

NYE, M. J. W.; WILLIANSO, T.W.; DESHPANDE, S.; SCHRADER, J.H.; SNIVELY, W.H.; YURKEWICH, T.P.; FRENCH, C.L.. **Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 60, n. 8, p. 1598-1601, Aug. 1983.

OLIVEIRA, L. B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2004.

ÖZAKTAS, T. **Compression ignition engine fuel properties of a used sunflower oil-diesel fuel blend.** Energy Sources. Istanbul Technical Univ. Maslak-Istambul, Turkey, v.22, n. 4, p. 377-382, 2000.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza, Unigráfica, 2003, p. 66.

PASSMAN, F. J.; DOBRANIC, J. K. **Relative biodegradability of b-100 biodiesel and conventional low sulfur diesel fuels.** In: International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels, 9, Espanha, Set. 2005.

PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A. (1997) **Synthesis of multicolour Nb2O5 coatings for electrochromic devices,** Thin Solid Films, 301, 236-241.

PARENTE JR, E.; BRANCO, P. T. C.. **Análise comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção do biodiesel.** In: HOLANDA, A. BIODIESEL E INCLUSÃO SOCIAL. **Relatório.** Brasília, Câmara dos Deputados, 2004.

PETERSON, C.; REECE, D.; HAMMOND, B.; THOMPSON, J.; BECK, S.; **Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste french-fry oil.** Site oficial da National Biodiesel Board, Jul. 1995.

PETERSON, C. L., HUSTRULID, T. **Carbon cycle for rapeseed of biodiesel fuels.** Biomass and Bionergy, v. 14, p. 91-101, 1998.

PETROBRAS S. A. (2001). Disponível em: www.petrobras.com.br. Acesso em jun, 2005.

PORTO-GONÇALVES, W.. Aquecimento global e mudança climática global: de efeito estufa e de efeitos do capitalismo. **ECO.21**, Rio de Janeiro, n. 119, out., 2006.
Disponível em: <http://www.eco21.com.br/edicoes/edicoes.asp?edi%E7%E3o=119>

PHILIPPI JR, A., ROMERO, M. A., BRUNA, G. C. **Uma introdução à questão ambiental.** Curso de Gestão Ambiental. São Paulo, Editora Manole, 2004, p. 4-16.

PRASETYOKO, D.;RAMLI,Z.; ENDUD, S.; NUR, H. **characterization and catalytic performance of niobic acid dispersed over titanium silicalite.** Advances in Materials Science and Engineering, p. 1-12, 2008.

QUESSADA, T. P.; **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácido.** Relatório de conclusão do Estágio Supervisionado em Química, Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas - Departamento de Química, nov. 2007.

RAMOS, L.P., DOMINGOS, A. K., KUCEK, K. T., WILHELM, H. M. **Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br>

RUSCHEINSKY, A. **No conflito das interpretações: o enredo da sustentabilidade.** Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental, v. 10, 2003, p. 39-50.

SACHS, I. **Estratégias de transição para o século XXI.** Desenvolvimento e Meio Ambiente. Studio Nobel/Fundap, São Paulo, 1993.

- SAKA, S.; KUSDIANA, D.. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol**. Fuel, Kyoto Univ, Kyoto, Japan, v.80, n.2, p. 225-231, Jan. 2001.
- SHURCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.. **Transesterification of vegetable oils: a review**. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SCHUMACHER, L.G., WETHERELL, W.B. **Final Report to the National Biodiesel Board "Fuelling direct engines with 100% neat biodiesel**. Disponível em: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/tra/19960831_tra-041.pdf. Acesso em: 11/12/2007
- SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H.; **Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, p. 286, 1999.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.
- SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J. **Síntese, Caracterização e Avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo**. Tese (em andamento) São José dos Campos: INPE, 2008
- SILVA, Carmem Lúcia T.; ZOTIM, José Luiz; CAMORIM, Vera Lúcia. **Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase de vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria**. Química Nova, V. 21, nº 2, Agosto 1998, p. 157-163.
- SUAREZ, P. S. Z. **Contribuições do laboratório de materiais e combustíveis da Universidade de Brasília no desenvolvimento de processos para obtenção de combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais**. Candidatura ao prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, área de energia, 2004.
- TANABE, k.. **Catalytic application of niobium compounds**. Catalysis Today, p. 65-77, 2003.
- TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.. **Controle ambiental de resíduos**. In: PHILIPPI JR, A., ROMERO, M. A., BRUNA, G. C.. Curso de Gestão Ambiental. São Paulo, Editora Manole, 2004, p. 155-211.
- TICKELL, J. C. . **From the fryer to the fuel tank: how to make cheap, clean fuel from used vegetable oil**. Sarasota-FL:Green Teach Publishing, 2^a ed., 1999.
- TSCHÖKE, HELMUT et al. Anais do 1º **Simpósio sobre Tecnologia de automotivos Brasil - Alemanha** promovido pela VDt-Associação Técnica Brasil -Alemanha, Óleos Vegetais para Motores Diesel - Estrutura e Geometria das Partículas de Fuligem de Combustíveis Diesel, p. 97-112, 29 de nov. a 1 de dez. de 2000.
- TÜV, **Future Application Technologies – Biodiesel for Vehicles**. TÜV Bayern Holding AG, p. 53, 2002.

UOSUKAINEN, E., LINKO, Y., LAMSA, M. **Transesterification of trimethylolpropane and rapessed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants**. Journal of American Oil Chemical Society, v. 75, p. 1557-1563, 1998.

Usina de Biodiesel No Norte de Goiás. Disponível em: <http://comprar-vender.mfrural.com.br/detalhe.aspx?cdp=51699&nmoca=usinas-destilarias-usina-de-biodiesel-no-norte-de-goias>. Acesso em: 20 de agosto de 2010

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

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. V. **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 757-767, 2009.

VIDELA, H. **Corrosão microbiológica**. Edgard Blucher. Biotecnologia, São Paulo, v. 4, 65 p., 1981.

VIGOTSKI, L.S. (1988). **A Formação Social da Mente: O Desenvolvimento dos Processos Psicológicos Superiores**, 6^o ed. São Paulo: Martins Fontes, 191p.

WANG, W. G. *et al.* **Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification**. Environmental Science and Technology. West Virgínia Univ., Morgantown, WV, USA, v.34, n.6, p. 933-939, 2000.

WESTBROOK, S.R.; BARBEE, L.L.; STAVINOHA, M. E. L.; MENGENHAUSER, J. V.. **Methodology for identification of diesel fuel system contaminants related to problems in the fuel**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 37-47, 1988.

WETSPHAL, R.; BARROS, A. A. C.; MEIER, H. F.; SOUZA, M. A.; QUADROS, S. S.; Obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de resíduos gordurosos. In: JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2006, Florianópolis.

WOLKE, S. I.; BUFFON, R.. **Química organometálica de superfície aplicada à preparação de catalisadores heterogêneos bem definidos**. Química nova, v. 25, n. 6, p. 985-994, 2002.

YAZDANI, S.S., GONZALEZ, R. Anaerobic Fermentation of Glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Biotechnology**, 18. 213-219, 2007.

ZAGO NETO, O. G.; DEL PINO, J. C.. **Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes**. PORTO ALEGRE: UFRGS, 1996. 71 p.

ZAGONEL, G.F., RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D. **Acid-catalized production of Biodiesel from waste frying oil**. Biomass & Bioenergy, v. 30, p. 267-272, 2006.

GLOSSÁRIO

Adsorção: é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente);

Biocombustível: combustível originado de biomassa.

Biodiesel: biocombustível originado da reação de transesterificação.

Biomassa: biomassa nada mais é do que a matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia.

Catalisador: é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterada.

Catálise heterogênea: envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa.

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

Catálise: é a ocorrência e uso de catalisadores e processos catalíticos.

Dessorção: é a transferência de átomos, moléculas ou agregados de um sólido para a fase líquida ou gasosa.

Hidrociclone: equipamento utilizado em operações de separação sólido-líquido.

Quimissorção: as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.

Reator batelada: tanque de mistura de substâncias onde a alimentação é carregada no sistema no início do processo, e os produtos são retirados todos juntos depois de um tempo de reação.

Reator de leito fluidizado circulante: reator tubular onde um catalisador na forma de material particulado circula por ação do escoamento da fase fluida em circuito fechado, promovendo eficiente contato entre as fases sólidas e fluidas.

Transesterificação etanólica: o álcool utilizado na reação é o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Transesterificação heterogênea: é a reação por catálise heterogênea.

Transesterificação homogênea: é a reação por catálise homogênea.

Transesterificação metanólica: o álcool utilizado na reação é o metanol (CH_3OH).

Transesterificação: é uma reação química entre um éster (RCOOR') e um álcool ($\text{R}''\text{OH}$).

APÊNDICE A-MECANISMO HOMOGÊNEO

Conhecendo a Equação 1 de estequiometria da reação de transesterificação homogênea, onde T (triglicerídeo), Et (etanol), Es (ésteres) e G (Glicerol).

Equação (1)

Considerando que (Equação 2), k (minúsculo= é a constante de velocidade), $-r_T$ (a taxa da reação), C_T (concentração de triglicerídeo), C_{Et} (concentração de etanol), C_{Es} (concentração de ésteres) e C_G (concentração de glicerol).

Equação (2)

Onde (Equação 3):

—

Equação (3)

Sendo denominada Hom₃ e reversível de 2^a ordem.

Continuando o raciocínio lógico matemático tem-se (Equação 4),

Equação (4)

Denominada Hom₂ e irreversível de 2^a ordem.

Já para a reação irreversível de ordem n, denominada Hom₁, considerou-se a taxa sendo (Equação 5):

Equação (5)

Considerando, a possibilidade de uma reação de irreversível de ordem n, onde pode ser denominado de .

Para o modelo Hom₄, considerou-se que a determinação da taxa ocorre segundo a (Equação 6), sendo (maiúsculo= constante de equilíbrio)

—

Equação (6)

Podendo ainda ocorrer reações múltiplas, propõe-se o seguinte mecanismo, conforme as Equações reversíveis 7, 8 e 9, onde (D) são diglicerídeos, (M) monoglicerídeos e (G) glicerol.

Equação (7)

Equação (8)

Equação (9)

Na determinação da (), tem-se a constante da reação direta (mais ou menos a reação indireta (e isolando a constante (tem a Equação (10):

_____ Equação (10)

Na determinação da (), tem-se a constante da reação direta (mais ou menos a reação indireta (e isolando a constante (tem a Equação (11):

_____ Equação (11)

Na determinação da (), tem-se a constante da reação direta (mais ou menos a reação indireta (e isolando a constante (tem a Equação (12):

_____ Equação (12)

Com o rearranjo da segunda etapa do mecanismo, tem-se a Equação (13)

_____ Equação (13)

Considerando a terceira etapa do mecanismo e o rearranjo desta nesta etapa, obtém-se a Equação (14):

_____ Equação (14)

Isolando (), tem-se a Equação (15):

_____ Equação (15)

Substituindo o () da Equação (12) pela equivalência do () da Equação (15), tem-se a (16)

_____ _____ _____
_____ _____ Equação (16)

Considerando a primeira etapa do mecanismo representado pela Equação (17),

_____ Equação (17)

E Substituindo o () da Equação (17), tem-se a Equação (18), denominada de Hom-5.

Equação (18)

Seguindo o mesmo raciocínio para o mecanismo da segunda etapa, Equação (19):

Equação (19)

Considerando que () do mecanismo da primeira etapa é aproximadamente igual a (Equação 20):

Equação (20)

E isolando (, tem-se a Equação (21):

Equação (21)

Considerando que () do mecanismo da terceira etapa é aproximadamente igual a :

E isolando (, tem-se a Equação (22):

Equação (22)

Substituindo (e (na segunda etapa do mecanismo obtém a Equação (23), denominada de Hom-6.

Equação (23)

Seguindo o mesmo raciocínio para a terceira etapa do mecanismo, Equação (24):

Equação (24)

Considerando que () do mecanismo da segunda etapa é aproximadamente igual a (Equação 25):

Equação (25)

E isolando (, tem-se a Equação (26):

Equação (26)

Substituindo da Equação (26), pela Equação (21), tem-se a Equação (27):

—

Equação (27)

Substituindo a Equação (27), na terceira etapa do mecanismo, Equação (24), obtém-se a Equação (25), denominada de Hom-7.

— —

Equação (25)

APÊNDICE B- MECANISMO HETEROGÊNEO

A definição neste mecanismo ocorre em três etapas, sendo a primeira de adsorção química do etanol, a segunda de reação na superfície e a terceira dessorção do éster. Sendo assim, partindo da Equação (1), estabeleceu-se um modelo conceitual, tendo a adsorção do etanol, reação na superfície e dessorção do éster.

Assim, para a reação de adsorção do etanol, Equação (1):



Onde:

k_A = constante da velocidade da adsorção da reação direta

k_{-A} = constante da velocidade da adsorção reação indireta

A reação na superfície ocorre quando uma molécula de triglicerídeo (T) reage com uma a molécula de etanol que está adsorvido no sítio ativo ($Es \cdot S$). Esse mecanismo ocorre em três etapas, na primeira o (T) reage com ($Es \cdot S$) formando o diglicerídeo (D), na segunda etapa o (D) reage com ($Es \cdot S$) formando monoglicerídeo (M), e na terceira etapa o (M) reage com ($Es \cdot S$) formando o glicerol (G). Portanto, para cada um dos três mecanismos na reação de superfície tem-se a k direta e inversa sendo que para a primeira etapa definiu-se como k_s e k_{-s} , para a segunda k_D e k_{-D} , terceira etapa k_G e k_{-G} , simplificadamente tem a reação na superfície na Equação (2).



Onde:

k_s = constante da velocidade da reação na superfície direta

k_{-s} = constante da velocidade da reação na superfície inversa

Na reação de dessorção, tem-se a Equação (3):



Onde:

k_D = constante da velocidade da dessorção da reação direta

k_{-D} = constante da velocidade da dessorção reação indireta

Para determinar a taxa de adsorção, taxa da reação na superfície e a taxa de adsorção, levou-se em consideração equação da Lei da Velocidade. Sendo assim, a taxa de adsorção com os seus rearranjos é igual a Equação (4), sendo que C , representa a concentração molar e K (maiúsculo=constante de equilíbrio).

$$r_{Ad} = k_A C_{Et} C_S - k_{-A} C_{Et \cdot S} = k_A \left(C_{Et} C_S - \frac{k_{-A}}{k_A} C_{Et \cdot S} \right) = k_A \left(C_{Et} C_S - \frac{C_{Et \cdot S}}{\frac{k_A}{k_{-A}}} \right)$$

$$r_{Ad} = k_A \left(C_{Et} C_S - \frac{C_{Et \cdot S}}{K_A} \right) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: $K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$

A taxa da reação na superfície com os seus rearranjos é igual a Equação (5), (6) e (7), visto que este mecanismos ocorre em três etapas, como já foi explicado anteriormente, portanto, tem-se:

Reação 1

_____ Equação (5)

Reação 2

_____ Equação (6)

Onde,

= concentração molar de diglicerídeo

e

= concentração molar de monoglicerídeo.

Reação 3

_____ Equação (7)

A taxa da reação de dessorção e os seus rearranjos é igual a Equação (8):

$$r_D = k_d C_{Es \bullet S} - k_{-d} C_{Es \bullet} C_S = k_d \left(C_{Es \bullet S} - \frac{C_{Es \bullet} C_S}{K_d} \right) \quad \text{Equação (8)}$$

a) Considerando como hipótese, que a reação 1 (a1) seja a etapa limitante, tem-se:

Assim,

$$\text{---} \approx \text{---}$$

$$\text{---} \approx \text{---}$$

$$\text{---} \approx \text{---}$$

$$\text{---} \approx \text{---}$$

Fazendo o balanço de sítios, obtém-se a Equação (9):

$$\text{---} \quad \text{Equação (9)}$$

Onde a _____ é igual a Equação (10):

$$\text{---} \text{ ---}$$

$$\text{---} \quad \text{Equação (10)}$$

Mas como,

$$\text{---} \text{ ---} \text{ ---}$$

Obtém-se a Equação (11):

$$\text{---}$$

$$\text{---} \quad \text{Equação (11)}$$

Assim, substituindo _____ da Equação (11) na Equação (10), e rearranjando-a, obtém-se a Equação (12).

$$\text{---} \text{ ---}$$

$$\text{---}$$

$$\text{---} \quad \text{Equação (12)}$$

E ainda, isolando da Equação (9):

$$\frac{C_s}{C} = \frac{K}{1 + K} \quad (10)$$

Logo substituindo C_s na Equação (11):

$$\frac{C_s}{C} = \frac{K}{1 + K} \quad (11)$$

Tem-se então a Equação (13), denominada de modelo Trans a1:

$$\frac{C_s}{C} = \frac{K}{1 + K} \quad \text{Equação (13)}$$

Onde,

$K =$

Considerando como hipótese, que a reação de adsorção (a2) seja a etapa limitante, tem-se:

a2) $\frac{C_s}{C} = \frac{K}{1 + K} \quad (12)$

Assim,

$$\frac{C_s}{C} \approx \frac{K}{1 + K} \quad (13)$$

Considerando o balanço de sítios

Isolando τ , tem-se a Equação (14):

$$\tau = \frac{C_D \cdot \rho \cdot V^2}{2} \quad \text{Equação (14)}$$

Isolando C_D (Equação 15):

$$C_D = \frac{2\tau}{\rho \cdot V^2} \quad \text{Equação (15)}$$

Onde τ é:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Substituindo o τ da Equação (15) na Equação (14), tem-se a Equação (16):

$$\tau = \frac{C_D \cdot \rho \cdot V^2}{2} \quad \text{Equação (16)}$$

Sabendo que,

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Então, substitui-se τ na Equação (16) e rearranja-se obtendo-se a Equação (17):

$$\frac{F}{A} = \frac{C_D \cdot \rho \cdot V^2}{2} \quad \text{Equação (17)}$$

Assim, substituindo τ na equação de adsorção Equação (17), tem-se a Equação (18):

$$\frac{F}{A} = \frac{C_D \cdot \rho \cdot V^2}{2} \quad \text{Equação (18)}$$

Mas, com:

$$\frac{F}{A} = \frac{C_D \cdot \rho \cdot V^2}{2} \quad \text{Equação (19)}$$

Substituindo a Equação (19) na equação de adsorção (18), obtém-se a Equação (20) denominada de modelo trans a2.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C} \quad \text{Equação (20)}$$

Considerando como hipótese, que a reação de dessorção (a3) seja a etapa limitante, tem-se

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_2 C}{1 + K_2 C}$$

Considerando a Equação (21):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C} \quad \text{Equação (21)}$$

Onde K_1 é igual a:

$$K_1 = \frac{K_2}{K_1}$$

Substituindo e rearranjando a Equação (21), obtém-se a Equação (22):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_2 C}{1 + K_2 C} \quad \text{Equação (22)}$$

Estabelecendo que (Equação 23),

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_2 C}{1 + K_2 C} \quad \text{Equação (23)}$$

e a substituindo em K_1 na Equação (22), tem-se a Equação (24):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_2 C}{1 + K_2 C} \quad \text{Equação (24)}$$

Considerando que,

Substitui-se na Equação (24) obtém-se a Equação (25):

$$\text{---} \quad \text{Equação (25)}$$

Rearranjando a Equação (25), tem-se a Equação (26):

$$\text{---} \quad \text{Equação (26)}$$

Substituindo a Equação (26) na equação de dessorção, Equação (8), tem-se a Equação (27).

$$\text{---} \quad \text{Equação (27)}$$

Mas, fazendo o balanço dos sítios e as substituições do , obtém-se a Equação (28):

$$\text{---} \quad \text{Equação (28)}$$

Assim, substituindo a Equação (28) obtém-se a Equação (29), denominada de modelo trans a3.

$$\text{---} \quad \text{Equação (29)}$$

b) As reações podem ser consideradas como (Equação 30):

$$\text{---} \quad \text{Equação (30)}$$

Onde a Equação (31) é definida como reação elementar,

$$\text{---} \quad \text{Equação (31)}$$

Considerando como hipótese, que a reação de adsorção (b1), seja a etapa limitante, tem-se:

b1)

$$\frac{dN}{dt} = k_1 C_s (N_s - N) - k_2 N$$
$$\frac{dN}{dt} = k_1 C_s N_s - k_1 C_s N - k_2 N$$

Fazendo o balanço de sítios,

E rearranjando a equação de adsorção, tem-se a Equação (32).

$$N_s - N = \frac{k_2 N}{k_1 C_s} \quad \text{Equação (32)}$$

Ou ainda a Equação (33).

$$N_s - N = \frac{k_2 N}{k_1 C_s} \quad \text{Equação (33)}$$

Assim, obtém-se a Equação (34).

$$\frac{dN}{dt} = k_1 C_s (N_s - N) - k_2 N$$
$$\frac{dN}{dt} = k_1 C_s N_s - k_1 C_s N - k_2 N$$
$$\frac{dN}{dt} = k_1 C_s N_s - N (k_1 C_s + k_2)$$
$$\frac{dN}{dt} = -N (k_1 C_s + k_2) + k_1 C_s N_s$$

$$\frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2}$$

Equação (34)

Substitui-se a Equação (34) na equação de adsorção:

Logo, a Equação (35) é definida como modelo trans b1.

$$\frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2} = \frac{q}{b + q}$$

Equação (35)

Se a reação de superfície (b2), for considerada limitante, tem-se:

$$b2) \quad K_2 C_A^2 \gg 1 + K_1 C_A$$

Assim,

$$\frac{K_1 C_A}{K_2 C_A^2} = \frac{q}{b + q}$$

Com o rearranjo da equação de reação de superfície tem-se a Equação (36):

$$K_1 C_A = \frac{q}{b + q} K_2 C_A^2$$

Equação (36)

Ou ainda a Equação (37)

$$K_1 C_A = \frac{q}{b + q} K_2 C_A^2$$

Equação (37)

Com o balanço de Sítios tem-se a Equação (38).

$$\frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2} + \frac{q}{b + q} = 1$$

Equação (38)

Logo, com a substituição da Equação (39), na equação de reação de superfície (37) estabelece-se a Equação (39) denominada de modelo trans b2.

$$\frac{r_{d3}}{K_{d3} + C_{d3}} = \frac{r_{d3}}{K_{d3} + C_{d3}} \quad \text{Equação (39)}$$

Se a reação de dessorção for considerada limitante, tem-se:

b3)
$$r_{d3} = k_{d3} C_{d3}$$

Assim,

$$\frac{r_{d3}}{K_{d3} + C_{d3}} = k_{d3} C_{d3}$$

Onde, obtém-se a Equação (40):

$$r_{d3} = k_{d3} C_{d3} (K_{d3} + C_{d3}) \quad \text{Equação (40)}$$

E assim, rearranjando a equação de dessorção, tem-se a Equação (41).

$$r_{d3} = k_{d3} C_{d3} (K_{d3} + C_{d3}) \quad \text{Equação (41)}$$

Ou ainda a Equação (42).

$$r_{d3} = k_{d3} C_{d3} (K_{d3} + C_{d3}) \quad \text{Equação (42)}$$

Com o balanço de Sítios, tem a Equação (43):

$$C_{d3} + K_{d3} C_{d3} = \frac{r_{d3}}{k_{d3}} \quad \text{Equação (43)}$$

Portanto, substituindo a Equação (43) na reação de dessorção (42), tem-se a Equação (44), denominada de modelo trans b3.

$$r_{d3} = k_{d3} C_{d3} (K_{d3} + C_{d3}) \quad \text{Equação (44)}$$

c) Considerando como reação não-elementar, porém, segue-se o mesmo raciocínio desenvolvido no item b.

c1) _____

Se a reação de adsorção for limitante:

Assim,

Tem-se a Equação (45):

Equação (45)

Substituindo a Equação (45) na equação de adsorção, tem a Equação (46):

Equação (46)

Ou ainda a Equação (47):

Equação (47)

Com o balanço de Sítios, obtém-se a Equação (49):

Equação (49)

Logo, com a substituição da Equação (49) na reação de adsorção, tem-se a Equação (50), denominada de modelo trans c1.

Equação (50)

Se a reação de superfície for a limitante.

c2) _____

Assim,

— _____

— _____

Portanto, substituindo _____ na reação de superfície, tem a Equação (51):

Equação (51)

Ou ainda a Equação (52).

Equação (52)

Com o Balanço de Sítios, tem-se a Equação (53).

—

—

Equação (54)

Logo a Equação (55), será o modelo trans c2.

—

Equação (55)

No entanto, se a reação de dessorção for a limitante:

c3) _____

Assim,

— _____

— _____

Considerando que, (Equação 56):

$$\frac{\dots}{\dots}$$

Equação (56)

Assim, substituindo a Equação (56) na equação de dessorção e rearranjando-a, tem-se a Equação (57):

$$\frac{\dots}{\dots}$$

Equação (57)

Ou ainda, tem-se a Equação (58):

$$\frac{\dots}{\dots}$$

Equação (58)

Com o balanço de sítios, obtém-se a Equação (58):

$$\frac{\dots}{\dots}$$

.....Equação (58)

Logo, substituindo a Equação (58) na equação de dessorção, define-se a Equação (59) denominada de modelo c3.

$$\frac{\dots}{\dots}$$

Equação (59)

BRITISH STANDARD

BS EN
14105:2003

**Fat and oil
derivatives —
Fatty Acid Methyl
Esters (FAME) —
Determination of free
and total glycerol and
mono-, di-, triglyceride
contents
(Reference method)**

The European Standard EN 14105:2003 has the status of a
British Standard

ICS 67.200.10



EUROPEAN STANDARD

EN 14105

NORME EUROPÉENNE

EUROPÄISCHE NORM

April 2003

ICS 67.200.10

English version

Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) -
Determination of free and total glycerol and mono-, di-,
triglyceride contents (Reference method)

Produits dérivés des corps gras - Esters méthyliques
d'acides gras (EMAG) - Détermination de la teneur en
glycérols libre et total et en mono-, di- et triglycérides -
Méthode de référence

Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und
Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des
Gehaltes an freiem und Gesamtglycerin und Mono-, Di- und
Triglyceriden (Referenzmethode)

This European Standard was approved by CEN on 2 January 2003.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration. Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Management Centre or to any CEN member.

This European Standard exists in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Management Centre has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Malta, Netherlands, Norway, Portugal, Slovakia, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.



EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

Management Centre: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels

© 2003 CEN All rights of exploitation in any form and by any means reserved
worldwide for CEN national Members.

Ref. No. EN 14105:2003 E

National foreword

This British Standard is the official English language version of EN 14105:2003.

The UK participation in its preparation was entrusted to Technical Committee AW/307, Animal and vegetable fats and oils, which has the responsibility to:

- aid enquirers to understand the text;
- present to the responsible international/European committee any enquiries on the interpretation, or proposals for change, and keep the UK interests informed;
- monitor related international and European developments and promulgate them in the UK.

A list of organizations represented on this committee can be obtained on request to its secretary.

Cross-references

The British Standards which implement international or European publications referred to in this document may be found in the *BSI Catalogue* under the section entitled "International Standards Correspondence Index", or by using the "Search" facility of the *BSI Electronic Catalogue* or of British Standards Online.

This publication does not purport to include all the necessary provisions of a contract. Users are responsible for its correct application.

Compliance with a British Standard does not of itself confer immunity from legal obligations.

This British Standard was published under the authority of the Standards Policy and Strategy Committee on 15 May 2003

Summary of pages

This document comprises a front cover, an inside front cover, the EN title page, pages 2 to 19 and a back cover.

The BSI copyright notice displayed in this document indicates when the document was last issued.

Amendments issued since publication

Amd. No.	Date	Comments

© BSI 15 May 2003

ISBN 0 580 41837 5

EN 14105:2003 (E)

Foreword

This document (EN 14105:2003) has been prepared by Technical Committee CEN /TC 307 "Oilseeds, vegetable and animal fats and oils and their by-products - Methods of sampling and analysis", the secretariat of which is held by AFNOR.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, at the latest by October 2003, and conflicting national standards shall be withdrawn at the latest by October 2003.

This document has been prepared under Mandate M/245 on Fatty Acid Methyl ester (FAME) given to CEN by the European Commission and the European Free Trade Association.

Annexes A to D are informative.

According to the CEN/CENELEC Internal Regulations, the national standards organizations of the following countries are bound to implement this European Standard: Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Malta, Netherlands, Norway, Portugal, Slovakia, Spain, Sweden, Switzerland and the United Kingdom.

1 Scope

This European Standard specifies a method to determine the free glycerol and residual mono-, di- and triglyceride contents in fatty acid methyl esters (FAME) intended for addition to mineral oils. The total glycerol content is then calculated from the results obtained.

This method is suitable for FAME from rapeseed, sunflower, soybean oils but is not suitable for FAME produced from or containing coconut and palm kernel oils because of overlapping of peaks.

WARNING — The use of this method may involve hazardous equipment, materials and operations. This method does not purport to address to all of the safety problems associated with its use, but it is the responsibility of the user to search and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2 Principle

Transformation of the glycerol and of the mono- and diglycerides into more volatile silylated derivatives in presence of pyridine and of N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA).

Analysis of the silylated derivatives by gas chromatography on a short capillary column with thin film thickness, with an on-column injector or equivalent device, and flame ionization detection.

After a calibration procedure, the quantification is carried out in the presence of two internal standards:

- 1,2,4-butanetriol intended for the determination of the free glycerol;
- 1,2,3-tricaproylglycerol (tricaprin) intended for the determination of the glycerides (mono-, di- and tri-).

3 Reagents

Use only reagents of recognized analytical grade, unless otherwise specified.

3.1 N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA).

3.2 Pyridine, stored on molecular sieve.

3.3 n-Heptane.

3.4 1,2,4-Butanetriol, (internal standard No.1).

3.5 1,2,3-Tricaproylglycerol (tricaprin), (internal standard No.2).

3.6 Reference substances : glycerol, 1-monooleoylglycerol (monoolein), 1,3-dioleoylglycerol (diolein), 1,2,3-trioleoylglycerol (triolein), pure - GLC standard grade.

3.7 Internal standard No. 1 stock solution, 1 mg/ml.

Accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) of 1,2,4-butanetriol (3.4) in a 50 ml volumetric flask (4.4) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.8 Internal standard No. 2 stock solution, 8 mg/ml.

Accurately weigh approximately 80 mg (to the nearest 0,1 mg) of 1,2,3-tricaproylglycerol (3.5) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

EN 14105:2003 (E)

3.9 Glycerol stock solution, 0,5 mg/ml.

Accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) of glycerol (3.6) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2). Using a pipette (4.7) transfer 1 ml of this solution into a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.10 Glyceride stock solution, 5 mg/ml.

For each reference glyceride, mono-, di- and triolein (3.6), accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.11 Monoglycerides¹⁾, commercial mixture.

Made up of monopalmitoylglycerol (monopalmitin), monostearoylglycerol (monostearin) and of monooleoylglycerol (monoolein), present in quantities having an identical mass.

Prepare a stock solution of this mixture by weighing approximately 100 mg in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.12 Calibration solutions

Prepare daily four calibration solutions by transferring into a series of vials (4.6) the volumes of stock solutions of reference substances (3.9 and 3.10) and of internal standards (3.7 and 3.8) given in Table 1, using microsyringes (4.8 and 4.9). The choice of the appropriate syringe shall be done according to Table 1. Do not use syringe at maximum capacity, but dispense the half volume twice (i. e.: in case of 100 µl dosing using a 100 µl syringe, load 50 µl twice). Be sure that needle and body of syringe are free from air bubbles, and measure volumes only by difference (i. e.: when dispensing 80 µl, fill syringe up to 100 µl and supply solution up to the 20 µl mark).

NOTE The silylated standard solutions are only stable one day.

Table 1 — Preparation of calibration solutions

Calibration solution	1	2	3	4	Syringe, µl
µl of glycerol solution	10	40	70	100	100
µl of monoolein solution	50	120	190	250	500
µl of diolein solution	10	40	70	100	100
µl of triolein solution	10	30	60	80	100
µl of internal std sol. No. 1	80	80	80	80	100
µl of internal std sol. No. 2	100	100	100	100	500

3.13 Carrier gas, hydrogen or helium.

3.14 Auxiliary gases:

- air;
- hydrogen.

1) Products available commercially from SIGMA, reference 178-8 (for example). This information is given for the convenience of users of this European Standard and does not constitute an endorsement by CEN of these products.

4 Apparatus

Usual laboratory apparatus and, in particular, the following.

4.1 Gas chromatograph, equipped with an on-column injector or equivalent device, a temperature-programmable oven and a flame ionization detector.

4.2 Capillary column, capable of being programmed up to 400 °C ("high temperature" type) for which the following characteristics are advised:

- 100 % dimethylpolysiloxane or 95 % dimethyl-5 % diphenyl polysiloxane stationary phase;
- length 10 m;
- internal diameter 0,32 mm;
- film thickness 0,1 µm.

4.3 Operating conditions

The chromatographic analysis conditions will be chosen taking into account the characteristics of the column being used and the type of carrier gas (hydrogen or helium). It is however recommended to observe an analysis time of about 30 min to ensure triglycerides elution.

By way of indication, an example of analysis conditions is described below:

- column temperature: 50 °C hold for 1 min, programmed at 15 °C/min up to 180 °C, programmed at 7 °C/min up to 230 °C, programmed at 10 °C/min up to 370 °C, final temperature hold for 5 min;
- detector temperature: 380 °C;
- carrier gas pressure (hydrogen): 80 kPa;
- volume injected: 1 µl.

4.4 Volumetric flask, 50 ml capacity.

4.5 Volumetric flasks, 10 ml capacity.

4.6 Screw-cap vials with PTFE-faced septa, 10 ml capacity.

4.7 Precision pipette, 1 ml capacity.

4.8 Microsyringe, 100 µl capacity.

4.9 Microsyringe, 500 µl capacity.

4.10 Microsyringe, 1 µl capacity specially designed for on-column operation.

4.11 Graduated cylinder, 10 ml capacity.

4.12 Analytical balance, with an accuracy of $\pm 0,1$ mg.

EN 14105:2003 (E)

5 Procedure

5.1 Preparation and analysis of the calibration solutions

Using a microsyringe (4.8), add 100 µl of MSTFA (3.1) to each of the four calibration solutions (3.12), close hermetically the vials and shake vigorously and avoid contact with moisture. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3) using a graduated cylinder (4.11).

Analyse 1 µl of each reaction mixture by gas chromatography under the conditions defined above (4.3). Each reaction mixture gives rise to two chromatographic analysis. Samples are stable for some hours after derivatisation.

5.2 Preparation and analysis of the commercial mixture of monoglycerides

Using microsyringes (4.8 and 4.9), transfer 200 µl of commercial mixture of monoglyceride dissolved in pyridine (3.11) and 100 µl of MSTFA (3.1) into a 10 ml vial (4.6). Avoid contact with moisture. Close hermetically the vial and shake vigorously. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3). Analyse 1 µl of the reaction mixture by gas chromatography according to the conditions described above (4.3).

5.3 Sampling

Sampling is not part of the method specified in this European Standard. A recommended sampling method is given in EN ISO 5555 [1].

5.4 Preparation and analysis of the samples

Accurately weigh approximately 100 mg of homogenized sample in a 10 ml vial (4.6). Using a syringe (4.8 and 4.9), add 80 µl of internal standard N° 1 stock solution (3.7), 100 µl of internal standard No. 2 stock solution (3.8) and 100 µl of MSTFA (3.1). Avoid contact with moisture. Close hermetically the vial and shake vigorously. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3). Analyse 1 µl of the reaction mixture by gas chromatography according to the conditions described in (4.3).

For each sample, two test portions are submitted to the derivatisation reaction and give rise, each one, to two chromatographic analyses. Samples are stable for some hours after derivatisation.

5.5 Identification

The analysis of the calibration solutions under the same operating conditions as those used for the analysis of the sample allows the identification of the peaks by comparison of the retention times. Due to the overlapping of the elution zones of the methyl esters and of the monoglycerides, it is therefore advised, in order to identify the monoglyceride peaks, to inject the commercial mixture composed of monopalmitine, monostearin and monooleine (3.11), the latter having been previously submitted to the derivatisation reaction (5.2).

A chromatogram of a rapeseed oil methyl ester sample, obtained under the operating conditions and preparation described above (4.3 and 5.4) is presented in annex C (Figures C.1 to C.4). The relative retention times corresponding to the different peaks to be integrated are given in Table 2.

Table 2 — Relative retention times of glycerol and glycerides

Compounds	RRT / IS 1	RRT / IS 2
Glycerol	0,75	
1,2,4-Butanetriol (IS 1)	1,00	
Monopalmitin		0,61
Monoolein, monolinolein, monolinolenin		0,68
Monostearin		0,69
Tricaprin (IS 2)		1,00
Diglycerides		1,19 to 1,30
Triglycerides		1,56 to 1,65

EN 14105:2003 (E)

6.3 Glycerides calibration function

The calibration functions are given by the following expressions, obtained from the experimental data using the linear regression method (see annex A for data evaluation):

$$M_m/M_{ci2} = a_m (A_m/A_{ci2}) + b_m$$

$$M_d/M_{ci2} = a_d (A_d/A_{ci2}) + b_d$$

$$M_t/M_{ci2} = a_t (A_t/A_{ci2}) + b_t$$

where

M_m, M_d, M_t are respectively the mass of monoolein, diolein and triolein (milligrams);

M_{ci2} is the mass of internal standard No. 2 (milligrams);

A_m, A_d, A_t are the peak areas, respectively, of monoolein, diolein and triolein;

A_{ci2} is the peak area of the internal standard No. 2.

a_m and b_m are constants coming from regression method for monoglycerol;

a_d and b_d are constants coming from regression method for diglycerol;

a_t and b_t are constants coming from regression method for triglycerol.

The calibration function can be regarded as acceptable only if the correlation coefficient, calculated according to annex A, is equal or higher than 0,95.

6.4 Calculation of the percentage of free glycerol

Calculate the percentage (m/m) of free glycerol in the sample using the expression:

$$G = [a_g (A_g/A_{ci1}) + b_g] \times (M_{ci1}/m) \times 100$$

where

G is the percentage (m/m) of free glycerol in the sample;

A_g is the peak area of the glycerol;

A_{ci1} is the peak area of internal standard No. 1;

M_{ci1} is the mass of internal standard No. 1 (milligrams);

m is the mass of sample (milligrams).

a_g and b_g are constants coming from regression method for glycerol.

6.5 Calculation of the percentage of glycerides

Calculate the percentage (m/m) of the mono-, di- and triglycerides using the expressions:

$$M = [a_m (\sum A_{mi}/A_{ci2}) + b_m] \times (M_{ci2}/m) \times 100$$

$$D = [a_d (\sum A_{di}/A_{ci2}) + b_d] \times (M_{ci2}/m) \times 100$$

$$T = [a_t (\Sigma A_{ti}/A_{ei2}) + b_t] \times (M_{ei2}/m) \times 100$$

where

- M, D, T are the mono-, di- and triglyceride percentage (m/m) in the sample;
- $\Sigma A_m, \Sigma A_d, \Sigma A_t$ are the sums of the peak areas of the mono-, di- and triglycerides;
- A_{ei2} is the peak area of internal standard No 2;
- M_{ei2} is the mass of internal standard No 2 (milligrams);
- m is the mass of sample (milligrams).
- a_m and b_m are constants coming from regression method for monoglycerol;
- a_d and b_d are constants coming from regression method for diglycerol;
- a_t and b_t are constants coming from regression method for triglycerol.

6.6 Calculation of the percentage of total glycerol

Calculate the percentage (m/m) of total glycerol in the sample using the expression :

$$G_T = G + 0,255 M + 0,146 D + 0,103 T$$

where

- G_T is the percentage (m/m) of total glycerol (free and bound) in the sample;
- G is the percentage (m/m) of free glycerol in the sample;
- M is the percentage (m/m) of monoglycerides in the sample;
- D is the percentage (m/m) of diglycerides in the sample;
- T is the percentage (m/m) of triglycerides in the sample.

6.7 Expression of results

All the contents are expressed in percentages (m/m), to the nearest 0,01 %.

7 Precision

7.1 Interlaboratory test

An interlaboratory test organized in 1988 at European level with the participation of eleven laboratories, each having carried out two determinations on each sample, gave the statistical results indicated in annex D.

7.2 Repeatability

The absolute difference between two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short time interval, shall not be greater more than once out of 20 determinations than :

Table 4

For free glycerol	$r = 0,0538 X + 0,0014$
For monoglycerides	$r = 0,119 X + 0,004$
For diglycerides	$r = 0,060 X + 0,004$
For triglycerides	$r = 0,1565 X + 0,004$
For total glycerol	$r = 0,0687 X + 0,004$
X being the mean value of the two results in question	
r in % (m/m).	

7.3 Reproducibility

The absolute difference between two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, shall not be greater more than once out of 20 determinations than :

Table 5

For free glycerol	$R = 0,5983 X + 0,003$
For monoglycerides	$R = 0,124 X + 0,133$
For diglycerides	$R = 0,192 X + 0,025$
For triglycerides	$R = 0,2099 X + 0,0641$
For total glycerol	$R = 0,4472 X - 0,01$
X being the mean value of the two results in question	
R in % (m/m).	

8 Test report

The test report shall specify:

- all information necessary for the complete identification of the sample;
- the sampling method used if known;
- the test method used, with reference to this European standard;
- all operating details not specified in this European Standard, or regarded as optional, together with details of any incidents which may have influenced the test result(s);
- the test result(s) obtained, or if the repeatability has been checked, the final quoted result obtained.

Annex A
(informative)

Calibration function calculation – Linear regression method

NOTE This calculation example is based on glycerol, but other calibration functions may be calculated in the same way from the GC data obtained after injecting the calibration solutions prepare a table as follows:

Table A.1

M_g	M_{is1}	M_g/M_{is1}	A_g	A_{is1}	A_g/A_{is1}

where

M_g is the mass of glycerol (milligrams);

M_{is1} is the mass of IS 1 (milligrams);

A_g is the area of glycerol peak.

A_{is1} is the area of IS 1 peak.

In our regression function X is represented by the term A_g/A_{is1} , while Y is M_g/M_{is1} .

Fill a second table using X and Y as indicated above:

Table A.2

X	Y	X^2	Y^2	XY

Then calculate the sum for each row:

$\Sigma X =$	$\Sigma Y =$	$\Sigma X^2 =$	$\Sigma Y^2 =$	$\Sigma XY =$
--------------	--------------	----------------	----------------	---------------

and more:

$$(\Sigma X)^2 = \quad (\Sigma Y)^2 = \quad \text{and } N = (\text{number of measures})$$

from obtained data one can calculate:

$$a_g = \frac{(N \times \Sigma XY) - (\Sigma X \times \Sigma Y)}{(N \times \Sigma X^2) - (\Sigma X)^2}$$

and

$$b_g = \frac{\Sigma Y - (a_g \times \Sigma X)}{N}$$

The correlation coefficient r can be calculated from the following formula:

$$r = \frac{(N \times \Sigma XY) - (\Sigma X \times \Sigma Y)}{\sqrt{((N \times \Sigma X^2) - (\Sigma X)^2)((N \times \Sigma Y^2) - (\Sigma Y)^2)}}$$

Annex B (informative)

Worked example

Table B.1 — Experimental data

M_g	M_{is1}	M_g/M_{is1}	A_g	A_{is1}	A_g/A_{is1}
0,007	0,09	0,078	1,263	12,642	0,100
0,007	0,09	0,078	1,264	12,792	0,099
0,028	0,09	0,311	3,113	9,133	0,341
0,028	0,09	0,311	3,065	8,961	0,342
0,049	0,09	0,544	3,788	6,507	0,582
0,049	0,09	0,544	4,150	6,581	0,631
0,070	0,09	0,778	4,725	5,593	0,844
0,070	0,09	0,778	4,531	5,152	0,879

Table B.2

X	Y	X^2	Y^2	XY
0,100	0,078	0,010	0,006	0,008
0,099	0,078	0,010	0,006	0,008
0,341	0,311	0,116	0,096	0,106
0,342	0,311	0,117	0,096	0,106
0,582	0,544	0,339	0,296	0,317
0,631	0,544	0,398	0,296	0,343
0,844	0,778	0,712	0,605	0,657
0,879	0,778	0,773	0,605	0,684
$\Sigma X = 3,818$	$\Sigma Y = 3,422$	$\Sigma X^2 = 2,475$	$\Sigma Y^2 = 2,006$	$\Sigma XY = 2,229$

$$(\Sigma X)^2 = 14,577 \quad (\Sigma Y)^2 = 11,710 \quad \text{and } N = 8$$

$$a_g = \frac{(8 \times 2,229) - (3,818 \times 3,422)}{(8 \times 2,475) - 14,577} = 0,9127$$

$$b_g = \frac{3,422 - (0,9127 \times 3,818)}{8} = -0,008$$

$$r = \frac{(8 \times 2,229) - (3,818 \times 3,422)}{\sqrt{(8 \times 2,475 - 14,577) \times (8 \times 2,006 - 11,710)}} = 1,001$$

Annex C
(informative)

Chromatogram of a rapeseed FAME sample - Determination of mono-, di-, triglycerides and free glycerol

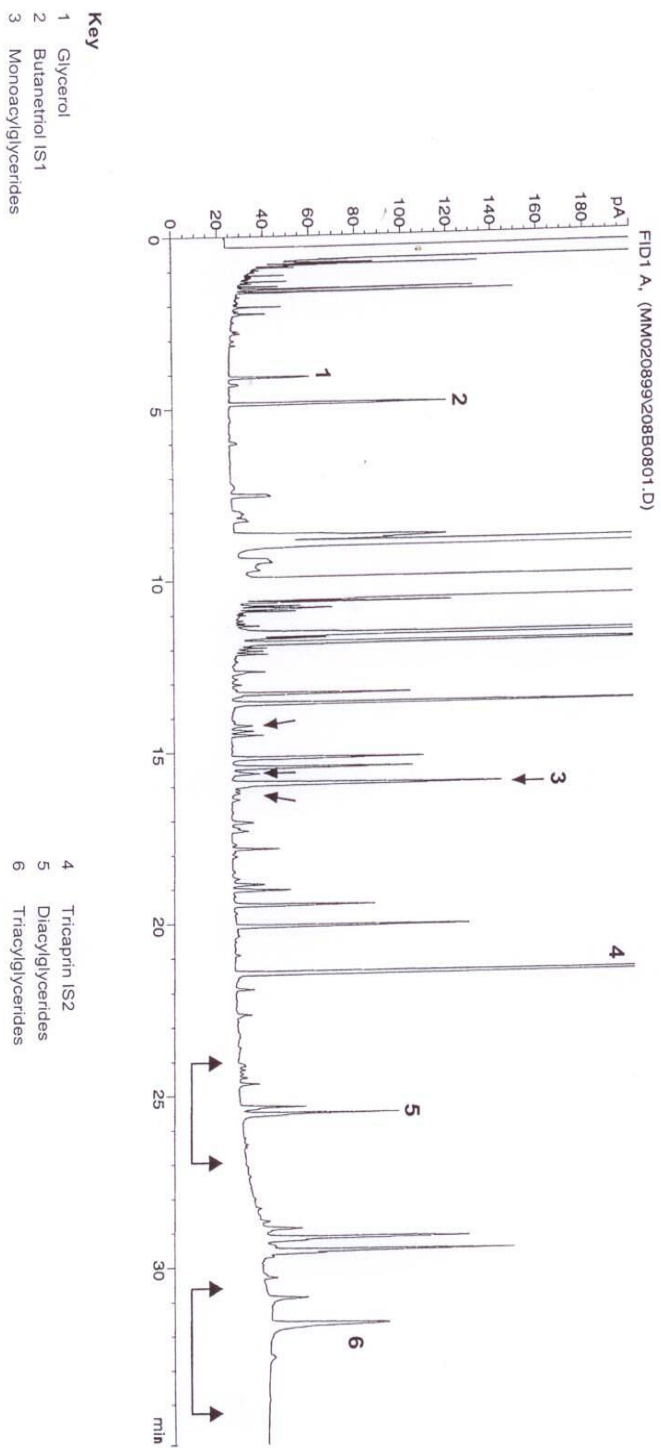


Figure C.1 — Whole chromatogram of a rapeseed FAME sample — Details of mono-, di- and triglycerides peaks

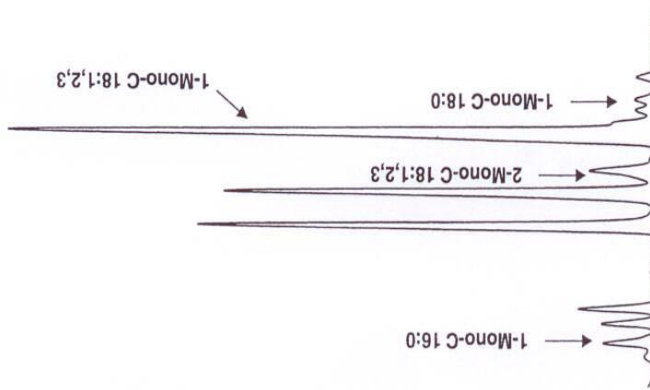


Figure C.2 — Monoacylglycerides

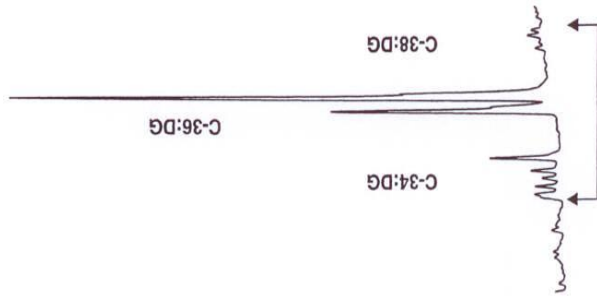


Figure C.3 — Diacylglycerides

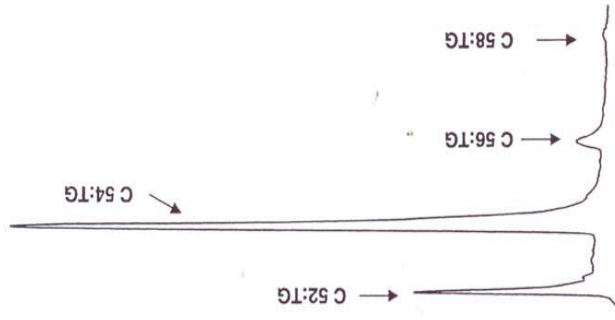


Figure C.4 — Triacylglycerides

Annex D (informative)

Results of an interlaboratory trial

A European collaborative test involving 11 laboratories in 5 countries was carried out on:

- Sample 1 : FAME prepared from rapeseed oil;
- Sample 2 : FAME prepared from sunflower oil;
- Sample 3 : FAME prepared from rapeseed oil;
- Sample 4 : FAME prepared from rapeseed oil;
- Sample 5 : FAME prepared from rapeseed oil and sunflower oil (25 % rapeseed).

The test was organised by CEN TC 307/WG1 in October 1998 and the results obtained were subjected to statistical analysis in accordance with EN ISO 4259 [2] to give the precision data shown in Tables D.1 to D.5.

Table D.1 — Monoglycerides

Sample	1	2	3	4	5
N° of participating laboratories	11	11	11	11	11
N° of participating laboratories after eliminating outliers	11	11	10	10	11
Mean value (% m/m)	0,574	0,149	0,746	0,327	0,350
Repeatability standard deviation (% m/m)	0,056	0,007	0,010	0,007	0,008
Reproducibility standard deviation (% m/m)	0,079	0,055	0,067	0,046	0,050
Repeatability limit, <i>r</i> (% m/m)	0,175	0,020	0,033	0,021	0,026
Reproducibility limit <i>R</i> (% m/m)	0,246	0,171	0,210	0,146	0,156

Table D.2 — Diglycerides

Sample	1	2	3	4	5
N° of participating laboratories	11	11	11	11	11
N° of participating laboratories after eliminating outliers	10	9	11	10	11
Mean value (% m/m)	0,185	0,018	0,364	0,049	0,237
Repeatability standard deviation (% m/m)	0,008	0,001	0,008	0,002	0,003
Reproducibility standard deviation (% m/m)	0,018	0,011	0,034	0,011	0,018
Repeatability limit, <i>r</i> (% m/m)	0,025	0,002	0,026	0,007	0,009
Reproducibility limit <i>R</i> (% m/m)	0,057	0,034	0,105	0,035	0,055

Table D.3 — Triglycerides

Sample	1	2	3	4	5
N° of participating laboratories	11	11	11	11	11
N° of participating laboratories after eliminating outliers	10	11	8	9	10
Mean value (% m/m)	0,160	0,013	0,280	0,029	0,135
Repeatability standard deviation (% m/m)	0,013	0,003	0,014	0,001	0,006
Reproducibility standard deviation (% m/m)	0,025	0,020	0,047	0,036	0,013
Repeatability limit, <i>r</i> (% m/m)	0,042	0,008	0,044	0,004	0,017
Reproducibility limit <i>R</i> (% m/m)	0,080	0,061	0,153	0,115	0,041

Table D.4 — Free glycerol

Sample	1	2	3	4	5
N° of participating laboratories	11	11	11	11	11
N° of participating laboratories after eliminating outliers	11	11	11	9	11
Mean value (% m/m)	0,021	0,022	0,040	0,001	0,038
Repeatability standard deviation (% m/m)	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Reproducibility standard deviation (% m/m)	0,004	0,006	0,008	0,001	0,009
Repeatability limit, <i>r</i> (% m/m)	0,002	0,004	0,002	0,001	0,004
Reproducibility limit <i>R</i> (% m/m)	0,012	0,017	0,026	0,004	0,027

Table D.5 — Total glycerol

Sample	1	2	3	4	5
N° of participating laboratories	11	11	11	11	11
N° of participating laboratories after eliminating outliers	11	11	11	10	11
Mean value (% m/m)	0,221	0,064	0,312	0,096	0,177
Repeatability standard deviation (% m/m)	0,010	0,002	0,007	0,003	0,004
Reproducibility standard deviation (% m/m)	0,028	0,013	0,046	0,008	0,014
Repeatability limit, <i>r</i> (% m/m)	0,031	0,008	0,020	0,010	0,011
Reproducibility limit <i>R</i> (% m/m)	0,089	0,039	0,143	0,026	0,043

Bibliography

- [1] EN ISO 5555, Animal and Vegetable fats and oils,– Sampling (ISO 5555 :2001)
- [2] EN ISO 4259, *Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test (ISO 4259:1992/Cor 1:1993).*

BSI — British Standards Institution

BSI is the independent national body responsible for preparing British Standards. It presents the UK view on standards in Europe and at the international level. It is incorporated by Royal Charter.

Revisions

British Standards are updated by amendment or revision. Users of British Standards should make sure that they possess the latest amendments or editions.

It is the constant aim of BSI to improve the quality of our products and services. We would be grateful if anyone finding an inaccuracy or ambiguity while using this British Standard would inform the Secretary of the technical committee responsible, the identity of which can be found on the inside front cover.
Tel: +44 (0)20 8996 9000. Fax: +44 (0)20 8996 7400.

BSI offers members an individual updating service called PLUS which ensures that subscribers automatically receive the latest editions of standards.

Buying standards

Orders for all BSI, international and foreign standards publications should be addressed to Customer Services. Tel: +44 (0)20 8996 9001.
Fax: +44 (0)20 8996 7001. Email: orders@bsi-global.com. Standards are also available from the BSI website at <http://www.bsi-global.com>.

In response to orders for international standards, it is BSI policy to supply the BSI implementation of those that have been published as British Standards, unless otherwise requested.

Information on standards

BSI provides a wide range of information on national, European and international standards through its Library and its Technical Help to Exporters Service. Various BSI electronic information services are also available which give details on all its products and services. Contact the Information Centre.
Tel: +44 (0)20 8996 7111. Fax: +44 (0)20 8996 7048. Email: info@bsi-global.com.

Subscribing members of BSI are kept up to date with standards developments and receive substantial discounts on the purchase price of standards. For details of these and other benefits contact Membership Administration.
Tel: +44 (0)20 8996 7002. Fax: +44 (0)20 8996 7001.
Email: membership@bsi-global.com.

Information regarding online access to British Standards via British Standards Online can be found at <http://www.bsi-global.com/bsonline>.

Further information about BSI is available on the BSI website at <http://www.bsi-global.com>.

Copyright

Copyright subsists in all BSI publications. BSI also holds the copyright, in the UK, of the publications of the international standardization bodies. Except as permitted under the Copyright, Designs and Patents Act 1988 no extract may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means – electronic, photocopying, recording or otherwise – without prior written permission from BSI.

This does not preclude the free use, in the course of implementing the standard, of necessary details such as symbols, and size, type or grade designations. If these details are to be used for any other purpose than implementation then the prior written permission of BSI must be obtained.

Details and advice can be obtained from the Copyright & Licensing Manager.
Tel: +44 (0)20 8996 7070. Fax: +44 (0)20 8996 7553.
Email: copyright@bsi-global.com.