

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IZABELLY LARISSA LUCENA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO DE ÁGUA FORMADA DURANTE A
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Fortaleza - Ceará
2008

IZABELLY LARISSA LUCENA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL
ATRAVÉS DA ADSORÇÃO DE ÁGUA FORMADA DURANTE A
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

Co-Orientador: Dr. Giovanilton Ferreira da Silva

**Fortaleza - Ceará
2008**

L968o Lucena, Izabelly Larissa
Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção de água formada durante a reação de esterificação / Izabelly Larissa Lucena, 2008.
118 f. ;il, color.enc.

Orientador: Prof. Dr Fabiano André Narciso Fernandes
Co-Orientador : Dr. Giovanilton Ferreira da Silva
Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.

1. Biodiesel 2. Esterificação 3. Ácido oléico 4. Adsorção 5. Zéolita
3A I. Fernandes , Fabiano André Narciso (orient.) II. Silva, Giovanilton Ferreira da (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química IV. Título

CDD 660

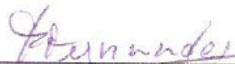
IZABELLY LARISSA LUCENA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA
ADSORÇÃO DE ÁGUA FORMADA DURANTE A REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO**

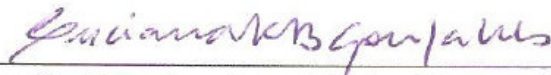
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 18 / 04 / 08

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Profa. Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves
Universidade Federal do Ceará - UFC



Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
Universidade Federal do Piauí - UFPI

*Á minha mãe, Maria de Lourdes
Aos meus irmãos, Cândida, Conceição, Izabel,
Jorge e Marciano. A vocês o meu eterno amor e
respeito.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre ter iluminado meus caminhos, principalmente nos momentos mais difíceis, e por todas as conquistas.

À minha mãe Maria de Lourdes, por todos os sacrifícios e renúncias feitas ao longo de sua vida. O meu mais profundo amor e respeito.

As minhas irmãs Cândida e Conceição, pela atenção, carinho e incentivos contínuos.

Ao meu irmão Marciano, por sempre estar presente em minha vida e por ter contribuído para o meu desenvolvimento como pessoa.

Ao meu irmão Jorge, pelo carinho e pelas orações.

À minha irmã Izabel, pelo amor e apoio nos momentos mais difíceis.

À minha sobrinha Sybelle e sua pequena família (Alexandre e Alexia), pelo carinho e incentivos contínuos.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, pela orientação adequada e, principalmente, pela confiança em meu trabalho, por ser essa pessoa humilde, dinâmica e competente. A minha enorme admiração.

Ao meu Co-Orientador Engenheiro Dr. Giovanilton Ferreira da Silva, pela atenção, pela paciência e, principalmente, por todo tempo dedicado a esclarecer as minhas dúvidas.

Aos Professores do programa da Pós-Graduação Andréa Lopes de Oliveira, Luciana Rocha Barros Gonçalves e Hosiberto Sant'Anna, pela atenção e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Engenheiro Químico Expedito Jr., pela oportunidade, pela atenção constante e por ter acreditado no meu trabalho.

Aos estimados profissionais da TECBIO, em especial à Rosilene Nascimento, pela disponibilidade constante e Mario, por ter dedicado o seu tempo para construção do aparato experimental.

Aos meus valiosos e inesquecíveis amigos, Edílson Holanda, Juliana Rabelo, Kelly Cristina e Louise Lins, pelas dúvidas compartilhadas e esclarecidas, pelas dificuldades vencidas, pelos momentos maravilhosos juntos e, principalmente, por toda sinceridade e carinho. Edílson, amigo verdadeiro, que mesmo sendo introspectivo, sempre contarei. Juliana, a sua amizade me ajuda ser uma pessoa mais confiante e serena. Kelly, sempre me escuta nos momentos de dificuldade e dúvida, você pensa que não é forte, mas eu sei o quanto você é uma guerreira. Louise, outra guerreira, a sua amizade foi essencial em minha caminhada, você sabe o quanto foi difícil chegar até aqui. A todos vocês os meus eternos agradecimentos.

As amigas que eu conquistei durante este período de Mestrado Karine Sigueira, Josy Jovi e Ana Irayde, que de alguma forma contribuíram para execução do meu trabalho.

As amigas Yguatyara Luna e Rosana Saboya, pela disponibilidade e ajuda nos experimentos, a qual serei sempre grata.

Ao Professor Dr. Rinaldo dos Santos Araújo, por permitir a realização dos experimentos referentes à CG/MS no CEFET-CE.

À amiga Maria, secretária da pós-graduação, pela ajuda e apoio durante o mestrado.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

“A minha vida não tem retrovisor, eu não olho para trás. Sempre olhei para frente. E meu maior compromisso é com a felicidade”.

Expedito Parente.

RESUMO

O objetivo desta dissertação foi de otimizar a reação de esterificação para a produção de biodiesel por meio da aplicação de técnicas de adsorção. A aplicação da adsorção teve o intuito de remover a água formada no processo, uma vez que a mesma leva a desativação do catalisador e desloca o equilíbrio químico para reação de hidrólise. A presença de água reduz o rendimento da reação de esterificação, o que torna necessário a utilização de elevadas concentrações de álcool no meio reacional. Para tanto, foi realizado dois planejamentos experimentais para as reações de esterificação sem e com adsorção da água formada no processo. Em ambos os planejamentos foram investigadas as variáveis temperatura, concentração de catalisador e razão molar entre o álcool e o ácido graxo. No planejamento experimental realizado para a reação de esterificação sem adsorção da água formada, as variáveis concentração de catalisador e razão molar entre reagentes mostraram-se estatisticamente significativas para a resposta conversão a 95 % de confiança. O melhor resultado experimental foi obtido a temperatura de 110°C com uma razão molar de 9:1 e uma concentração de 1% de catalisador. Já no planejamento experimental para a reação de esterificação com a remoção da água formada no processo, as variáveis temperatura e a concentração de catalisador foram significativas estatisticamente para o intervalo de confiança estudado (95%). Observou-se que quanto maior a temperatura e maior a concentração de catalisador, melhor foi o resultado experimental obtido. Os experimentos cinéticos mostraram que ao realizar a reação de esterificação aplicando-se técnicas de adsorção, o processo tornou-se mais sensível a temperatura, uma vez que o valor de energia de ativação aparente obtido para a reação com adsorção de água foi de 26,66 kJ/mol e para a reação sem adsorção da água formada foi de 18,43 kJ/mol. A análise via CG/MS mostrou que o acompanhamento da reação por meio do índice de acidez é satisfatório para acompanhar a dinâmica da reação, pois os valores de conversão obtidos pelos dois métodos foram equivalentes. Na caracterização do biodiesel obtido com adsorção da água formada os parâmetros de densidade, índice de iodo e viscosidade cinemática atenderam as especificações exigidas pela ANP. Ao aplicar a metodologia desenvolvida no respectivo trabalho (aplicação de técnicas de adsorção na reação de esterificação), os teores de ésteres metílicos obtidos foram de 98,9 % e 99,4 % para os experimentos realizados a razão molar de 3:1, concentração de 1% de catalisador e temperaturas de 90 e 100°C, respectivamente.

Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, ácido oléico, álcool metílico, adsorção e zeólita 3 A.

ABSTRACT

This dissertation aimed to optimize the esterification reaction for biodiesel production using an adsorption reaction system. Adsorption was applied to remove the water formed in the process, because water deactivates the catalyst and shifts the equilibrium towards the hydrolysis reaction. Water reduces the yield of the esterification reaction, which requires high concentrations of alcohol in the reaction medium. Two experimental designs were carried out for the esterification reactions. One with and one without adsorbing the water formed in the process. In both designs, the variables temperature, catalyst concentration, and molar ratio between alcohol and fatty acid were investigated. Catalyst concentration and the alcohol to FFA molar ratio were the most statistically significant responses on conversion (within a 95% level of confidence) when the reaction was carried out without the adsorption system. The best result was obtained in experimental temperature of 110°C with a molar ratio of 9:1 and with a concentration of 1% of catalyst. Temperature and catalyst concentration were the most statistically significant variables in the experiments carried out with the adsorption system (for the confidence level of 95%). Higher temperatures and higher catalyst concentration enhanced the yield into biodiesel. The kinetic experiments showed that with the adsorption system the process became more sensitive to temperature, since the value of the apparent activation energy of the reaction was 26.66 kJ/mol and without adsorption system the apparent activation energy was 18.43 kJ/mol. GC/MS analysis showed that acidity index was very satisfactory to evaluate the yield of biodiesel., because the conversions obtained in both methods were equivalent. Density, iodine value and kinematics viscosity were within the specifications required by ANP. The methodology developed in this study resulted in conversions of oleic acid into methyl esters of 98.9% and 99.4% for the experiments performed with a molar ratio of 3:1, concentration of 1% of catalyst and temperatures of 90 and 100 ° C, respectively.

Keywords: Biodiesel, esterification, oleic acid, methyl alcohol, adsorption, zeolite 3 A.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Mecanismo da decomposição térmica de um triglicerídeo.....	28
Figura 2.2 Reação geral de transesterificação.....	29
Figura 2.3 Reação de esterificação.....	31
Figura 2.4 Formação da molécula de triacilglicerídeo.....	32
Figura 2.5 Mecanismo da reação de esterificação para síntese de ésteres metílicos.....	33
Figura 3.5 Aparato Experimental.....	52
Figura 3.2 Coluna Adsorvedora.....	52
Figura 4.1 Distribuição granulométrica retida para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.....	63
Figura 4.2 Distribuição granulométrica acumulada para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.....	63
Figura 4.3 Difrátogramas de raios-X da amostra de zeólita em estudo (vermelho) e de uma zeólita 3 A padrão (verde).....	66
Figura 4.4 Cromatograma obtido por CG/MS para o ácido oléico.....	67
Figura 4.5 Efeito da concentração de álcool na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 90°C, 0,5% H ₂ SO ₄ e N _{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, • 9:1).....	69
Figura 4.6 Efeito da concentração de álcool na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 110°C, 0,5% H ₂ SO ₄ e N _{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, • 9:1).....	69
Figura 4.7 Efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 0,5% H ₂ SO ₄ , razão molar de 3:1 e N _{A0} = 0,708 mol, (■ 90°C, • 110°C).....	70
Figura 4.8 Mecanismo da reação de esterificação de um ácido graxo catalisada pelo ácido sulfúrico.....	71
Figura 4.9 Separação de fases para o planejamento experimental da reação de esterificação sem a adsorção da água formada no processo (A) experimentos realizados a razão molar entre reagentes de 3:1 e 6:1. (B) experimentos realizados a razão molar entre reagentes de 9:1.....	73

Figura 4.10 Efeito da concentração de catalisador na reação de esterificação realizada a razão molar entre reagentes de \bullet 3:1 e \square 9:1.....	75
Figura 4.11 Valores preditos pelo modelo polinomial de 1 ordem <i>versus</i> valores observados experimentalmente para resposta conversão da reação de esterificação sem a adsorção da água formada no processo.....	77
Figura 4.12 Superfície de resposta para conversão da reação de esterificação sem a adsorção da água ao longo do processo em função da concentração de catalisador e da razão molar entre o álcool e o ácido oléico a temperatura de 100°C.....	78
Figura 4.13 Efeito do diâmetro da partícula na reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água formada no processo a razão molar de 3:1; 1% H ₂ SO ₄ e a 90°C (■ amostra A (d=4,38 mm); ● amostra B (d= 3,68 mm); ▲ amostra C (d= 3,09 mm) e ▼ amostra D (d=2,60 mm)).....	80
Figura 4.14 Efeito da regenerabilidade do adsorvente na conversão da reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água ao longo do processo realizada a razão molar entre reagentes de 3:1; 1%H ₂ SO ₄ e a temperatura de 90°C.....	82
Figura 4.15 Efeito da adsorção de água sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico a 90°C, 0,5% H ₂ SO ₄ , 3:1 e N _{A0} = 0,708 mol, (■ sem adsorção, ● com adsorção).....	83
Figura 4.16 Efeito da adsorção de água sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico a 90°C, 0,5% H ₂ SO ₄ , 9:1 e N _{A0} = 0,708 mol, (■ sem adsorção, ● com adsorção).....	84
Figura 4.17 Efeito da razão molar sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico realizada com adsorção de água ao longo da reação a 90°C, 0,5% H ₂ SO ₄ e N _{A0} (ÁCIDO OLÉICO)= 0,708 mol, (■ 3:1 , ● 9:1).....	85
Figura 4.18 Efeito da razão molar sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico realizado com adsorção de água ao longo da reação a 110°C, 0,5% H ₂ SO ₄ e N _{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1 , ● 9:1).....	85
Figura 4.19 Gráfico de resíduos <i>versus</i> valores preditos pelo modelo polinomial de 1ª ordem para conversão da reação de esterificação com a adsorção da água formada no processo.....	90
Figura 4.20 Superfície de resposta para conversão da reação de esterificação com a adsorção da água ao longo do processo em função da concentração de catalisador e da temperatura a uma razão molar entre o álcool e o ácido oléico de 6:1.....	91

Figura 4.21 Análise das diferentes características do leito adsorvedor na reação de esterificação do ácido oléico, realizada a temperatura de 90°C, 1% H ₂ SO ₄ e razão molar entre reagentes de 3:1 (● sem adsorção; □ sem adsorção e com a coluna vazia; ▲ com adsorção).....	92
Figura 4.22 Análise das diferentes características do leito adsorvedor na reação de esterificação do ácido oléico, realizada a temperatura de 100°C, 1% H ₂ SO ₄ e razão molar entre reagentes de 3:1 (● sem adsorção; □ sem adsorção e com a coluna vazia; ▲ com adsorção).....	93
Figura 4.23 Ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados experimentais da reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água (3:1, 1% H ₂ SO ₄ e temperatura: A 80°C, B 90°C, C 100°C e D 110°C).....	95
Figura 4.24 Estimativa da energia de ativação para a reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água a razão molar entre reagentes de 3:1 e 1% H ₂ SO ₄	96
Figura 4.25 Ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados experimentais da reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água (3:1, 1% H ₂ SO ₄ e temperatura: A 80°C, B 90°C, C 100°C e D 110°C).....	99
Figura 4.26 Estimativa da energia de ativação para a reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água a razão molar entre reagentes de 3:1 e 1% H ₂ SO ₄	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação de matérias-primas.....	24
Tabela 2.2 Redução das emissões na combustão do Biodiesel.....	25
Tabela 2.3 Média de custo por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.....	26
Tabela 2.4 Ácidos graxos típicos de óleos vegetais e gorduras animais.....	32
Tabela 3.1 Condições de Operação do Cromatógrafo para identificação do ácido oléico.....	47
Tabela 3.2 Condições de Operação do Cromatógrafo para identificação dos ésteres metílicos.....	47
Tabela 3.3 Níveis assumidos pelas variáveis.....	57
Tabela 3.4 Valores numéricos e codificados das variáveis.....	58
Tabela 3.5 Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para as reações de esterificação do ácido oléico realizadas sem adsorção da água e com adsorção da água formada no processo.....	59
Tabela 4.1 Massa média das partículas de Zeólitas 3 A.....	64
Tabela 4.2 Parâmetros físicos da zeólita 3 A comercial.....	64
Tabela 4.3 Parâmetros físico-químicos do ácido oléico.....	67
Tabela 4.4 Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3 para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico sem a adsorção da água formada no processo.....	72
Tabela 4.5 Estimativas dos efeitos principais e suas interações na conversão do ácido oléico a ésteres metílicos.....	74
Tabela 4.6 ANOVA para a reação de esterificação sem adsorção da água formada no processo.....	76
Tabela 4.7 Propriedades físicas do leito adsorvedor.....	79
Tabela 4.8 Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3 para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico com a adsorção da água formada no processo.....	87

Tabela 4.9 Estimativas dos efeitos principais e suas interações na conversão do ácido oléico a ésteres metílicos.....	87
Tabela 4.10 ANOVA para a reação de esterificação com adsorção da água formada no processo.....	89
Tabela 4.11 Valores de constante de velocidade para a reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção da água formada a diferentes temperaturas.....	96
Tabela 4.12 Valores de constante de velocidade para a reação de esterificação do ácido oléico com adsorção da água formada a diferentes temperaturas.....	100
Tabela 4.13 Composição de ésteres de ácidos graxos obtido no processo de esterificação com a remoção da água formada no processo por adsorção antes da purificação.....	102
Tabela 4.14 Ácidos graxos presentes na amostra de ácido oléico estudada.....	103
Tabela 4.15 Parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido pela esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada no processo por adsorção antes da purificação.....	103
Tabela 4.16 Parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido pela esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada no processo por adsorção depois da purificação.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Porcentagem de ácidos graxos livres (%)
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Biodiesel 100 % puro
C_{A0}	Índice de acidez do meio reacional no tempo zero (mgKOH/g)
C_{AT}	Índice de acidez do meio reacional em um tempo t da reação (mgKOH/g).
d_p	Diâmetro médio das partículas adsorventes (cm)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
F_1	Corpo central da coluna adsorvedora
F_2	Corpo secundário da coluna adsorvedora
k	Constante de velocidade específica ($L^3/mol \times \text{minuto}$)
H_{CS}	Altura do leito adsorvente (cm)
IA	Índice de acidez (mgKOH/g)
II	Índice de iodo (g/100g)
M_l^0	Massa inicial de líquido acrescentado no picnômetro (g)
M_l^f	Massa final de líquido acrescentado no picnômetro (g)
M_p	Massa média de uma única partícula (g)
M_S	Massa de adsorvente ativado(g)
N_{A0}	Número de moles iniciais de ácido oléico (mol)
R	Constante universal dos gases (J/mol K)
$-r_A$	Taxa ou lei de velocidade da reação
T_{EB}	Temperatura de ebulição (°C)
V_{CS}	Volume do leito adsorvente (cm^3)
XRD	Difração de Raios-X

SÍMBOLOS GREGOS

ε_p	Porosidade das partículas
ε_L	Porosidade do leito
ρ_s	Densidade real (g/cm ³)
ρ_p	Densidade aparente (g/cm ³)
ρ_a	Densidade água (g/cm ³)
ϕ_{CS}	Diâmetro interno do leito adsorvente (cm)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Biodiesel	23
2.1.1 Aspectos Ambientais.....	25
2.1.2 Aspectos Econômicos.....	26
2.2 Processos de Obtenção do Biodiesel	27
2.2.1 Pirólise.....	27
2.2.2 Micro-emulsificação.....	28
2.2.3 Transesterificação.....	29
2.2.4 Esterificação.....	30
2.3 Mecanismo e Cinética da Reação de Esterificação	33
2.3.1 Efeito da Concentração do Catalisador.....	34
2.3.2 Efeito da Relação Molar entre Reagentes.....	35
2.3.3 Efeito da Água Formada na Reação de Esterificação.....	36
2.3.4 Efeito da Temperatura.....	36
2.4 Zeólitas	37
2.4.1 Zeólitas 3 A.....	37
2.4.2 Adsorção sobre Zeólitas 3 A.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Zeólita 3A	40
3.1.1 Caracterização Física.....	40
3.1.2 Análise Química.....	43
3.1.3 Tratamento Térmico do Adsorvente.....	43
3.2 Métodos Analíticos para Caracterização de Ácidos Graxos Livres e Biodiesel	44
3.2.1 Índice de Acidez e a Porcentagem de Ácidos Graxos Livres.....	44
3.2.2 Caracterização do Ácido Oléico e dos Mono-ésteres por Cromatografia Gasosa (CG).....	46

3.2.3	<i>Teor de Água Utilizando o Método Karl-Fischer</i>	47
3.2.4	<i>Densidade e Viscosidade</i>	48
3.2.5	<i>Índice de Iodo</i>	48
3.3	Aparato Experimental	49
3.4	Caracterização do Leito Adsorvedor do Aparato Experimental	53
3.5	Reação de Esterificação do Ácido Oléico	54
3.5.1	<i>Reação de Esterificação Sem Adsorção da Água (controle)</i>	55
3.5.2	<i>Reação de Esterificação Sem Adsorção da Água e Com Leito da Coluna Adsorvedora Vazio</i>	56
3.5.3	<i>Reação de Esterificação Com Adsorção da Água</i>	56
3.6	Planejamento Experimental	57
3.7	Modelagem Cinética da Reação de Esterificação do Ácido Oléico	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	Caracterização Física e Química da Zeólita 3A	62
4.1.1	<i>Granulometria e Massa Média das Partículas</i>	62
4.1.2	<i>Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade das Partículas</i>	64
4.1.3	<i>Análise Química do Adsorvente</i>	65
4.2	Caracterização do Ácido Oléico	66
4.3	Reações de Esterificação Sem a Remoção da Água por Adsorção (controle)	68
4.4	Reações de Esterificação Com a Remoção da Água por Adsorção	79
4.4.1	<i>Caracterização do Leito Adsorvedor</i>	79
4.4.2	<i>Influência do Diâmetro das Partículas Adsorventes</i>	79
4.4.3	<i>Influência das Condições Operacionais</i>	81
4.5	Reações de Esterificação Sem remoção da Água e Com Leito Adsorvedor Vazio	91
4.6	Determinação de Parâmetros Cinéticos da Reação de Esterificação do Ácido Oléico	94
4.6.1	<i>Reações de Esterificação Sem a Remoção da Água por Adsorção (controle)</i>	94
4.6.2	<i>Reações de Esterificação Com a Remoção da Água por Adsorção</i>	98
4.7	Caracterização do Biodiesel Produzido	102

5 CONCLUSÕES.....	105
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
ANEXOS.....	113
ANEXO A.....	113
ANEXO B.....	116
ANEXO C.....	117

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, aliado a ampliação da consciência ecológica, têm incentivado a busca por fontes renováveis de energia (Poço, 2003). A biomassa é uma das fontes de energia mais largamente empregada como matéria-prima para a obtenção de diversos materiais, tais como fibras e combustíveis (Suarez *et al.*, 2007). Desde o desenvolvimento do motor à combustão interna por Rudolf Diesel, o uso de óleos vegetais vem sendo sugerido como combustível (Ma & Hanna, 1999). Quimicamente, os óleos vegetais são compostos de triacilglicerídeos e pequenas quantidades de mono e diacilglicerídeos, que são moléculas derivadas de ácidos graxos e que exibem uma grande versatilidade reacional (Visentainer & Franco, 2006). A maioria dos ácidos graxos dos óleos e gorduras animais possui cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos, tornando-os compostos de elevada viscosidade, dessa forma a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores do ciclo diesel é bastante limitada, pois podem ocasionar vários problemas, relativos à combustão incompleta, formação de depósitos de goma nos injetores e nos cilindros e dificuldades de ignição (Meher *et al.*, 2006, Reda *et al.*, 2007).

Diferentes processos são propostos para a redução da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras animais, tais como: micro-emulsão, craqueamento térmico e reação de transesterificação. Entre estes, a transesterificação é processo mais convencional para a obtenção do biodiesel, combustível cujas propriedades físico-químicas são similares às do óleo diesel (Ma & Hanna, 1999). A transesterificação consiste na reação dos triacilglicerídeos em meio básico (NaOH ou KOH) com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar mono-ésteres alquílicos e glicerol como co-produto (Meher *et al.*, 2006). Todavia, a transesterificação exige que os óleos vegetais estejam isentos de umidade e de ácidos graxos livres (não podendo exceder 1% FFA¹), pois em condições alcalinas os ácidos graxos reagem com o catalisador produzindo sabão e água, as quais criam dificuldade na separação e purificação do biodiesel (Freedman *et al.*, 1984). Dessa forma, devido à necessidade da elevada pureza dos óleos vegetais e gorduras animais (baixa umidade e baixo teor de ácidos graxos) o biodiesel torna-se menos competitivo economicamente em

¹ FFA (Free Fatty Acids).

comparação ao diesel de origem fóssil, uma vez que o custo associado aos óleos vegetais e gorduras animais corresponde a cerca de 80% do custo total de produção (Rodrigues, 2006).

Considerando esses aspectos, o desenvolvimento de um processo que viabilize a utilização de matérias-primas de elevada acidez (por exemplo, óleos residuais de baixo preço) é essencial para tornar o biodiesel viável economicamente, uma vez que os óleos residuais de frituras revelam um potencial de oferta no País, superior a 30 mil toneladas por ano (Holanda, 2004). O processo para obtenção de ésteres alquílicos, utilizando matérias-primas com elevada acidez livre é a esterificação, que consiste em uma reação reversível entre um álcool e um ácido graxo catalisada por ácidos fortes (Solomons & Fryhle, 2002). A obtenção de biodiesel por esterificação possui diversas vantagens, tais como a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado e a redução dos custos com as etapas de purificação, uma vez que a água é o co-produto formado no processo.

No entanto, a produção de biodiesel por esterificação exige elevadas concentrações de álcool no meio reacional para se atingir altas conversões. A presença de elevadas concentrações de álcool faz-se necessário devido à formação de água ao longo do processo, que promove a desativação do catalisador e desloca o equilíbrio para a reação de hidrólise (Liu *et al.*, 2006). Contudo, a conversão da reação também pode ser favorecida pela retirada da água (co-produto da reação) assim que é formada ao longo do processo (Solomons & Fryhle, 2002).

Nesse sentido, pode ser avaliado o estudo da aplicação de técnicas de adsorção para a remoção da água durante a reação. A adsorção destaca-se como um método alternativo de separação, um fenômeno de superfície, caracterizada pela fixação espontânea de moléculas de um fluido (sorbato) em uma superfície sólida (adsorvente), devido a um não balanceamento de forças na superfície do sólido (Ruthven, 1984). Se bem sucedida, a remoção de água por adsorção pode minimizar os custos para obtenção de biodiesel, uma vez que poderiam ser utilizadas matérias-primas de baixo valor agregado e menores concentrações de álcool.

Desta forma, este trabalho se justifica e se destaca pelo desenvolvimento de uma nova tecnologia de obtenção de biodiesel, uma vez que foi projetado e construindo um aparato experimental que possibilitasse a remoção da água simultânea à reação de esterificação. Estudos dessa natureza permitem analisar os custos da inserção de novas matérias-primas e

insumos na cadeia produtiva do biodiesel, a agregação de valor a produtos que seriam descartados, além de contribuir com o uso mais racional dos recursos disponíveis.

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo geral estudar o efeito da remoção da água da mistura reacional assim que é formada na reação de esterificação para a redução de excesso estequiométrico de álcool utilizado no processo. Diante das questões expostas foram abordados os seguintes aspectos específicos:

- Caracterizar o adsorvente em sua forma peletizada comercial;
- Dimensionar e construir o aparato experimental constituído por uma coluna adsortiva, utilizando-se partículas esféricas de zeólita 3A, como adsorvente para remoção da água ao longo da reação da esterificação via catálise homogênea;
- Caracterizar o leito adsorvente, através da determinação da sua porosidade e densidade de empacotamento;
- Caracterizar o ácido oléico utilizado nas reações de esterificação sem e com a adsorção da água formada no processo;
- Estudar a influência da adsorção de água simultânea a reação;
- Estudar a influência das diversas variáveis de processo (temperatura, concentração de catalisador e razão molar entre os reagentes), na conversão da reação de esterificação com e sem a adsorção da água simultânea a reação;
- Realizar os estudos cinéticos da reação de esterificação sem e com adsorção de água ao longo do processo;
- Modelar os dados cinéticos obtidos para determinação dos parâmetros cinéticos da reação sem e com a adsorção da água formada no processo;
- Caracterizar o biodiesel obtido por esterificação aplicando-se técnicas de adsorção para remoção da água formada no processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado enfoque aos principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se pela definição de biodiesel, seus aspectos históricos, econômicos e ambientais. Em seqüência, apresentam-se as principais rotas de obtenção de biodiesel, em especial o processo de esterificação. E finalmente, o uso de Zeólitas, como adsorvente para adsorção de água e sua aplicação como solução tecnológica para o aperfeiçoamento do processo de obtenção de biodiesel.

2.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível renovável e biodegradável, sucedâneo do óleo diesel de petróleo, constituído por uma mistura de mono-alquil ésteres de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido convencionalmente pelo processo de transesterificação, no qual os triacilglicerídeos em meio básico são convertidos a ésteres de cadeias mais curta (Ma e Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006). Pelas suas características físico-químicas, o biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel de origem fóssil, sem haver a necessidade de nenhuma modificação nos motores por compressão. Contudo, é importante salientar que para isso o biodiesel deve apresentar um excelente padrão de qualidade (Holanda, 2004).

Entre os vários tipos de óleos vegetais utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, podemos citar a soja, o amendoim, o girassol e a mamona. Dentre estas, a soja dispõe de uma oferta muito grande, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (Ferrari, 2005). Contudo, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, apresentam-se como matérias-primas de grande interesse devido ao elevado potencial de oferta e baixo preço (Holanda, 2004). Essas matérias-primas por possuírem ácidos graxos livres na sua composição, não podem ser processadas por transesterificação, mas sim pela reação de esterificação que é catalisada por

ácidos inorgânicos fortes (Canakci e Gerpen, 2001). As origens e processos de obtenção de matéria-prima para a produção de biodiesel podem ser classificados em quatro categorias, de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Classificação de matérias-primas.

CATEGORIAS	OBTENÇÃO
Gorduras de animais	Extração com água e vapor
Óleos vegetais	Extração mecânica, solvente e mista
Óleos residuais de frituras	Acumulações e coletas
Matérias graxas de esgotos	Processos em fase de P&D

Fonte: Reda *et al.*, 2007.

As propriedades do biodiesel e do diesel do petróleo são bastante similares o que confere viabilidade técnica para o seu uso. As principais características do biodiesel são: (i) é praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos; (ii) possui o número de cetano maior, o que confere maior eficiência na combustão; (iii) maior ponto de fulgor que o diesel convencional, proporcionando maior segurança no seu transporte. Todavia, o tipo de óleo vegetal e gordura animal influencia nas propriedades físico-químicas do biocombustível obtido. (Meher *et al.*, 2006).

A utilização do biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo, devido principalmente a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental. No entanto a produção de biodiesel requer apoio governamental no sentido de regulamentar e incentivar seu crescimento industrial. No Brasil o programa de incentivo a produção do biodiesel instituiu em 2008 a adição de 2% de biodiesel ao diesel comum (Pitondo, 2007). Na Europa a produção de biodiesel já atinge cerca de 20-25 milhões de galões/ano, podendo atingir até 500 milhões a 1 bilhão de galões/ano, sendo atualmente a Alemanha o maior produtor e consumidor europeu (Gerpen, 2005).

2.1.1 Aspectos Ambientais

As mudanças climáticas são, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Quase 30% das emissões de dióxido de carbono, um dos principais gases responsável pelo efeito estufa, é emitido pelo setor de transportes (Holanda, 2004). Sabe-se ainda que o óleo diesel de origem fóssil possui quantidades significativas de enxofre sob a forma de mercaptanas, substâncias extremamente nocivas ao meio ambiente e ao homem (Parente, 2006). Em resposta a esses problemas ambientais, diversos países de economia de mercado assinaram em 1997 o protocolo de Kyoto, que estabeleceu uma redução de 5,5 bilhões de toneladas nas emissões de CO₂ até 2012 (Wilson, 2006).

Considerando esses aspectos, o biodiesel apresenta-se como excelente opção para minimizar os impactos gerados pelo uso de combustível em motores de ignição, uma vez que reduz os teores de SO_x, particulados e hidrocarbonetos e contribui positivamente para evitar o efeito estufa, pois o CO₂ emitido na queima do biodiesel é absorvido na etapa agrícola de seu ciclo produtivo (Campos *et al.*, 2006). A Tabela 2.2 apresenta as reduções de emissões geradas pelo biodiesel puro (B 100), comparadas às do diesel de petróleo.

Tabela 2.2 Redução das emissões na combustão do Biodiesel.

Tipo de Emissão	B 100
Emissão de Hidrocarbonetos	- 37 %
CO ₂	- 78,45 %
Material Particulado	- 32 %
SO _x	- 99,99 %

Fonte: Campos *et al.*, 2006.

Estudos realizados por Monyem e Gerpen (2001) mostraram que a emissão de NO_x para o Biodiesel puro (B100) foi 13% maior quando comparado ao diesel de petróleo, contudo, não ocorreram aumentos significativos na emissão de NO_x ao se utilizar blends até a proporção de 20% de biodiesel em diesel (B20). Portanto, em termos ambientais a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adição de 2 % ao diesel de petróleo, resultará em uma significativa redução dos gases poluentes e conseqüentemente melhor qualidade do ar, especialmente nos grandes centros urbanos (Vieira, 2006).

2.1.2 Aspectos Econômicos

A comercialização do biodiesel apresenta alguns obstáculos, o que o torna menos viável economicamente quando comparado com o diesel de petróleo (Ferrari, 2005). Vários são os fatores que influenciam o custo de produção do biodiesel, sendo os principais: (i) a rota tecnológica de produção; (ii) o tipo de matéria-prima (óleos vegetais e gorduras animais); (iii) tipo de álcool transesterificante; entre outros. No entanto, o preço associado aos óleos vegetais corresponde aproximadamente a 80% do custo total de produção, tornando-o menos competitivo economicamente (Rodrigues, 2006).

Considerando esses aspectos Canakci e Gerpen em 2003 estudaram avaliação econômica da produção de biodiesel de óleos residuais, constatando uma redução significativa do custo de produção, de cerca de 50% em relação ao biodiesel obtido do óleo de soja. Já Hass em 2005 estudou o custo de produção do biodiesel obtido a partir do subproduto do refino de óleos vegetais, obtendo um combustível de características semelhantes ao diesel comum, com um custo 25% menor que o biodiesel obtido de óleo de soja. A Tabela 2.3 apresenta o custo médio de produção por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 2.3 Média de custo por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Custo (US\$)
Óleo de Soja	0,47
Óleo de Mamona	0,80
Óleo de Fritura	0,25
Óleo de Babaçu	0,72
Sebo Bovino	0,33

Fonte: Macedo, 2003.

Dessa forma, as diferentes rotas tecnológicas, a destinação dos co-produtos, o reaproveitamento dos reagentes químicos e principalmente a utilização de matérias-primas de baixo preço (óleos residuais), podem contribuir para a redução do custo de produção do biodiesel.

2.2 Processos de Obtenção do Biodiesel

O constante aumento na demanda por fontes de energia e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver combustíveis de caráter renovável (Wilson, 2006). Neste contexto, os óleos vegetais e gorduras animais foram os primeiros a serem apresentados para tal finalidade, no entanto a aplicação direta dos óleos vegetais e gorduras animais promove diversos problemas nos motores do ciclo diesel, como a combustão incompleta, formação de goma, decomposição de carbono, entre outros (Meher *et al.*, 2006).

Para superar esses problemas diversos processos para modificações dos óleos vegetais e gorduras animais são apresentados na literatura. Os processos mais citados são: a pirólise ou craqueamento térmico, a micro-emulsificação e a transesterificação (Ma e Hanna, 1999). Outro processo de obtenção de biodiesel bastante estudado é a reação de esterificação que é aplicado em matérias-primas residuais que exibem elevada acidez livre, tais como óleos de frituras e efluentes graxos (Canakci e Gerpen, 2001).

2.2.1 Pirólise

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão química de substâncias pela ação da energia térmica na ausência ou na presença de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva a formação de uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e água, contudo o tamanho e o grau dos compostos orgânicos obtidos dependem da fonte de óleo vegetal decomposto (Ma e Hanna, 1999).

Lima e colaboradores (2004) estudaram a pirólise do óleo de soja obtendo um uma mistura de compostos orgânicos que após a destilação, a temperaturas acima de 200°C, apresentou características físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo. O mecanismo da decomposição térmica de uma molécula de triglicerídeo é mostrado na Figura 2.1.

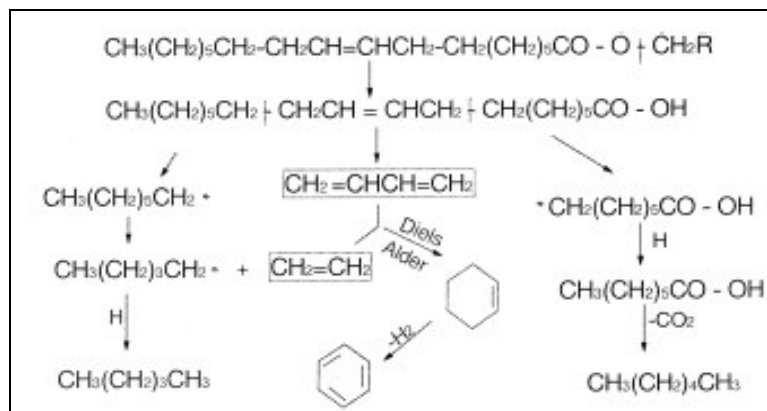


Figura 2.1 Mecanismo da decomposição térmica de um triglicerídeo (Ma e Hanna, 1999).

Embora o produto de pirólise seja quimicamente semelhante ao óleo diesel, as principais desvantagens do processo são: o custo elevado do equipamento e a remoção do oxigênio ao longo do processo que diminui as vantagens ambientais do combustível obtido (Holanda, 2004).

2.2.2 Micro-emulsificação

Outro processo aplicado para redução da viscosidade dos óleos vegetais é a microemulsificação através da utilização de solventes, tais como: metanol, etanol e o butanol. As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis (óleo e água), na presença de surfactantes. Apesar do processo de microemulsificação levar a obtenção de emulsões de boas características, verificou-se que em longo prazo provocam a deposição de carbono no motor e a combustão incompleta (Ma e Hanna, 1999).

2.2.3 Transesterificação

A rota mais convencional para transformar triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) em combustível é a transesterificação, que envolve a reação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador (básico ou enzimático), dando origem a monoésteres de ácidos graxos (Ma e Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006). Na reação de transesterificação, uma molécula de um triacilglicerídeo reage com três moléculas de um álcool (metanol ou etanol), formando três moléculas de um éster linear e uma molécula de glicerol (Gerpen, 2005). A Figura 2.2 apresenta a reação em questão.

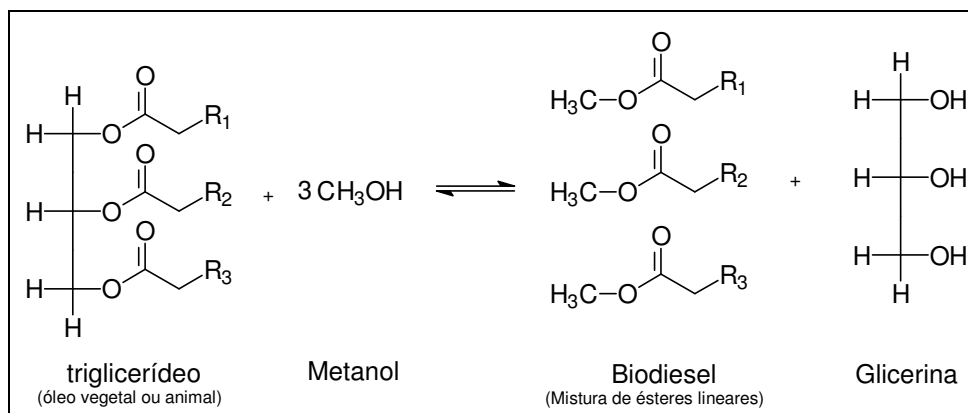


Figura 2.2 Reação geral de transesterificação (Gerpen, 2005).

Apesar da estequiometria geral da reação requerer três moles do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade da reação exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento da reação (Meher *et al.*, 2006). A taxa de reação é limitada pela intensidade da mistura dos reagentes, já que óleos e/ou gorduras não são miscíveis com a solução de metanol - hidróxido de sódio, então, a taxa de conversão aumenta à medida que o regime de mistura aumenta, principalmente, nos minutos iniciais da reação de transesterificação (Ma e Hanna, 1999).

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados, os mais tradicionais são as bases, sendo as principais o hidróxido de sódio e de potássio (Gerpen, 2005). Contudo, a catálise

básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal possui elevados teores de ácidos graxos livres, pois são formados sabões que, além de consumir parte do catalisador, acaba gerando emulsões que dificultam a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final do processo (Freedman et al., 1984). O mesmo efeito é verificado quando o óleo vegetal apresenta quantidade considerável de água, uma vez que este contaminante leva a formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes, sendo posteriormente convertidos a sabões em meio básico. Dessa forma, a maior parte do biodiesel atualmente produzido é obtida a partir de óleos vegetais comestíveis de elevado custo e qualidade, metanol e catalisador alcalino (Canakci e Gerpen, 2001). O uso preferencial do metanol como álcool transesterificante deve-se a suas propriedades físico-químicas (cadeia curta e polaridade) que o torna menos solúvel na fase éster, facilitando o processo de separação do glicerol a partir do éster (Holanda, 2004).

Como alternativa para a redução dos custos de produção, a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, tais como: os óleos residuais de frituras, gordura animal e material graxo proveniente de esgotos vêm sendo bastante incentivada (Rodrigues, 2006). Diversos são os relatos na literatura que sugerem a obtenção de biodiesel a partir desses tipos de óleos e gorduras. Em 2007, Wang *et al.* estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura aplicado-se duas etapas catalíticas, uma primeira etapa de esterificação dos ácidos graxos a ésteres (catalisada pelo sulfato férrico) e uma segunda etapa de transesterificação para a conversão dos triacilglicerídeos a ésteres (catalisada pelo KOH).

Portanto, a obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de matérias-primas residuais possui elevadas restrições técnicas devido à presença dos ácidos graxos livres, assim alternativas técnicas como a esterificação é bastante promissora para redução dos custos de produção (Canakci e Gerpen, 2001).

2.2.4 Esterificação

A reação de esterificação é um processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila (-OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila (-OR), ou seja, os ácidos

carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácidos fortes (Solomons & Fryhle, 2002). Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de grande interesse comercial principalmente nas áreas de solvente, essências, herbicida e mais recentemente na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de elevada concentração de ácidos graxos livres (Barcza, 2007).

A esterificação aplicada para produção de biodiesel trata-se de uma reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (Figura 2.3) (Solomons & Fryhle, 2002).

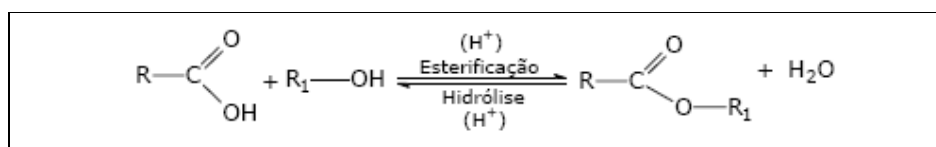


Figura 2. 3 Reação de esterificação (Solomons & Fryhle, 2002).

De uma forma geral, somente álcoois de cadeia curta, tal como metanol, são aplicados no processo de esterificação, pois apresentam maior reatividade química e menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, uma vez que grupos grandes próximos ao sítio de reação reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume ocupado pelas moléculas (Solomons & Fryhle, 2002). O catalisador mais amplamente utilizado na reação de esterificação de ácidos graxos é o ácido sulfúrico, pelo fato de ser um ácido de baixo custo, relativamente abundante, de alta reatividade e isento de água, fator essencial para evitar baixo rendimento do processo (Barcza, 2007).

Camacho *et al.* (2005) estudaram o efeito de vários tipos de catalisadores homogêneos na esterificação de ácido graxo de palma, dentre eles, o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico, verificando que o sulfúrico foi o catalisador mais eficiente no processo, pois apresentou conversões superiores, uma vez que o mesmo é anidro e o ácido fosfórico possui elevada quantidade de água na sua composição.

Os ácidos carboxílicos (matéria prima para a esterificação) são substâncias polares, que formam ligações de hidrogênio fortes uns com os outros e com a água. São as unidades fundamentais da maioria dos lipídios (óleos vegetais e gorduras animais). Contudo, eles ocorrem apenas em frações na forma livre (não esterificada), pois os lipídios são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.4) (Visentainer & Franco, 2006). A elevada presença de ácidos carboxílicos nos óleos vegetais e/ou gorduras animais indica o grau de pureza do lipídeo, ou seja, é uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima (Moretto & Fett, 1989).

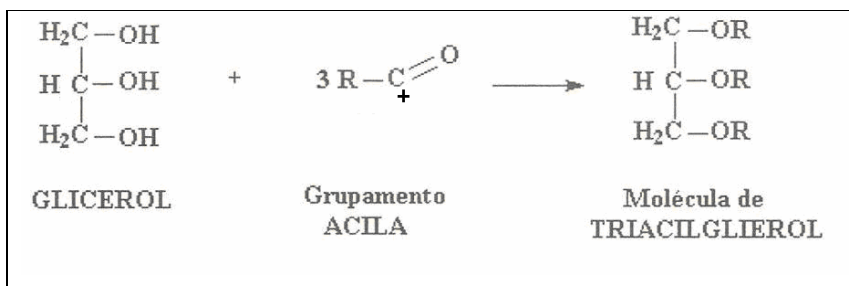


Figura 2. 4 Formação da molécula de triacilglicerídeo (Visentainer & Franco, 2006).

Os ácidos graxos ou ácidos carboxílicos que constituem os lipídeos naturais podem apresentar diferentes variações na cadeia carbônica, como grupos metila, hidroxila, epóxido, carbonila, dentre outros (Visentainer e Franco, 2006). A Tabela 2.4 mostra a composição típica de alguns óleos vegetais e gorduras animais mais comumente encontrados na literatura.

Tabela 2.4 Ácidos graxos típicos de óleos vegetais e gorduras animais.

Ácido Graxo	Composição dos ácidos graxos (%)				
	Óleo de Colza	Óleo de Girassol	Óleo de Soja	Banha de Porco	Sebo Bovino
Mirístico	-	-	-	1,7	4,8
Palmítico	3,5	6,0	10,6	17,3	28,4
Palmitoléico	-	-	-	1,9	-
Esteárico	0,9	4,2	4,8	15,6	14,8
Oléico	64,4	18,7	22,5	42,5	44,6
Linoléico	22,3	69,3	52,3	9,2	2,7
Linolênico	8,2	-	8,2	0,4	-
Outros	0,7	1,8	1,6	11,4	4,7

Fonte: Lotero *et al.* (2005).

Canakci e Gerpen em 2001 estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura coletado em restaurantes e verificaram que o óleo residual apresentava uma composição variada de ácidos graxos, no qual 40% correspondeu ao ácido oléico. Dessa forma, o ácido oléico é um dos ácidos carboxílicos que ocorre em grandes quantidades na maioria dos lipídios, portanto, em matérias-primas residuais será um dos ácidos graxos responsáveis pela acidez livre existente (Visentainer e Franco, 2006).

2.3 Mecanismo e Cinética da Reação de Esterificação

O processo global da reação de esterificação ocorre pelo mecanismo de adição-eliminação nucleofílica (Figura 2.5). A etapa inicial da reação envolve adição nucleofílica do álcool no átomo de carbono da carbonila. Este ataque inicial é promovido pela protonação da carbonila que aceita um próton do catalisador ácido (ácido sulfúrico). Após a adição do álcool ao grupo carbonila, um intermediário tetraédrico é formado, este sofre desprotonação que leva a regeneração da ligação dupla carbono-oxigênio a partir da eliminação de água, co-produto formado no processo (Solomons & Fryhle, 2002).

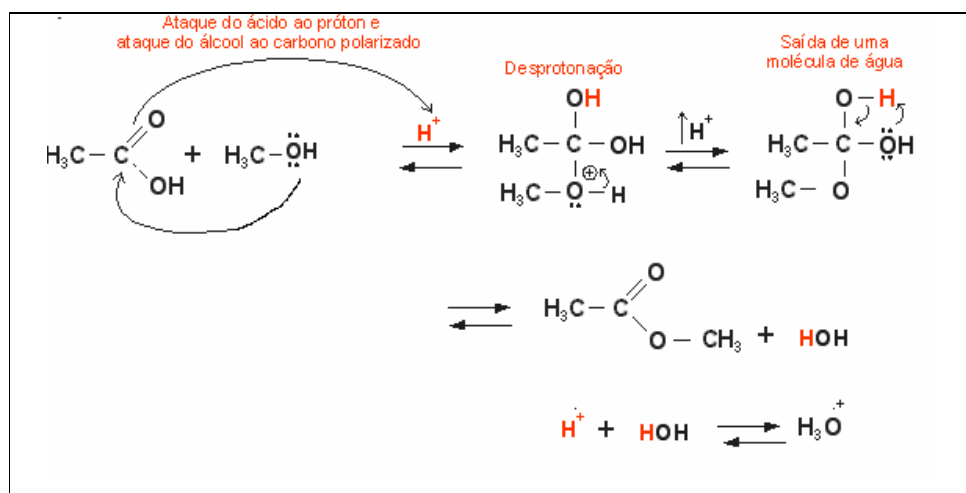


Figura 2.5 Mecanismo da reação de esterificação para síntese de ésteres metílicos (Solomons & Fryhle, 2002).

A esterificação é uma reação reversível tipicamente de segunda ordem, cuja expressão cinética ou lei de velocidade é representada pela Equação 2.1 (Unnithan *et al.*, 1987;

Ronnback *et al.*, 1997). O limite de conversão dos reagentes é determinado pelo equilíbrio químico. O valor da constante de equilíbrio químico da reação normalmente fica compreendido na faixa de 1 a 10 (Ronnback *et al.*, 1997). As reações se desenvolvem muito lentamente por isso necessitam de catalisadores para favorecer a velocidade de reação (Solomons & Fryhle, 2002).

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad 2.1$$

em que A é o ácido oléico; B é o álcool; C é o éster e D é a água.

Muitas variáveis podem afetar a velocidade da reação de esterificação de ácido graxos, tais como a temperatura, concentração de catalisador e a concentração dos reagentes (Ronnback *et al.*, 1997). A taxa de mistura é importante no processo, normalmente, é indicado que a velocidade de agitação do sistema reacional fique compreendido entre 100 a 600 rpm (Zheng *et al.*, 2006).

2.3.1 Efeito da Concentração do Catalisador

A quantidade de catalisador é fator importante no processo de esterificação, uma vez que a reação só inicia após o ácido carboxílico aceitar um próton do catalisador ácido (protonação da carbonila do ácido carboxílico). Com base nisto, Unnithan *et al.* (1987), estudaram a reação de esterificação do ácido oléico e constaram que 1% de ácido sulfúrico seria o suficiente para atingir conversões significativas.

Sendzikiene *et al.* em 2004 estudaram o efeito da quantidade de ácido sulfúrico na reação de esterificação do ácido oléico e observaram que o aumento da concentração de ácido oléico leva a necessidade de maiores quantidades de catalisador no meio reacional, contudo, ao aplicarem uma concentração superior a 1% de ácido sulfúrico em relação a massa de ácido oléico as taxas de conversão para as reações com elevada concentração de ácido oléico não sofreram mudanças significativas.

Já em 2005, Ramadhas *et al.* estudaram a produção de biodiesel a partir de um óleo vegetal não refinado com 17 % de acidez livre, verificando que, para a faixa de concentração de catalisador estudada (0,25-2% H₂SO₄), as maiores conversões são atingidas ao se aplicar uma concentração de catalisador no valor de 0,5 % de H₂SO₄ e que ao ultrapassar essa concentração de catalisador, o excesso de ácido sulfúrico no meio reacional produziu um biodiesel de cor mais escura.

2.3.2 Efeito da Relação Molar entre Reagentes

Como comentado anteriormente, a conversão dos reagentes na reação de esterificação é controlada pelo equilíbrio químico, uma vez que a reação é reversível. Dessa forma, o uso de um excesso de um dos reagentes, geralmente o álcool, é bastante empregado para deslocar o equilíbrio químico em favor da reação de esterificação (Solomons & Fryhle, 2002).

Canakci & Gerpen (2001) estudaram a produção de biodiesel a partir de óleos residuais com 33% de acidez livre. Primeiramente, eles realizaram uma etapa de esterificação dos ácidos graxos catalisada pelo H₂SO₄ a 60°C e posteriormente, uma segunda etapa de transesterificação. Observando que a razão molar entre o álcool e os ácidos graxos na etapa de esterificação, deveria assumir um valor superior a 20:1, ou seja, um excesso de 1900% de álcool no meio reacional, objetivando a redução significativa da acidez livre do óleo (< 1 % FFA), podendo então a matéria-prima residual passar pelo processo de transesterificação.

Kocsisová *et al.* (2005) observaram que para reações de esterificação de uma mistura de ácidos graxos com 100 % de acidez livre, realizadas a temperaturas acima da temperatura de ebulição do metanol a pressão ambiente, a mínima razão molar entre o álcool e os ácidos graxos para atingir altas conversões poderia variar entre 10:1 a 17:1 dependendo da temperatura aplicada.

Já em 2006 Vljakovic *et al.* estudaram a produção de biodiesel por esterificação de óleo vegetal de elevada acidez livre (17 % FFA) utilizando como catalisador o ácido sulfúrico e constaram que para atingir valores finais de acidez em torno de 2 % para um tempo de reação

de 25 e de 50 minutos, a razão molar entre o álcool e os ácidos graxos aplicada deveria ser de 18:1 e 13:1, respectivamente.

2.3.3 Efeito da Água Formada na Reação de Esterificação

A água formada no processo prejudica a velocidade da reação de esterificação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico a favor da reação inversa de hidrólise, como também promove a desativação do catalisador ácido, pois o íon H^+ na presença de água sofre solvatação formando o íon hidrônio H_3O^+ (Figura 2.5) o que torna a reação mais lenta, pois a protonação da carbonila dos ácidos graxos torna-se muito mais difícil devido à estabilidade química do íon hidrônio formado ao longo da reação (Solomons & Fryhle, 2002).

Dessa forma, Liu *et al.* (2006) estudaram o efeito da água na esterificação do ácido acético catalisada pelo o ácido sulfúrico e observaram que a constante de taxa da reação apresentava uma dependência exponencial em relação à concentração de água do meio e que a atividade catalítica do ácido sulfúrico diminui com o aumento da concentração de água devido à solvatação do mesmo.

2.3.4 Efeito da Temperatura

Além da presença de catalisador e do emprego de altas concentrações de álcool no meio reacional as reações de esterificação são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional (Barcza, 2007). Em 1997, Ronnback *et al.* estudaram o desenvolvimento da taxa de reação de esterificação de ácido graxos, verificando que o uso de elevadas temperaturas proporcionou a obtenção de maiores conversões, contudo, o mesmo constatou que a reação de esterificação tratava-se de uma reação reversível do tipo exotérmica, uma vez que foram obtidos valores negativos de entalpia de reação.

2.4 Zeólitas

Como citado por Ruthven (1984), as zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos, cuja estrutura consiste na união de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los. As zeólitas possuem uma grande área superficial interna disponível para a adsorção (canais ou poros), que ocupam quase o volume total do sólido, pois a área superficial externa contribui apenas como uma pequena parcela da área total deste tipo de material.

Como a estrutura dos poros é definida pela rede cristalina, não existe nenhuma distribuição de poros ao longo do mesmo, tal característica a distingue dos demais adsorventes. Esta propriedade confere uma excelente seletividade de forma, ou seja, as moléculas são adsorvidas seletivamente pelo efeito de peneira molecular. Termo aplicado para definir os materiais sólidos porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em escala molecular (Brito, 1985).

Portanto, as zeólitas possuem alta capacidade e seletividade devido a dois fatores principais: separação de moléculas baseada no seu tamanho (configuração) e o efeito de afinidade química, fatores estes não encontrados em outros adsorventes.

2.4.1 Zeólitas 3 A

A presença do AlO_4 na composição do material produz um excesso de cargas negativas, para estabilizar a estrutura eletronicamente a zeólitas são constituídas por cátions. O cátion presente na zeólita 3 A é o potássio. Dessa forma a zeólita do tipo 3 A é sintetizada rica em potássio com uma razão Si/Al bastante variada, na qual é constituída por 8 átomos de Si ou Al com diâmetro médio igual a 0,30 nm (Guisnet & Ribeiro, 2004).

Estes cátions são completamente instáveis e podem sofrer mudanças de vários graus, de forma que a estrutura perca sua propriedade de agir como peneira molecular. Geralmente, este tipo de mudança é promovido por trocas catiônicas com o meio fluido e pelo processo de desidratação no qual o material é submetido antes de sua aplicação (Carmo, 1999).

As peneiras do tipo 3 A são classificadas como ricas em alumínio o que as tornam adsorventes com alta afinidade pela água e, portanto, podem ser utilizadas para remoção da água de gases, a misturas líquidas, além de ser utilizada para processo de desidratação de fluidos. O efeito de peneira molecular da zeólita 3 A é adicional devido as dimensões reduzidas do poro que permite a adsorção de água e exclui a maioria das outras moléculas (Ruthven, 1984).

2.4.2 Adsorção sobre Zeólitas 3 A

Adsorção é o fenômeno de fixação espontânea de moléculas de um fluido sobre uma superfície, geralmente um sólido. Este fenômeno caracteriza-se pela existência de uma fase sólida, denominada adsorvente e uma fase fluida, denominada adsorvivo.

O adsorvente deve ter grande superfície interna e cavidades (poros) de fácil acesso, sendo este o caso das zeólitas as quais tem uma grande superfície interna constituída pelos seus canais e poros (Brito, 1985). O advento dos zeólitos sintéticos e a descoberta de grandes bacias sedimentares vieram permitir a aplicação dos zeólitos em vários processos industriais, os primeiros zeólitos sintéticos (A, X e Y), inicialmente foram utilizados na secagem de gases refrigerantes e de gás natural (Guisnet & Ribeiro, 2004).

A pesquisa da adsorção de água sobre zeólitos do tipo 3 A gerou diversos trabalhos científicos, principalmente a respeito da adsorção de água para a desidratação de líquidos polares, tal como o etanol (Carmo, 1999). Um trabalho de destaque foi a pesquisa realizada por Teo & Ruthven em 1986 que estudaram a aplicação da zeólita 3 A como adsorvente para a remoção da água do etanol, obtendo elevadas taxas de captação de água para os experimentos realizados à temperatura ambiente.

Com base na clássica fundamentação prática e teórica da aplicação das zeólitas 3 A para adsorção de água, escolheu-se este material como adsorvente para o estudo da otimização da reação de esterificação via catalise ácida, tendo como objetivo a remoção da água formada no processo.

A aplicação de zeólitas 3 A na remoção da água formada em reações de ésteres é reportada apenas em sistemas catalisados por enzimas. Siqueira em 2007 estudou a influência da utilização da zeólita 3 A na síntese de ésteres de vitamina A biocatalisada pela Novozyme 435, verificando que a aplicação da peneira molecular para remoção da água do meio é importante, pois diminuiu o efeito negativo da água formada na reação que favorece a reação inversa de hidrólise, contudo, a quantidade aplicada na reação teve que ser otimizada para evitar prejuízos a atividade da enzima, de forma a se obter máximas conversões.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais de que se fez uso no presente trabalho; assim como serão descritos os métodos utilizados para a caracterização do adsorvente e os métodos analíticos utilizados para acompanhamento da reação de esterificação, caracterização do ácido oléico e do biodiesel obtido. Descrever-se-á também o dispositivo experimental concebido para realização dos estudos cinéticos da reação de esterificação. E finalmente será apresentada a rotina experimental na execução dos ensaios cinéticos das reações de esterificação. Todos os reagentes químicos empregados foram adquiridos da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil).

3.1 Zeólita 3A

O adsorvente utilizado foi uma peneira molecular zeolítica do tipo 3A (Cod-Sylobead MS 562ET) em sua forma peletizada (esferas) gentilmente fornecida pela GRACE Davison (São - Paulo, Brasil). A caracterização física do adsorvente englobou a determinação do diâmetro médio das partículas, massa média, densidade aparente, densidade real e a porosidade. Análise química do adsorvente foi realizada por difração de Raios-X que permitiu a confirmação da estrutura cristalina da amostra de zeólita do tipo 3A. Estas informações foram importantes para uma melhor compreensão a respeito do material adsorvente e como essas características afetaram o processo de remoção da água formada na reação de esterificação.

3.1.1 Caracterização Física

Granulometria

A determinação do diâmetro médio das partículas adsorventes (d_p) foi obtida através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas do sistema Tyler/Mesh. O peneiramento consistiu na passagem de certa quantidade de amostra de adsorvente (2,29 kg)

por um conjunto de peneiras de abertura de malha progressivamente menor. O tamanho da partícula ficou compreendido entre a medida da malha que a reteve e a da imediatamente anterior. A média aritmética das aberturas destas malhas serviu para caracterizar o tamanho da partícula. A faixa de abertura de malha utilizada ficou compreendida entre as peneiras de número 4 a 8 Mesh (abertura da malha de 2,36 a 4,76 mm), a escolha de uma faixa granulométrica estreita teve como objetivo facilitar o preenchimento da coluna adsorvedora e proporcionar maior uniformidade na configuração do leito.

Determinação da massa média das partículas

A massa média de uma única partícula (M_p) foi determinada por meio de uma balança semi-analítica B-360 / MICRONAL (São – Paulo, Brasil). A contagem consistiu na coleta aleatória de um número conhecido de partículas devidamente ativadas. Para garantir a completa ausência de água no adsorvente à ativação foi realizada em mufla Edgon 1P, onde as partículas foram aquecidas por um período de 24 horas à temperatura de 300°C. Essa temperatura foi atingida aplicando-se uma rampa de 1°C por minuto. O número de partículas utilizadas nas quatro operações de pesagem realizada para cada faixa granulométrica (4 a 8 Mesh), variou de 20 a 45 partículas, ou seja, na primeira operação pesaram-se 20 partículas, na segunda 25, na terceira 35 e na última 45 partículas. Os valores de massa média obtidos para cada amostra foram calculados a partir da média aritmética dos valores de massa média das partículas obtidas em cada operação de pesagem realizada.

Cálculo da densidade aparente

A densidade aparente do adsorvente foi calculada através da Equação 3.1

$$\rho_p = \frac{6 \times M_p}{\pi \times d_p^3} \quad (3.1)$$

em que, ρ_p é a densidade aparente (g/cm^3); M_p é massa média da partícula (g) e d_p é diâmetro médio da partícula (cm). A densidade aparente foi calculada para cada amostra classificada granulometricamente.

Cálculo da densidade real

A densidade real do adsorvente foi determinada pelo método de picnometria com água a temperatura ambiente, pois o processo de adsorção é exotérmico (a quantidade de água adsorvida reduz com o aumento da temperatura do sistema). Optou-se pela água por saber que, para zeólitas do tipo 3A, as moléculas de água penetram em todos os poros (macro, meso e microporos) do adsorvente. O método consistiu no preenchimento completo de um picnômetro, devidamente calibrado com água, determinando-se por diferença de pesagem a massa inicial de líquido acrescentado (M_i^0). Posteriormente, esvaziou-se o picnômetro e introduz-se uma quantidade conhecida de adsorvente ativado (M_s). Em seguida, acrescentou-se água até preenchê-lo completamente. Observou-se a variação do menisco formado no picnômetro, até que não houvesse variação no nível de líquido (aproximadamente 7 dias). Após este período completou-se o picnômetro com água determinando-se a massa final de líquido (M_i^f) presente no picnômetro. A densidade real, então, foi calculada pela Equação 3.2.

$$\rho_s = \frac{\rho_a M_s}{M_i^0 - M_i^f} \quad (3.2)$$

em que ρ_a é a densidade água nas condições do experimento, temperatura ambiente (g/cm^3) e ρ_s é densidade real em g/cm^3 .

Cálculo da porosidade das partículas

Determinada a densidade aparente e real, calculou-se a porosidade das partículas (fração de total de vazios) para cada faixa granulométrica. A porosidade é definida como a razão entre o volume específico de vazios da partícula e o volume específico total, que representa a relação entre a densidade real e aparente definida na Equação 3.3.

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_s} \quad (3.3)$$

em que ε_p é a porosidade das partículas.

3.1.2 Análise Química

A análise química do adsorvente foi realizada por Difração de Raios-X (XRD). A técnica de difração se baseia em incidir uma radiação-X sobre a amostra e analisar a difração de raios-X que é produzida quando o espaçamento entre as camadas dos átomos for da mesma magnitude que o comprimento de onda da radiação empregada. A identificação das espécies a partir do difratograma se baseia na posição das linhas de difração e suas intensidades. Outra informação experimental que pode ser obtida a partir dos de XRD envolve a estrutura cristalina característica do adsorvente em questão. A determinação do espectro de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro de raios-X Rigaku (DMAXB) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

3.1.3 Tratamento Térmico do Adsorvente

Antes de qualquer corrida experimental com o objetivo de adsorver a água formada na reação de esterificação, foi necessário ativar o adsorvente, ou seja, dessorver, por meio de um agente externo, qualquer espécie adsorvida na zeólita. A ativação do material zeolítico foi feita colocando-se as partículas em mufla Edgcon 1P com temperatura programável (300°C

por 24 horas). Este procedimento foi sugerido por Teo e Ruthven, 1986, e não causa danos à estrutura cristalina da zeólita permitindo uma total dessorção de água, eventualmente presente em seus poros.

3.2 Métodos Analíticos para Caracterização de Ácidos Graxos Livres e Biodiesel

Para o acompanhamento do progresso da reação de esterificação e a caracterização do ácido oléico e do biodiesel obtido ao longo do trabalho foram empregados vários métodos analíticos. Os principais métodos utilizados estão descritos na metodologia oficial da American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) e na metodologia oficial da American Society for Testing and Materials (ASTM).

O biodiesel (B100) foi caracterizado conforme metodologias descritas a seguir, as características físico-químicas determinadas foram: o índice de acidez, a densidade, a viscosidade, a umidade, o índice de iodo e o teor de éster. Os combustíveis caracterizados foram os obtidos na melhor condição experimental aplicando-se técnicas de adsorção para a remoção da água formada. A caracterização foi realizada antes e depois da purificação do biodiesel. A purificação foi realizada aplicando-se uma lavagem com água destilada (20% de água em relação à massa da fase éster) e posteriormente evaporando a água residual a temperatura de 100°C por 30 minutos. Os resultados obtidos das características do biodiesel foram confrontados com a resolução 07 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Anexo A).

3.2.1 Índice de Acidez e a Porcentagem de Ácidos Graxos Livres

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar a acidez livre de um grama de amostra. A porcentagem de ácidos graxos livres é um método para determinação de ácidos graxos existentes em uma amostra. As metodologias para determinação do índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres são sugeridas pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) métodos oficiais Cd 3d-63 e Ca

5a-40, respectivamente. No presente trabalho foram utilizadas as respectivas normas com as modificações, descritas por Moreto e Fett (1998). O método para determinação do índice de acidez livre e a porcentagem de ácidos graxos consta das seguintes etapas:

1- Inicialmente, o solvente é neutralizado (etanol absoluto comercial) titulando-o com solução de NaOH de normalidade de 0,1 N usando 3 gotas de fenolftaleína como indicador.

2- Em frascos Erlenmeyer de 250 mL, pesou-se aproximadamente 2 g da amostra;

3- Adicionou-se a esta amostra 25 mL de álcool etílico comercial neutralizado e cerca de três gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1% em álcool etílico;

4- Titulou-se a amostra com solução de NaOH de normalidade conhecida até o surgimento de uma coloração levemente rosa que deve persistir por pelo menos 15 segundos. Para o acompanhamento das cinéticas das reações de esterificação do ácido oléico, utilizou-se uma solução de NaOH de normalidade 0,25 N, devida a eleva acidez da amostra reacional. Para amostras de ésteres metílicos de baixa acidez, utilizou-se solução de NaOH de normalidade 0,1 N.

O índice de acidez foi determinado de acordo com a Equação 3.4 e os valores de porcentagem de ácidos graxos são calculados conforme as Equações 3.5 e 3.6, observa-se que as equações são válidas para o ácido oléico e palmítico, respectivamente.

$$IA = \frac{V \times F \times N \times 56,11}{M} \quad (3.4)$$

$$A.G(\%) = \frac{V \times F \times N \times 28,2}{M} \quad (3.5)$$

$$A.G(\%) = \frac{V \times F \times N \times 25,6}{M} \quad (3.6)$$

em que IA é o índice de acidez (mgKOH/g); AG é a porcentagem de ácidos graxos livres (%); V é o volume gasto de solução de NaOH na titulação da amostra (mL), F é o fator de correção da solução de NaOH; N é a normalidade da solução de NaOH (mol/L) e M a

massa da amostra (g). O valor do fator de correção da solução de NaOH variou de acordo com a solução utilizada, contudo, esse valor sempre ficou próximo de 1.

3.2.2 Caracterização do Ácido Oléico e dos Mono-ésteres por Cromatografia Gasosa (CG)

Para caracterizar o ácido oléico comercializado pela VETEC e os ésteres metílicos obtidos pela esterificação do ácido oléico foi realizada a análise química por cromatografia gasosa (CG). A técnica de cromatografia gasosa baseia-se na separação de compostos pela diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). O perfil cromatográfico do ácido oléico foi obtido no cromatógrafo a gás Varian Termo dsq-II acoplado a um espectrômetro de massa SATURN 2000 MS/MS (Laboratório de Química do CEFET-CE). As dimensões da coluna capilar RTX-5MS 15M foram: 15 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme líquido. As condições de operação do cromatógrafo para a caracterização do ácido oléico estão apresentadas na Tabela 3.1.

Já para a obtenção dos perfis cromatográficos dos ésteres metílicos foi utilizado um cromatógrafo do tipo SHIMADZU QP5050 (Laboratório de CG do Departamento de Química da UFC), também acoplado a um espectrômetro de massa. As dimensões da coluna capilar OV-5 foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme líquido. A Tabela 3.2 apresenta as condições de operação do cromatógrafo para a caracterização dos ésteres metílicos. A identificação dos principais picos das amostras (ácido oléico e ésteres) foi feita com base no banco de dados da biblioteca do equipamento (WILEY229. LIB). O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionado as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a Equação 3.7.

$$X \% = \frac{\text{ÁreaPico}_{\text{Substância}}}{\text{ÁreaTotal}} \quad (3.7)$$

Tabela 3.1 Condições de Operação do Cromatógrafo para identificação do ácido oléico.

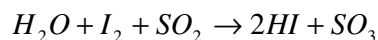
Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	120°C
Temperatura Final do Forno	210°C
Temperatura do Injetor	255°C
Fluxo de Split	50 mL/min
Tempo de Splitless	1 min
Gás Hélio	1 mL/min
Linha de Transferência	200°C

Tabela 3.2 Condições de Operação do Cromatógrafo para identificação dos ésteres metílicos.

Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	180°C
Temperatura Final do Forno	300°C
Temperatura do Injetor	280°C
Fluxo de Split	51 mL/min
Tempo de Splitless	8 min
Gás Hélio	1 mL/min
Linha de Transferência	200°C

3.2.3 Teor de Água Utilizando o Método Karl-Fischer

O método de Karl-Fischer detecta a presença de água a partir da reação química da água com o iodo, na presença de dióxido de enxofre, metanol e piridina, segundo a reação.



O equipamento utilizado para efetuar a determinação do teor de água das amostras de ésteres metílicos e de ácido oléico foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrimo, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão na ordem de $\pm 0,03\%$. O ensaio foi realizado conforme a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) método ASTM D-1744. O procedimento utilizado segue as seguintes etapas:

- 1- Calibrou-se a solução Karl-Fischer com água destilada para determinação do fator da solução;
- 2- Adicionou-se a amostra no vaso de titulação ($\approx 1\text{g}$);
- 3- Após o período de tempo determinado pelo método escolhido no aparelho, o valor do teor de umidade e a curva de titulação são fornecidos pelo equipamento que são enviados e tratados automaticamente pelo software Vesuv datalogger 1999 que fornece o teor de água da amostra em %.

3.2.4 Densidade e Viscosidade

A densidade relativa (20°C) e a viscosidade cinemática (40°C) das amostras foram determinadas segundo as normas ASTM D-4052 e ASTM D-445, respectivamente. Utilizou-se o equipamento digital de marca Anton Paar (Áustria) modelo SVM 3000-Stabinger que analisa tanto a densidade relativa quanto a viscosidade cinemática da amostra. Após calibração do equipamento com água destilada, injetaram-se 2 mL da amostra na célula do equipamento, e a leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento. As temperaturas aplicadas para a determinação da densidade relativa e viscosidade cinemática (20 e 40°C, respectivamente) estão em conformidade com a norma da ANP para biocombustíveis.

3.2.5 Índice de Iodo

O índice de iodo indica o grau e quantidade de insaturação em condições específicas de ensaio. O índice de iodo é o número de gramas de iodo absorvido por 100g de amostra. Os resultados obtidos por este método dependem de fatores tais como: o tempo de contato, a natureza e o excesso de iodo existente na solução utilizada na determinação do índice de iodo da amostra. Foi utilizado o método Cd 1-25 sugerido pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.). Este método é denominado de Wijs e o procedimento utilizado segue as seguintes etapas:

- 1- Em frascos Erlenmeyer de 250 mL, pesou-se aproximadamente 0,05 g da amostra;
- 2- Adicionou-se à amostra 15 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijs², deixando a amostra reagir com excesso de halogênio ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 1 hora;
- 3- Após a reação adicionou-se 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada;
- 4- Titulou-se a amostra com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até uma fraca coloração amarela.
- 5- Adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido e prossegue-se a titulação com tiosulfato de sódio até desaparecer a cor azul.

O índice de iodo é calculado aplicando-se a Equação 3.8.

$$II = \frac{(V_T - V_B) \times 1,27 \times F}{M_{Amostra}} \quad (3.8)$$

em que V_T é volume gasto na titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N (mL); V_B é volume gasto na titulação do branco (mL); F é o fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ($F = 1,0344$) e $M_{Amostra}$ é massa da amostra (g).

3.3 Aparato Experimental

Um aparato experimental foi dimensionado e construído para a realização dos estudos cinéticos da reação de esterificação com remoção de água do meio reacional. O adsorvente aplicado para adsorção da água formada na reação de esterificação foi a zeólita do tipo 3 A. Como as zeólitas são formadas por uma rede cristalina de AlO_4 e SiO_4 , “compensada” eletronicamente por cátions de potássio (K^+), mudanças significativas na estrutura do material

² Solução de Wijs é uma solução comercial de iodo em ácido acético glacial e tetracloreto de carbono.

podem ocorrer quando o mesmo é submetido a condições críticas de aplicação (elevadas temperaturas e pH do fluido muito ácido ou muito básico).

Dessa forma, o aparato experimental desenvolvido para remoção da água formada no processo de esterificação foi concebido de forma que o adsorvente (zeólita 3 A) não entrasse em contato com o meio reacional de elevada acidez orgânica (ácidos graxos) e inorgânica (ácido sulfúrico/ H^+), pois o contato do adsorvente com espécies do tipo H^+ leva a trocas catiônicas que promove um colapso na estrutura cristalina do material adsorvente e, conseqüentemente, reduz a sua capacidade de adsorção (desativação do adsorvente).

Portanto, a partir desse pré-requisito, o aparato experimental adequado para os estudos foi construído, sendo composto por uma célula cinética de reação, uma coluna adsortiva recheada com o adsorvente acoplada à célula cinética e por um condensador associado à coluna adsortiva para promover a condensação da mistura água/metanol. A coluna de condensação foi associada ao aparato, pois os ensaios foram conduzidos acima da temperatura de evaporação do metanol.

A coluna de adsorção associada à célula cinética e ao condensador, respectivamente, é composta por um corpo central e um corpo secundário. O corpo central é o leito adsorvedor propriamente dito, o qual é preenchido com o adsorvente (zeólita 3 A). O corpo secundário é a saída pela qual a mistura evaporada de água/metanol, proveniente da célula cinética, atinge o condensador, sofre condensação e retorna ao meio reacional, passando pelo leito adsorvedor (corpo central da coluna de adsorção), onde a água que é formada na reação de esterificação fica retida nos poros do adsorvente e o metanol volta desidratado ao meio reacional para promover a conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos.

A Figura 3.1 apresenta esquematicamente o dispositivo construído, que é detalhado a seguir:

(A) - Balão de reação de três bocas verticais em vidro de volume de 1000 mL;

(B) - Manta aquecedora 321A25 (QUIMIS/Brasil) de 220 V para aquecer a mistura reacional;

(C) - Termopar digital UW 2000 (COEL/Brasil) de 200 V acoplada a célula cinética para medir a temperatura do meio reacional;

(D) - Agitador modelo 5P138 (ELTRON/Brasil) de 220 V para acionar a haste de agitação;

(E) - Haste de agitação em vidro de altura 30 cm e diâmetro de 1,5 cm para manter o meio reacional homogêneo de forma a facilitar a transferência de massa dos reagentes favorecendo a formação dos ésteres metílicos;

(F) - Coluna de adsorção construída em vidro, de geometria cilíndrica, para adsorção da água enquanto é formada na reação de esterificação, constituída de um corpo central de altura (H_{CS}) igual a 21 cm e diâmetro interno (ϕ_{CS}) igual a 2,5 cm e corpo secundário de altura 21 cm e diâmetro interno de 1 cm

(G) - Condensador de bolas em vidro de altura 40 cm e diâmetro 5 cm que está acoplado a coluna de adsorção para condensação da mistura água/metanol.

A Figura 3.2 apresenta em detalhes a coluna adsorvedora, onde pode-se visualizar o corpo central preenchido com o adsorvente (F_1) e o corpo secundário (F_2).

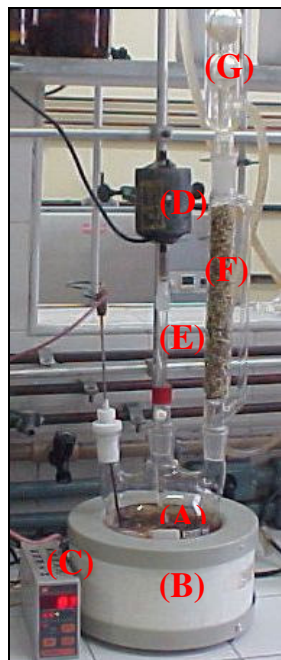


Figura 3.1 Aparato Experimental: (A - Balão de reação; B - Manta aquecedora; C - Termopar; D - Agitador; E - Haste de agitação; F - Coluna de adsorção; G - Condensador).

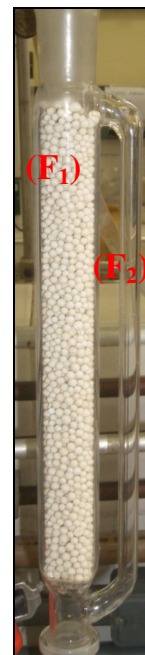


Figura 3.2 Coluna Adsorvedora: (F₁ - Corpo central e F₂ - Corpo secundário).

As dimensões do corpo central, que constitui a coluna de adsorção, foi determinada através de um cálculo proporcional a capacidade de adsorção da zeólita, uma vez que as zeólitas do tipo A exibem uma grande afinidade pela água bem como uma capacidade de adsorção alta (em torno de 20% em relação ao seu peso). Portanto, calculou-se a partir dessa relação à quantidade em gramas de zeólita necessária para adsorver toda a água formada durante a reação de esterificação de 200 g de ácido oléico puro ($N_{AO}^3 = 0,708$ mol), supondo uma conversão de 100% dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos. A quantidade de água formada na reação foi determinada a partir de um cálculo estequiométrico da reação nessas condições. No Anexo B encontra-se o cálculo detalhado para determinação das dimensões do leito adsorvedor.

³ N_{AO} é número de moles iniciais de ácido oléico.

3.4 Caracterização do Leito Adsorvedor do Aparato Experimental

Cálculo da porosidade do leito

Como descrito no item 3.3 utilizou-se um leito construído em vidro, de geometria cilíndrica, com altura H_{CS} igual a 21 cm e diâmetro interno ϕ_{CS} igual a 2,5 cm, sendo possível, calcular o volume do leito através da Equação 3.9.

$$V_{CS} = \frac{\pi \phi_{CS}^2 H_{CS}}{4} \quad (3.9)$$

Dessa forma, o valor do volume do leito é 103 cm^3 . Para o cálculo da porosidade do leito foi necessário, ainda o conhecimento do valor da massa total das partículas que preencheram este leito. Este preenchimento foi uma etapa importante e mereceu especial atenção, pois dela dependeu toda a configuração do leito.

Essa operação iniciou-se com a colocação da coluna, em posição vertical, e seu preenchimento se deu pelo topo, com o auxílio de vibrações moderadas na coluna. As partículas de adsorvente foram adicionadas aos poucos, através de um funil, até total preenchimento, quando o nível das partículas atingiu a borda superior da coluna e não mais variou, determinou-se a massa de partículas contida na coluna (M_S). A porosidade do leito, então, foi calculada pela Equação 3.10. Fez-se este procedimento para todas as faixas de diâmetro médio de partículas disponíveis.

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{M_S}{\rho_p V_{CS}} \quad (3.10)$$

em que ε_L é a porosidade do leito; M_S é massa de partículas adsorventes contida na coluna adsorvente (g); ρ_p é densidade aparente das partículas adsorventes (g/cm^3) e V_{CS} é volume da coluna adsorvedora (cm^3).

Cálculo da densidade de empacotamento do leito

Conhecendo-se a massa de adsorvente contida no leito e o volume total do leito, foi possível calcular a densidade de empacotamento através da Equação 3.11 para todas as amostras de adsorventes.

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_{CS}} \quad (3.11)$$

em que ρ_b é a densidade de empacotamento do leito (g/cm^3); M_s é massa de partículas adsorventes contida na coluna adsortiva (g) e V_{CS} é volume da coluna adsorvedora (cm^3).

3.5 Reação de Esterificação do Ácido Oléico

Em todos os experimentos de reação de esterificação, utilizou-se o ácido sulfúrico como catalisador e o álcool metílico como solvente da reação. O ácido graxo utilizado nas reações foi o ácido oléico. A escolha do ácido oléico como ácido graxo padrão para as reações de esterificação deve-se ao fato de que ele é um dos ácidos carboxílicos mais encontrados na forma esterificada dos lipídeos naturais saponificáveis (óleos vegetais).

Em todos os experimentos utilizaram-se 200 g de ácido oléico puro (quantidade exigida de acordo com o dimensionamento da coluna de adsorção). O acompanhamento do progresso da reação se deu pela determinação do índice de acidez ao longo da reação. Todos os ensaios foram conduzidos a temperaturas entre 90 a 110°C para que houvesse a evaporação da mistura água/metanol da reação de forma que a água fosse removida por adsorção na coluna e o metanol pudesse ser condensado para retornar ao meio reacional. A velocidade de agitação adotada para todos os experimentos foi de 400 rpm, a qual foi medida através de um Tacômetro MDT-2238A (MIMIPA- SÃO-PAULO/SP). Decorrido o tempo de reação para todos os experimentos (reação sem a adsorção da água formada e com a adsorção da água formada), o volume total foi transferido para um funil de separação, no qual foi observado o

tempo de decantação e a separação da fase da mistura de álcool residual, água e ácido sulfúrico.

3.5.1 Reação de Esterificação Sem Adsorção da Água (controle)

A fim de se verificar a eficiência da esterificação do ácido oléico realizada com a remoção da água por adsorção, foram conduzidos experimentos sem remoção de água ao longo da reação. O procedimento adotado para as reações de esterificação sem a remoção da água formada no processo envolveu primeiramente a pesagem do ácido oléico (200g) acoplado posteriormente ao sistema de agitação (agitador e haste de agitação), à manta aquecedora, à coluna adsorvedora preenchida com partículas desativadas (esferas de vidro com diâmetro médio similar ao das partículas de adsorvente / $d_M = 2,0 - 3,0$ mm) e ao condensador de bolas.

O intuito foi de simular as condições dos experimentos realizados com adsorção da água formada na reação, uma vez que a mistura água/metanol evaporada e posteriormente condensada leva um determinado tempo para percorrer o leito adsorvedor, devido à densidade e porosidade do leito.

Após o sistema (ácido oléico + metanol) alcançar a temperatura definida no planejamento experimental, injetou-se, com auxílio de uma seringa, a solução catalisadora de ácido sulfúrico na concentração exigida pelo ensaio, iniciado-se a contagem do tempo de reação que foi de 80 minutos, definido conforme observações experimentais preliminares (verificou-se que o índice de acidez não mais varia significativamente após esse período de tempo).

As concentrações de álcool e catalisador utilizados nos ensaios foram determinadas conforme planejamento experimental (Tabela 3.5). Ao longo da reação foram coletadas amostras do meio reacional, para determinação do índice de acidez. Para cessar a reação nas amostras coletadas, o índice de acidez foi realizado com Erlenmeyer previamente tarado com o solvente exigido pela análise.

3.5.2 Reação de Esterificação Sem Adsorção da Água e Com Leito da Coluna Adsorvedora Vazio.

Esta etapa teve por objetivo comparar resultados experimentais de reações realizadas sem adsorção da água e observar a influência do leito na conversão da reação de esterificação. Para tanto, realizaram-se os experimentos com a coluna adsorvedora vazia, ou seja, o corpo central da coluna adsorvedora que constitui o aparato experimental (item 3.3) não foi preenchido com nenhuma partícula. Assim, a mistura de água/metanol que era evaporada e depois condensada retornara ao meio reacional, tal como a metodologia do item 3.5.1. No entanto, como o leito adsorvedor estava vazio a mistura de água/metanol não sofreu nenhuma resistência para retornar a célula cinética. As condições dos experimentos com o leito vazio foram: 1% de catalisador (H_2SO_4) em relação a massa de ácido oléico (200 g), razão molar entre álcool e ácido oléico de 3:1 e temperaturas de reação nos valores de 90 e 100°C. Os níveis adotados estão em concordância com o planejamento experimental realizado para os ensaios citados nos itens 3.5.1 e 3.5.3 (Tabela 3.5) e o acompanhamento da reação também foi realizado pela determinação do índice de acidez.

3.5.3 Reação de Esterificação Com Adsorção da Água

As reações de esterificação com remoção da água formada no processo foram realizadas conforme descrito no item 3.5.1, contudo, o leito adsorvedor foi preenchido com zeolita 3A devidamente ativada. O preenchimento da coluna foi realizado utilizando-se amostras específicas (diâmetro médio conhecido) de zeólitas (grupo A a D). Esse preenchimento se deu pelo topo da coluna, sempre tomando o cuidado de manter a configuração do leito constante e uniforme.

A montagem do aparato experimental após pesagem do ácido oléico foi realizada o mais rápido possível para evitar umidificação do material adsorvente. As quantidades de álcool e de catalisador seguiram os valores determinados pelo planejamento experimental (Tabela 3.5). Também, realizou-se o acompanhamento da reação por meio da análise do índice de acidez de amostras coletadas em tempos previamente determinados.

3.6 Planejamento Experimental

Dentre as inúmeras variáveis que afetam a reação de esterificação, selecionaram-se as que estão de acordo com situações operacionais típicas de um sistema homogêneo de produção de biodiesel. Portanto, as variáveis escolhidas foram: a razão molar entre os reagentes, a temperatura e a concentração de catalisador. A Tabela 3.3 apresenta a faixa de valores assumidos para cada uma das variáveis.

Tabela 3.3 Níveis assumidos pelas variáveis.

Variáveis	Faixa de Valores
Temperatura (°C)	90 a 110
Concentração de catalisador (%)	0,5 a 1
Razão molar de álcool:ácido oléico	3:1 a 9:1

A faixa de temperatura utilizada foi definida de modo que a mistura água/metanol evaporasse ao longo da reação de esterificação, uma vez que a temperaturas de ebulição das respectivas espécies puras são próximas ou superiores a faixa de temperatura escolhida para a realização dos experimentos cinéticos (metanol $T_{EB} = 64,7^{\circ}\text{C}$ e da água $T_{EB} = 100^{\circ}\text{C}$).

A faixa de concentração de catalisador foi fundamentada em dados da revisão da literatura, onde afirmam que para obtenção de conversões significativas a concentração de catalisador deve assumir uma faixa de valor entre 0,5 a 1% de ácido sulfúrico em relação à massa de ácidos graxos (Unnithan *et al.*, 1987).

Convencionalmente, as reações de esterificação são realizadas aplicando-se altas concentrações de álcool no meio reacional, pois promove o deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos ésteres de ácidos graxos (Solomons & Fryhle, 2002). A concentração de álcool adotada no estudo foi também determinada conforme revisão da literatura (Kocsisová *et al.*, 2005). Dessa forma, observou-se que para reações de esterificação de ácidos graxos, a mínima razão molar entre o álcool e os ácidos graxos deveria ser de pelo menos de 9:1. Contudo, como o trabalho propõe favorecer a reação pela remoção da água assim que é formada no processo, também escolheu-se uma razão molar baixa (3:1), com o

intuito de poder apreciar sensivelmente os feitos da adsorção da água na conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos e reduzir significativamente a concentração de álcool no meio reacional.

Adotou-se neste trabalho, o planejamento fatorial envolvendo dois níveis de variáveis que poderiam influenciar a variável resposta. As faixas de valores foram determinadas segundo critério descrito anteriormente. Nos experimentos do tipo 2^K completo, os níveis dos fatores foram codificados em -1 (valor mais baixo da variável) e +1 (valor mais alto da variável). Todos os experimentos foram realizados de maneira inteiramente aleatória com triplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 11 experimentos a serem realizados com e sem adsorção de água. A utilização de repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e, conseqüentemente, a verificação do ajuste do modelo. Para ambos os planejamentos a resposta analisada foi à conversão, definida, na Equação 3.12. Na Tabela 3.4 estão reunidos os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas neste trabalho e na Tabela 3.5 encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições descritas.

$$\text{Conversão} = \frac{C_{A0} - C_{AT}}{C_{A0}} \times 100\% \quad (3.12)$$

em que, C_{A0} é o valor do índice de acidez do meio reacional no tempo zero (mgKOH/g) e C_{AT} é o valor do índice de acidez do meio reacional em um tempo t da reação (mgKOH/g).

Tabela 3.4 Valores numéricos e codificados das variáveis.

Variáveis	Codificação		
	- 1	0	+ 1
Temperatura (°C)	90	100	110
Concentração de catalisador (%)	0,5	0,75	1
Razão molar(álcool:ácido oléico)	3	6	9

Tabela 3.5 Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para as reações de esterificação do ácido oléico realizadas sem adsorção da água e com adsorção da água formada no processo.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de catalisador (%)	Razão molar álcool:ácido oléico
<i>Sem adsorção da água</i>			
1	90	0,5	3:1
2	110	0,5	3:1
3	90	1,0	3:1
4	110	1,0	3:1
5	90	0,5	9:1
6	110	0,5	9:1
7	90	1,0	9:1
8	110	1,0	9:1
9 c	100	0,75	6:1
10 c	100	0,75	6:1
11 c	100	0,75	6:1
<i>Com Adsorção da água</i>			
12	90	0,5	3:1
13	110	0,5	3:1
14	90	1,0	3:1
15	110	1,0	3:1
16	90	0,5	9:1
17	110	0,5	9:1
18	90	1,0	9:1
19	110	1,0	9:1
20 c	100	0,75	6:1
21 c	100	0,75	6:1
22 c	100	0,75	6:1

Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação à conversão, utilizando como ferramenta o programa computacional STATISTICA versão 6.0. O uso da análise estatística permitiu expressar a conversão do processo em um modelo polinomial, ou seja, a resposta pode ser escrita como uma função das variáveis. Para finalizar o tratamento estatístico dos experimentos, realizou-se o teste p para verificar a relevância das variáveis frente à resposta adotada e o teste F para analisar a qualidade do ajuste obtido considerando um intervalo de confiança de 95 %.

3.7 Modelagem Cinética da Reação de Esterificação do Ácido Oléico

Os parâmetros cinéticos relacionados à reação de esterificação do ácido oléico sem e com adsorção da água formada no processo, foram determinados adotando um comportamento reversível de 2ª ordem para a lei de velocidade (Equação 3.13) (Unnithan *et al.*, 1987; Ronnback *et al.*, 1997).

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad 3.13$$

Os valores da taxa de reação ($-r_A$) foram determinados a partir de curvas de cinéticas obtidas relacionando o consumo de ácido oléico (índice de acidez do meio reacional) ao longo do tempo de reação. Os experimentos foram realizados conforme as metodologias descritas nos itens 3.5.1 (reações de esterificação sem adsorção) e 3.5.3 (reações de esterificação com adsorção), para uma concentração inicial de ácido oléico (C_{A0}) de 2,255 mol/L (145,6 mgKOH/g), temperatura de reação de 80, 90, 100 e 110°C, 1% de catalisador no meio reacional (H_2SO_4), razão molar entre o álcool e o ácido oléico no valor de 3:1 e tempo máximo de reação de 80 minutos.

A constante da taxa da reação de esterificação sem e com adsorção de água (k_1) foram determinados através de uma regressão não linear dos dados cinéticos pelo método de Levenberg- Marquardt⁴ em uma rotina desenvolvida no Matlab versão 6.0. Como foram determinados apenas os valores de acidez que indica a concentração de ácidos graxos presentes no meio, todos os termos de concentração (C_A , C_B , C_C , C_D)⁵ presentes na lei de velocidade adotada (Equação 3.13) tiveram que ser expressos em função da concentração inicial de ácido oléico (índice de acidez) e da conversão calculada. Como as curvas cinéticas estavam expressas em termos de índice de acidez os valores da constante da taxa da reação foram obtidos em $g^3/mgKOH \times minuto$ que foram posteriormente convertidos a $L^3/mol \times$

4 Levenberg Marquardt é uma aproximação ao método de Newton. Neste método de otimização considera-se a soma dos quadrados na forma: $\mathfrak{S} = \frac{1}{2} \sum_n (e^n)^2$. Na prática converge para o mínimo local a partir de qualquer valor aproximado.

5 C_A é a concentração de ácido oléico, C_B é a concentração de álcool, C_C é a concentração de éster e C_D é a concentração de água.

minuto, através da relação entre a massa molar do KOH, equivalente grama do KOH e a normalidade da solução titulante utilizada na análise de índice de acidez.

Obtendo-se as constantes de taxa para as reações de esterificação sem e com adsorção de água, os valores de energia de ativação foram estimados a partir da expressão de Arrhenius em sua forma logarítmica (Equação 3.14). Dessa forma, o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é igual a $-E_a/R$.

$$\ln k = A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.14)$$

em que k é a constante de velocidade específica; A é o fator de frequência; R é a constante universal de gases ideais (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos de acordo com a metodologia aplicada e a discussão de cada um deles de acordo com a relevância necessária.

Inicia-se por apresentar as características determinadas do material zeolítico. Em seguida, são mostrados os resultados da caracterização do ácido oléico utilizado nas sínteses do biodiesel por esterificação. Posteriormente, apresentam-se, os resultados do planejamento experimental realizado para a reação de esterificação sem adsorção da água ao longo do processo de esterificação. Depois, são apresentadas as características do leito adsorvedor, os parâmetros que influenciam a reação realizada, aplicando-se técnicas de adsorção, e os resultados do planejamento experimental realizado para a reação de esterificação com adsorção da água formada. E finalmente, apresentam-se os dados cinéticos obtidos a partir da modelagem da reação realizada sem e com adsorção da água formada e a caracterização do biodiesel (B100) obtido na melhor condição experimental determinada para a reação de esterificação com adsorção da água formada ao longo do processo.

4.1 Caracterização Física e Química da Zeólita 3A

4.1.1 Granulometria e Massa Média das Partículas

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam respectivamente, a distribuição granulométrica retida e a distribuição granulometria acumulada das partículas adsorventes para cada faixa de diâmetro segundo o método Tyler/mesh de peneiras.

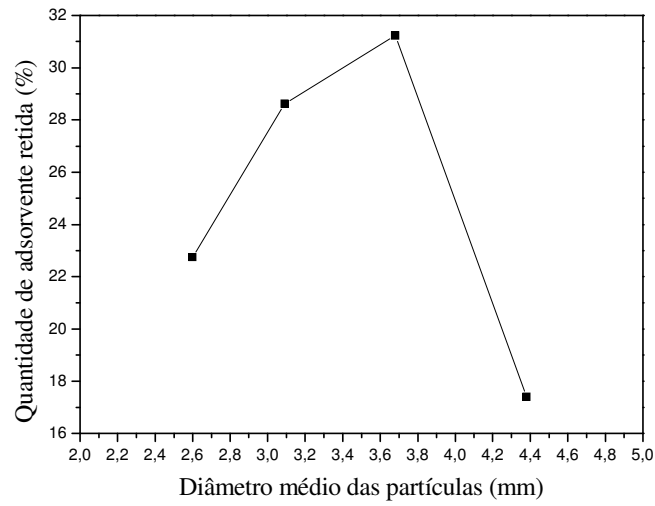


Figura 4.1 Distribuição granulométrica retida para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.

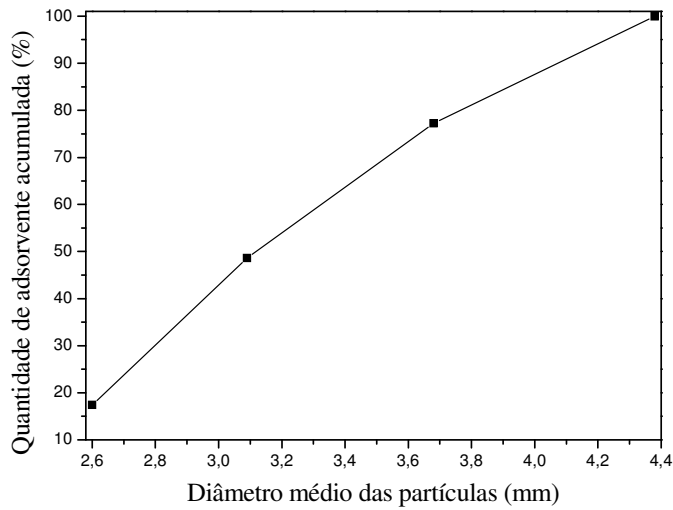


Figura 4.2 Distribuição granulométrica acumulada para diferentes diâmetros médios de partículas adsorventes.

Observa-se pela Figura 4.1 que para a faixa granulométrica estudada, o diâmetro médio que apresenta a maior quantidade de zeolita 3 A é o de 3,68 mm (amostra B).

A Tabela 4.1 apresenta a massa média das partículas adsorvente para cada faixa granulométrica estudada.

Tabela 4.1 Massa média das partículas de Zeólitas 3 A.

Amostras	Massa Média (g)
A (4,38 mm)	0,05940
B (3,68 mm)	0,04080
C (3,09 mm)	0,02795
D (2,60 mm)	0,01809

4.1.2 Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade das Partículas

A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos da densidade aparente, real e a porosidade das partículas adsorventes.

Tabela 4.2 Parâmetros físicos da zeólita 3 A comercial.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm³)	Densidade Real (g/cm³)	Porosidade ou Fração de Vazios
A (4,38 mm)	1,350	3,304	0,59
B (3,68 mm)	1,563	3,295	0,53
C (3,09 mm)	1,809	3,265	0,45
D (2,60 mm)	1,966	3,395	0,42

Observa-se pela Tabela 4.2 que, quanto menor o diâmetro médio das partículas adsorventes, menor a porosidade do material. Isso deve-se a um menor volume específicos de vazios, uma vez que partículas menores apresentam uma densidade aparente maior. Convém ressaltar que uma baixa porosidade das partículas adsorventes reduz a capacidade de adsorção do material, não apenas pelo número menor de poros disponíveis a adsorção de água, mas também pelas diferentes interações que podem surgir entre o sorbato (água) e as paredes dos

poros do adsorvente (meso, macro e microporos), interferindo no mecanismo de transferência de massa (difusividade do sorbato no interior dos poros do adsorvente) (Ruthven, 1984).

Contudo, para um sistema com uma coluna de adsorção não basta apenas pensar na porosidade da partícula adsorvente, pois o tamanho do grão vai influenciar tanto na hidrodinâmica do leito (perda de carga e dispersão axial) como também na transferência de massa do sorbato na região ao redor do adsorvente (formação de filme externo a partícula). Dessa forma, mesmo que as partículas de maior diâmetro apresentem uma maior porosidade e levem a uma menor perda de carga ao longo do leito, deve-se utilizar partículas de diâmetro médio intermediário, pois teremos um equilíbrio entre os fatores hidrodinâmicos (perda de carga não muito elevada ao longo do leito) e os fatores que influenciam a difusividade do sorbato (resistência a transferência de massa devido tanto a formação da camada de fluido ao redor da partícula como também devido a baixa porosidade do adsorvente).

4.1.3 Análise Química do Adsorvente

A difração de Raios-X é a técnica mais usual de caracterização da estrutura cristalina de materiais porosos. A Figura 4.3 apresenta o difratograma da amostra de adsorvente (zeólita 3 A) estudada. Como se pode verificar, o espectro da amostra em questão (vermelho) foi confrontado com o espectro de uma amostra padrão de zeólita do tipo 3 A (verde) encontrado na biblioteca do equipamento de difração de Raios-X.

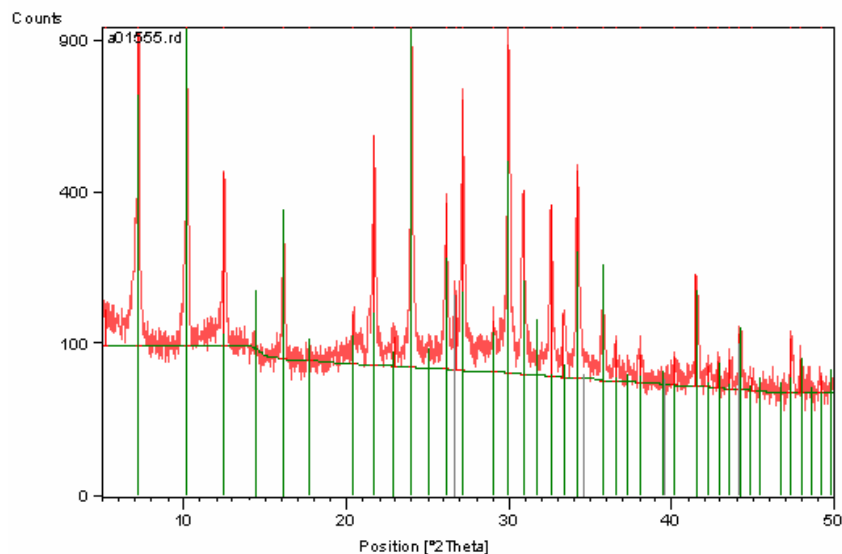


Figura 4.3 Difratomogramas de raios-X da amostra de zeólita em estudo (vermelho) e de uma zeólita 3 A padrão (verde).

O difratograma da amostra de zeólito 3 A estudada apresentou-se praticamente igual ao da amostra padrão, confirmando a cristalinidade típica da zeólita 3 A. Contudo, na amostra estudada foram detectados, dois picos não existentes na amostra padrão ($2\theta \approx 26,5-27$ e $34,5-35$ Å), devido provavelmente, a impurezas existentes no material cerâmico sobre qual os cristais foram peletizados. Os picos do difratograma revelam a presença de óxidos de alumínio, óxidos silício e de potássio, composição típica para uma zeólita 3 A.

4.2 Caracterização do Ácido Oléico

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros físico-químicos determinados para amostra de ácido oléico comercializado pela VETEC e utilizada nas reações de esterificação. As análises (índice de acidez, densidade, viscosidade, umidade e índice de iodo) foram realizadas conforme apresentado na seção de “Materiais e Métodos”.

Tabela 4.3 Parâmetros físico-químicos do ácido oléico.

Parâmetros físico-químicos	Ácido oléico
Índice de Acidez (mgKOH/g)	196,60
Densidade 20°C (kg/L)	0,8806
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /s)	20,26
Teor de Umidade (%)	0,04
Índice de Iodo (g/100g)	92,50

Como esperado, devido à presença de ácidos graxos, observa-se na Tabela 4.3 um elevado índice de acidez para amostra analisada. Verifica-se também um baixo teor de umidade e um alto índice de iodo que confirma a presença de compostos insaturados (ácido oléico), uma vez que o índice de iodo indica o grau de insaturação da matéria-prima. Segundo Suarez *et al.* (2007) elevado grau de insaturação da matéria-prima a ser utilizada no processo de obtenção de biodiesel é pouco recomendado, uma vez que leva a um biodiesel com menor resistência oxidativa e com maior tendência de formar depósitos de “goma” nos motores, uma vez que pode ocorrer a polimerização do mesmo. A elevada viscosidade determinada refere-se à capacidade que os ácidos graxos têm de formar ligações de hidrogênio uns com os outros devido ao grupo carboxílico que os compõe.

A Figura 4.4 apresenta o perfil cromatográfico gerado na caracterização do ácido oléico a partir da análise de cromatografia gasosa (CG/MS).

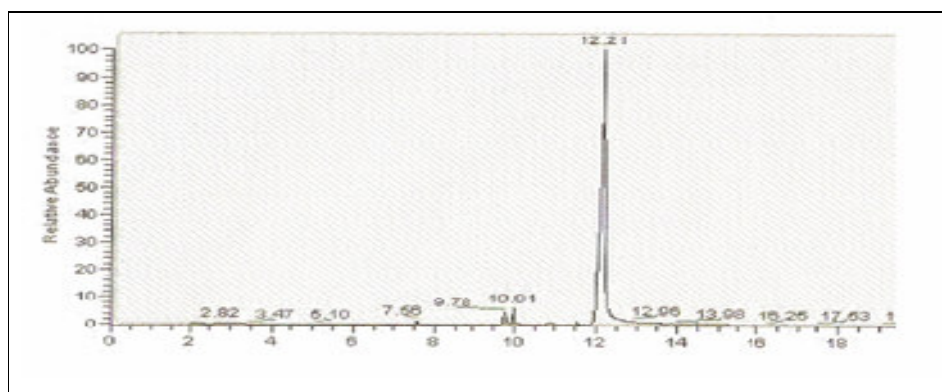


Figura 4.4 Cromatograma obtido por CG/MS para o ácido oléico.

O cromatograma (Figura 4.4) revela um pico bem definido para o ácido oléico ou Ácido 9-octadecenóico, com tempo de retenção (t_R) de 12,2 minutos. No entanto, a análise por CG/MS identificou ainda outros tipos de ácidos graxos de cadeia carbônica saturada e insaturada. Entre estes compostos, estão o Ácido mirístico ou Ácido tetradecanóico ($t_R = 7,56$ min); o Ácido palmitoléico ou Ácido 9-hexadecenóico ($t_R = 9,78$ min) e o Ácido palmítico ou Ácido hexadecanóico ($t_R = 10,01$ minutos). Portanto, o índice de acidez determinado (Figura 4.4) para a respectiva amostra analisada não é devido apenas à presença de um tipo de ácido graxo. Assim, o teor de ácido oléico calculado conforme a equação 3.7 foi de 94,4 %.

A pureza determinada para a amostra de ácido oléico não apresentou problemas para as reações de esterificação realizadas, uma vez que antes de qualquer corrida experimental analisava-se não apenas o índice de acidez, mas também a porcentagem de ácidos graxos livres em termos do ácido oléico. Dessa forma, a quantidade de ácido oléico exigido pelo dimensionamento da coluna (200 g de ácido oléico puro) sempre foi proporcional a pureza da respectiva amostra utilizada.

4.3 Reações de Esterificação Sem a Remoção da Água por Adsorção (controle)

Adotando a metodologia descrita no item 3.5.1, pode-se avaliar a importância da razão molar entre os reagentes (álcool/ácido oléico) na reação de esterificação sem a remoção da água assim que é formada no processo. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram a influência dessa variável no comportamento da reação sem adsorção da água nas temperaturas de 90 e 110°C, respectivamente. A Figura 4.7 mostra a influência da temperatura na reação de esterificação sem adsorção de água formada no processo.

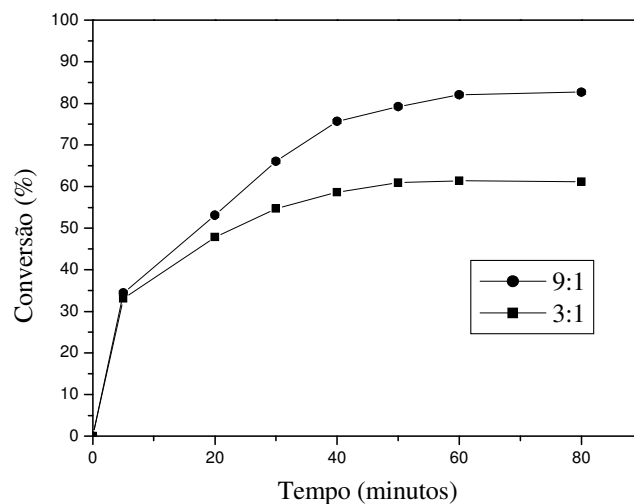


Figura 4.5 Efeito da concentração de álcool na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 90°C, 0,5% H₂SO₄ e N_{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, ● 9:1).

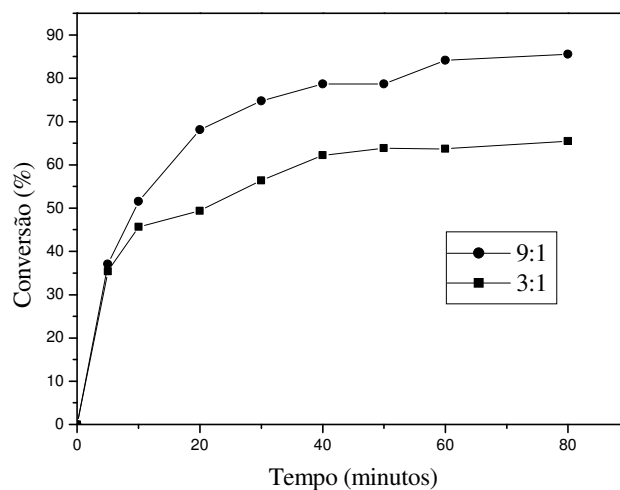


Figura 4.6 Efeito da concentração de álcool na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 110°C, 0,5% H₂SO₄ e N_{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, ● 9:1).

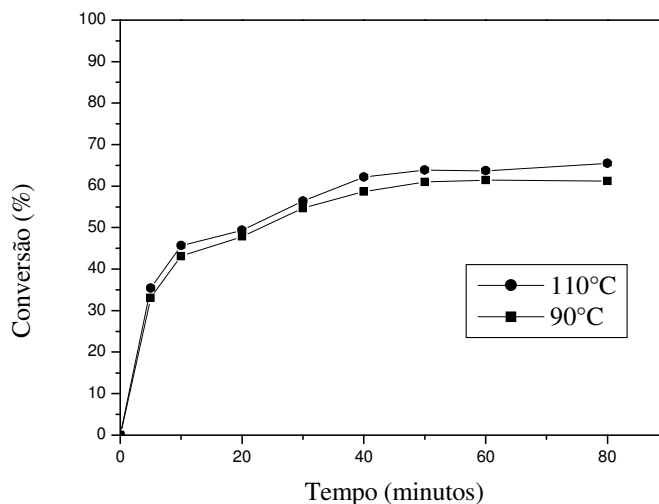


Figura 4.7 Efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água nas condições de 0,5% H_2SO_4 , razão molar de 3:1 e $N_{A0} = 0,708$ mol, (■ 90°C, • 110°C).

Verifica-se pela análise das Figuras 4.5 e 4.6 que o aumento da razão molar entre o álcool e ácido oléico favorece a conversão da reação. A importância da concentração do álcool, no meio reacional, deve-se a influência que o mesmo tem na formação da espécie química intermediária que surge durante a reação de esterificação. Se seguirmos a seqüência de etapas do mecanismo típico da reação de esterificação (Figura 4.8) observa-se que a maior disponibilidade de álcool no meio (passo 3 do mecanismo da Figura 4.8) promove o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto desejado.

Verifica-se também nas Figuras 4.5 e 4.6 que, depois de decorrido 40 minutos iniciais da reação, a conversão praticamente se estabiliza. Esse comportamento cinético deve-se ao fato de que ao longo da reação a concentração de água aumenta, promovendo a formação do íon H_3O^+ , o que torna a reação mais lenta pela dificuldade que o mecanismo enfrenta ao ter uma espécie química mais estável como catalisador (Figura 4.8).

Fazendo um cálculo estequiométrico da concentração de água em relação à conversão final das reações de esterificação apresentadas na Figura 4.5. Observa-se que para a reação realizada a uma razão molar (álcool:ácido oléico) de 3:1, a quantidade estequiométrica de

água formada no final é de 7,95 g. Já para a reação realizada a uma razão molar de 9:1, a quantidade estequiométrica de água formada no final é de 10,75 g. Dessa forma, verificou-se como o excesso de álcool afeta a conversão de equilíbrio da reação de esterificação para a obtenção de maiores rendimentos, uma vez que mesmo apresentando uma maior quantidade de água formada no processo, a reação realizada com uma razão molar entre reagentes de 9:1, apresentou-se mais significativa em termos de conversão que a reação de esterificação com menor concentração de água no final do processo (reação realizada com razão molar de 3:1).

Isso mostra que o efeito negativo da água no meio reacional é mais prejudicial à reação de esterificação quando a concentração de álcool no meio reacional é baixa, pelo fato de que a água presente vai ser muito mais significativa do que a concentração de álcool. Portanto, o deslocamento do equilíbrio químico da reação vai ser favorecido não para a formação dos ésteres metílicos, mas sim para a reação inversa (hidrólise) que consome os ésteres formando ácidos graxos (os passos do mecanismo da Figura 4.8 são invertidos).

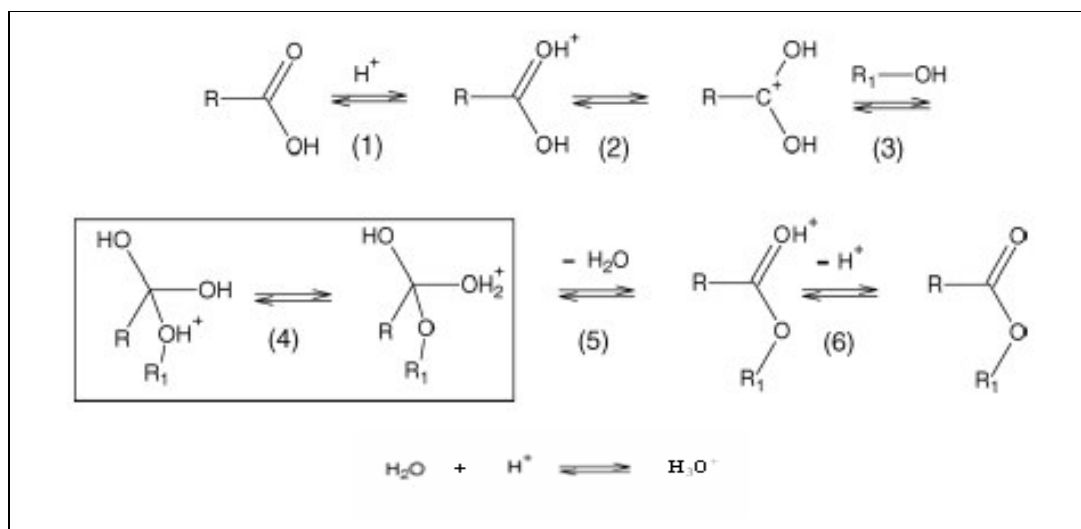


Figura 4.8 Mecanismo da reação de esterificação de um ácido graxo catalisada pelo ácido sulfúrico (Solomons & Fryhle, 2002).

Observa-se na Figura 4.7 que a conversão da reação de esterificação aumentou com o aumento da temperatura de reação. Isso ocorreu pelo aumento do grau de agitação das moléculas reagentes que contribuiu para conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos.

Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^3 completo realizado para avaliar a reação de esterificação do ácido oléico sem remoção da água formada ao longo do processo são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3 para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico sem a adsorção da água formada no processo.

Experimento	T (°C)	Concentração de catalisador (%)	Razão molar álcool/ácido oléico (A/AO)	Conv (%)
1	90	0,5	3:1	61,19 ± 0,51
2	110	0,5	3:1	65,45 ± 0,51
3	90	1,0	3:1	71,42 ± 0,51
4	110	1,0	3:1	76,56 ± 0,51
5	90	0,5	9:1	82,71 ± 0,51
6	110	0,5	9:1	85,55 ± 0,51
7	90	1,0	9:1	87,04 ± 0,51
8	110	1,0	9:1	88,18 ± 0,51
9 c	100	0,75	6:1	74,34 ± 0,51
10 c	100	0,75	6:1	74,61 ± 0,51
11 c	100	0,75	6:1	75,52 ± 0,51

Erro Experimental = ± 0,51

Observa-se na Tabela 4.4 que as maiores conversões foram obtidas para os experimentos 5, 6, 7 e 8, em que utilizou-se a maior razão molar entre o álcool e o ácido oléico.

Nos experimentos, observou-se um tempo de decantação de 15 minutos para todos os 11 experimentos. Contudo, a separação de fases entre o éster obtido e o álcool residual variou com o excesso de álcool utilizado na corrida experimental. Para os ensaios realizados com a menor razão molar (3:1) e com a razão molar intermediária entre o álcool e o ácido oléico (6:1) a fase éster encontrou-se na região superior do funil de separação e para os ensaios realizados com a maior razão entre reagentes (9:1) a fase éster ficou na região inferior do funil de separação. A Figura 4.9 mostra a separação das fases para os experimentos realizados sem a adsorção da água formada na reação.

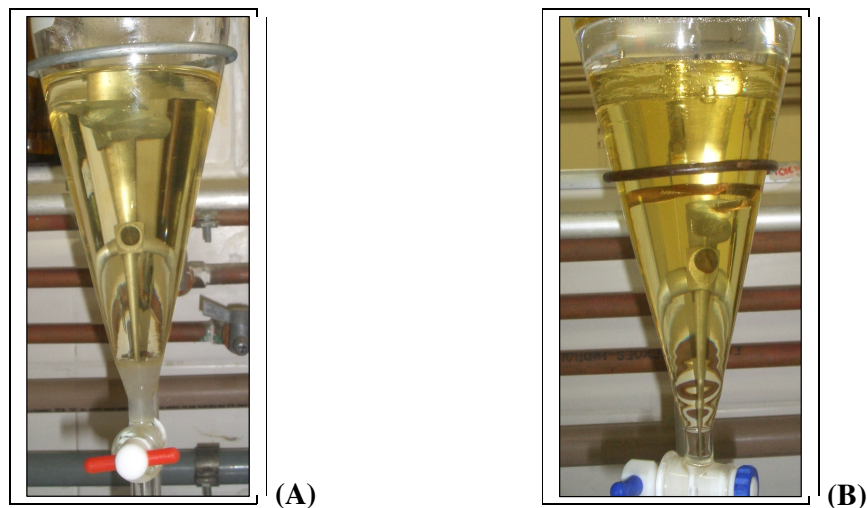


Figura 4.9 Separação de fases para o planejamento experimental da reação de esterificação sem a adsorção da água formada no processo (A) experimentos realizados a razão molar entre reagentes de 3:1 e 6:1. (B) experimentos realizados a razão molar entre reagentes de 9:1.

O fato da fase éster se encontrar na região superior, ao se realizar a reação com um menor excesso de álcool, deve-se provavelmente a pequena contribuição que o álcool tem na densidade da mistura álcool residual, água e ácido sulfúrico, uma vez que essas espécies puras apresentam densidades de 0,79 kg/L, 1,00 kg/L e de 1,84 kg/L, respectivamente. Dessa forma, com uma menor concentração de álcool no meio a densidade da mistura (álcool, água e H_2SO_4) é maior que a do éster ($\approx 0,89$ kg/L), ou seja, a água e o ácido sulfúrico contribuem de maneira mais efetiva para a densidade da mistura. Já ao se realizar os experimentos com elevada concentração de álcool no meio reacional, a densidade da mistura (álcool residual, água e ácido sulfúrico) será menor, pois a uma maior concentração metanol após o processo de esterificação, reduzindo a influência da água e do ácido sulfúrico na densidade da mistura.

Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 4.4) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 4.5 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 3 tipos de interação entre as variáveis.

Tabela 4.5 Estimativas dos efeitos principais e suas interações na conversão do ácido oléico a ésteres metílicos.

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão.	p
Média	76,59808	0,645463	0,000001
T (°C)	3,34386	1,513746	0,114208
Cat (%)	7,07346	1,513746	0,018509
Álcool	17,21735	1,513746	0,001458
T*Cat	-0,20572	1,513746	0,900505
T*Álcool	-1,35649	1,513746	0,436225
Cat*Álcool	-3,59639	1,513746	0,097987
T*Cat*Álcool	-0,64630	1,513746	0,698201

T - Temperatura; Cat - Conc. de Catalisador; Álcool - Razão molar entre reagentes.

Analisando os efeitos (Tabela 4.5) para a conversão, observa-se que as variáveis concentração de catalisador (Cat) e razão molar entre o álcool e o ácido oléico (Álcool) foram as que apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se ainda que ambas as variáveis significativas (Cat e Álcool), apresentaram um efeito positivo no processo, ou seja, o aumento da concentração de catalisador e da razão molar entre os reagentes favorece a conversão da reação estudada.

Contudo, a variável mais significativa para o processo foi a razão molar entre o álcool e o ácido oléico, pois apresentou o menor valor para o teste p. Resultado este, dentro do esperado, uma vez que o uso de excesso de álcool no meio reacional desloca equilíbrio químico da reação para a formação do mono-ésteres de ácido oléico. Já a maior necessidade de catalisador no meio reacional promove uma maior disponibilidade do íon H^+ , para facilitar o mecanismo da reação para o produto desejado (ésteres metílicos).

Ao fazer uma análise com 90% de confiança, observou que a interação entre a concentração de catalisador e a razão molar entre reagentes (Cat x Álcool) foi significativa e que seu efeito foi negativo, ou seja, existe uma relação mínima entre a concentração de catalisador e a razão molar entre reagentes para não prejudicar a conversão da reação. A Figura 4.10 mostra o efeito que a concentração de catalisador tem para as duas razões molares estudadas no planejamento experimental. Observa-se na Figura 4.10 que a necessidade de maiores concentrações de catalisador torna-se desnecessária à medida que concentração de álcool aumenta no processo (razão molar de 9:1). Dessa forma, o efeito negativo da interação entre a concentração de catalisador e a razão molar deve estar mais associado à concentração

de catalisador do que à razão molar entre os reagentes, uma vez que a variável razão molar entre reagentes se apresenta altamente significativa, pois como observado anteriormente, altas concentrações de álcool no meio reacional reduz o efeito prejudicial da água no processo. Portanto, a elevada concentração de catalisador passa agir negativamente em reações com maiores concentrações de álcool, pelo fato de que o íon H_3O^+ será preferencialmente formado ao longo do processo, devido a grande disponibilidade de catalisador no meio reacional, reduzindo o número de ácidos carboxílicos protonados (passo 1 da Figura 4.8), o que prejudica o ataque de adição nucleofílica do álcool (passo 2 da Figura 4.8) inibindo a formação da espécie química intermediária (passo 4 da Figura 4.8) que é essencial para a formação do produto desejado (ésteres metílicos).

Observa-se também que a temperatura exerce um efeito positivo, pois aumenta a energia interna do sistema favorecendo a formação dos produtos, aumentando a conversão da reação. A falta de influência estatística da temperatura a 90% de confiança pode ser justificada pelo intervalo na qual foi estudada, ou seja, a temperatura utilizada nos experimentos foi suficiente para promover, de maneira satisfatória, a reação de esterificação.

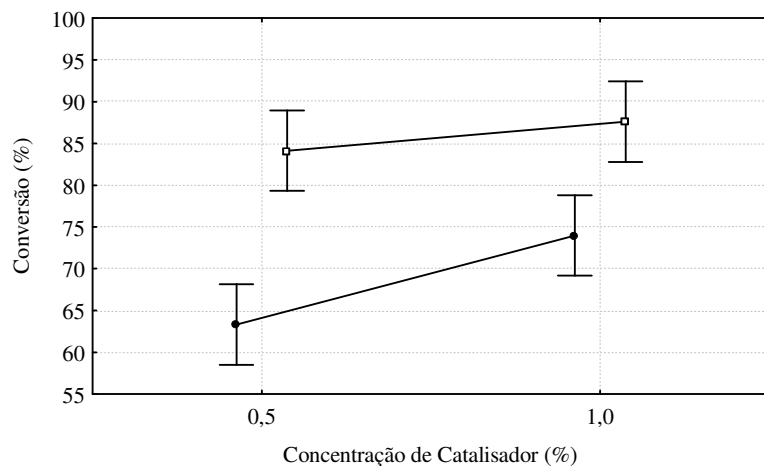


Figura 4.10 Efeito da concentração de catalisador na reação de esterificação realizada a razão molar entre reagentes de ● 3:1 e □ 9:1.

A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável resposta. A Equação 4.1 mostra o modelo de primeira ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 95% de confiança.

$$\begin{aligned}
 \text{Convers\~{a}\%} = & 24,0003 + 0,13981T + 6,7949Cat + 3,6970\text{Álcool} + 0,2174TxCat & (4.1) \\
 & \pm 15,5749 \quad \pm 0,1549 \quad \pm 19,7014 \quad \pm 2,3218 \quad \pm 0,1960 \\
 & + 0,0097Tx\text{Álcool} + 1,9110Catx\text{Álcool} - 0,0430TxCatx\text{Álcool} \\
 & \pm 0,0231 \quad \pm 2,9369 \quad \pm 0,0292
 \end{aligned}$$

A Tabela 4.6 apresenta a análise das variâncias (ANOVA) para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico sem a adsorção da água formada no processo.

Tabela 4.6 ANOVA para a reação de esterificação sem adsorção da água formada no processo. R (coeficiente de determinação) = 0,9819; $F_{7; 3; 0,05} = 8,89$.

Fonte de Variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
Regressão	745,7732	7	106,5390	23,2470
Erro	13,7486	3	4,5829	
Total SS	759,5218	10		

Verifica-se na Tabela 4.6 que o coeficiente de determinação (R) obtido pela regressão é de 0,9819. A Figura 4.11 apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo ajustado. Observa-se pela análise da Figura 4.11 um bom ajuste do modelo, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa. Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 4.6), foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F tabelado. Comparando o valor de F calculado para a regressão com o valor de F tabelado ($F_{\text{tabelado}} = 8,89$), verifica-se uma regressão altamente significativa. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio de fatores estudados.

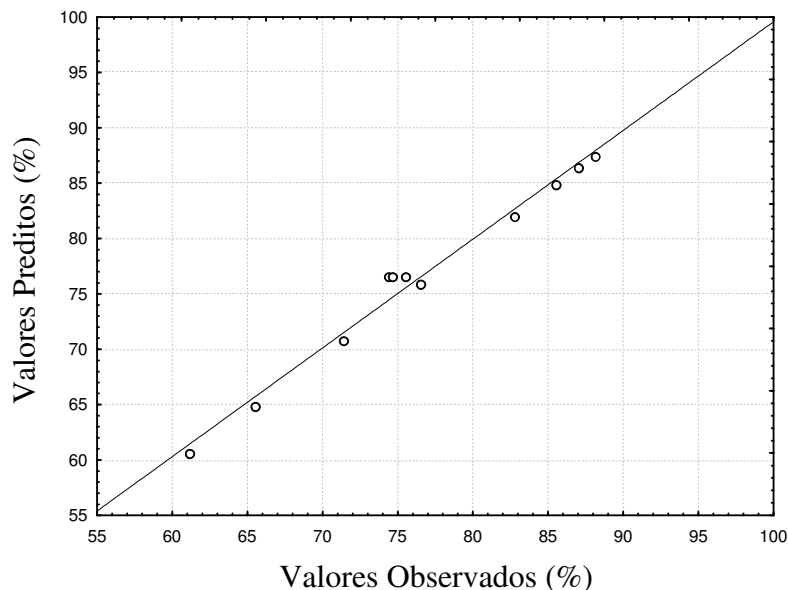
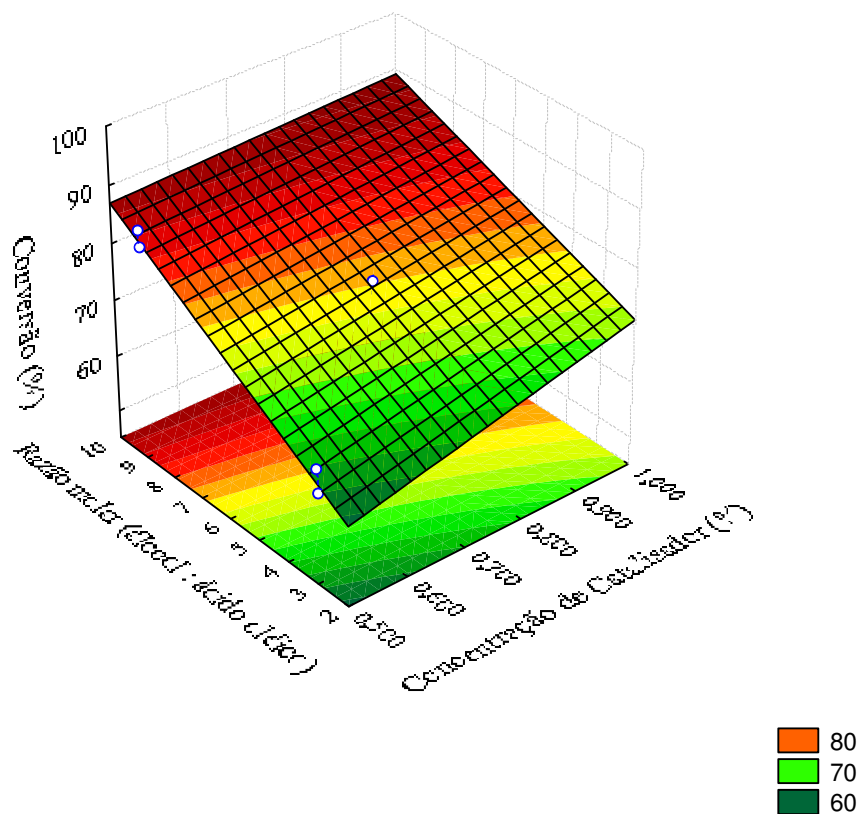


Figura 4.11 Valores preditos pelo modelo polinomial de 1 ordem *versus* valores observados experimentalmente para resposta conversão da reação de esterificação sem a adsorção da água formada no processo.

A Figura 4.12 mostra a superfície de resposta para variável dependente conversão em função da concentração de catalisador e da razão molar entre os reagentes. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da razão molar entre os reagentes (concentração de álcool) na conversão da reação de esterificação, pois o resultado indica que quanto maior a razão molar entre reagentes, maior será a conversão. Observa-se também na Figura 4.12 que para a faixa de menor concentração de catalisador as maiores conversões são obtidas para a razão molar próxima do limite superior do domínio estudado, no entanto para a faixa de maior concentração de catalisador as maiores conversões são obtidas para a razão molar próxima do limite central do domínio estudado, ou seja, valores de conversão próximos de 80 % são obtidos na faixa de 0,5 % de concentração de catalisador, desde que a reação, seja realizada a razão molar de 9:1 (limite superior), já para a faixa de 1% de concentração de catalisador a razão molar entre reagentes necessária para uma conversão de aproximadamente de 80 % deve ser no mínimo igual a razão molar de 6:1 (limite central). Essa observação comprova a influência significativa da concentração de catalisador na reação de esterificação do ácido oléico na região de baixas concentrações de álcool.

Finalmente, avaliado a relação das variáveis (T, Cat e álcool) estudadas na resposta conversão, a melhor condição experimental obtida para reação de esterificação realizada sem

a remoção da água formada no processo é para a razão molar entre reagentes de 9:1, temperatura de reação de 100°C e uma concentração de catalisador de 0,75 %, a qual se obtém uma conversão final de aproximadamente de 88 %.



F

Figura 4.12 Superfície de resposta para conversão da reação de esterificação sem a adsorção da água ao longo do processo em função da concentração de catalisador e da razão molar entre o álcool e o ácido oléico a temperatura de 100°C.

4.4 Reações de Esterificação Com a Remoção da Água por Adsorção

4.4.1 Caracterização do Leito Adsorvedor

A Tabela 4.7 mostra os valores obtidos da porosidade e densidade de empacotamento do leito adsorvedor.

Tabela 4.7 Propriedades físicas do leito adsorvedor.

Amostra	Porosidade do Leito	Densidade do Leito (g/cm ³)
A (4,38 mm)	0,53	0,64
B (3,68 mm)	0,60	0,63
C (3,09 mm)	0,64	0,64
D (2,60 mm)	0,67	0,65

Verifica-se pela Tabela 4.7 que a porosidade do leito é menor à medida que o diâmetro da partícula aumenta, pois a porosidade do leito depende da configuração das partículas adsorventes. Contudo, a densidade de empacotamento é praticamente constante para as diferentes amostras de adsorvente ativado, uma vez que a massa de partículas que ocupam a coluna é praticamente a mesma para as diferentes amostras estudadas.

4.4.2 Influência do Diâmetro das Partículas Adsorventes

Outra variável de grande interesse a ser investigada é o efeito que o diâmetro da partícula empregada no leito tem no processo de esterificação, principalmente no que se refere à queda de pressão no interior da coluna adsorvedora e também no que diz respeito à resistência a transferência de massa externa à partícula e nos poros do adsorvente. Assim, foram realizadas várias corridas cinéticas da reação para diferentes diâmetros de partícula, mantendo as demais variáveis constantes (temperatura, concentração de catalisador, razão molar entre o álcool e o ácido oléico).

A Figura 4.13 apresenta o comportamento da reação de esterificação obtido para as diversas amostras de zeólitas 3 A realizada a temperatura de 90°C.

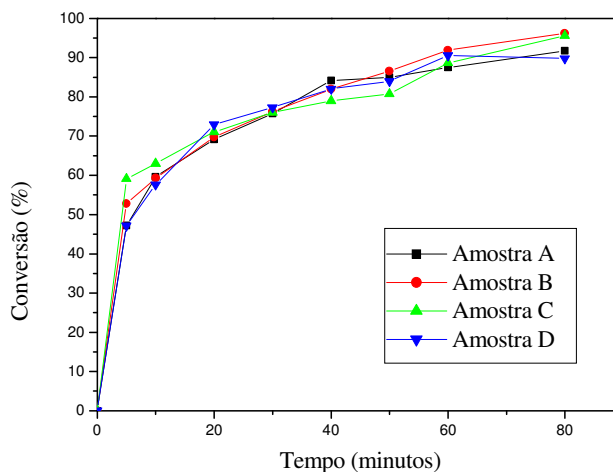


Figura 4.13 Efeito do diâmetro da partícula na reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água formada no processo a razão molar de 3:1; 1% H_2SO_4 e a 90°C (■ amostra A (d=4,38 mm); ● amostra B (d= 3,68 mm); ▲ amostra C (d= 3,09 mm) e ▼ amostra D (d=2,60 mm)).

Analisando-se a Figura 4.13 percebe-se que as partículas adsorventes de 3,68 mm a 3,09 mm de diâmetro médio (amostras B e C) levaram a conversões superiores a 95 %. Já os grãos de 4,38 mm e 2,60 mm (amostras A e D), sujeito as mesmas condições experimentais, apresentaram conversões de aproximadamente 90 % para o mesmo tempo de reação. Portanto, observa-se que as melhores conversões são obtidas para partículas cujo diâmetro médio está na faixa intermediária estudada.

Este efeito pode ser explicado provavelmente como sendo resultado de uma pequena perda de carga ao se realizar a reação com as amostras B e C, uma vez que quanto maior o tamanho da partícula que constitui o recheio do leito adsorvedor menor será a perda de carga ao longo do comprimento da coluna. Contudo, verifica-se também que ao realizar a reação com a amostra A (menor perda de carga ao longo do leito), obteve-se uma das menores conversões tal como a obtida utilizando-se a amostra D (maior perda de carga). Esta influência do tamanho do grão sobre a conversão obtida pode indicar que ocorre resistência a

difusão (transferência de massa) na partícula adsorvente. Contudo, não se pode afirmar categoricamente a que nível a resistência a transferência de massa pode estar ocorrendo, se a nível externo, pela formação de camada que envolve a partícula ou se é na região dos macro/meso e microporos do adsorvente, uma vez que se realizou uma medida indireta da influência do tamanho da partícula adsorvente (conversão da reação), não possibilitando a determinação de parâmetros, tais como: o coeficiente de transferência de massa ou de difusividade que podem informar que tipo de resistência é predominante no estudo.

Porém, pela caracterização do material adsorvente (Tabela 4.2), verifica-se que a amostra A possui o maior valor de porosidade e que a amostra D possui o menor valor de porosidade, sendo assim, é provável que a obtenção de baixas conversões ao se aplicar a amostra A deve-se ao fato de que para partículas de diâmetro maior, mesmo com elevada porosidade, a resistência ao redor da partícula é grande o que dificulta a transferência de massa, reduzindo a quantidade adsorvida de água pelo adsorvente. Já para a amostra D a obtenção de baixas conversões deve-se provavelmente a baixa porosidade da amostra que proporciona uma maior resistência na região dos poros do adsorvente, diminuindo a sua capacidade de adsorção em comparação as partículas de maior porosidade (amostras B e C).

Portanto, nos experimentos do planejamento fatorial da reação com adsorção de água ao longo do processo, utilizou-se a amostra B de zeólitas 3 A, pois foi a amostra que apresentou melhor relação entre as características da partícula adsorvente (porosidade) e as características do leito adsorver (porosidade e densidade de empacotamento do leito), além de ser a amostra de adsorvente com maior quantidade disponível.

4.4.3 Influência das Condições Operacionais

Existem diversos tipos de processos que levam a desativação do adsorvente, a mais comum em materiais porosos é o envelhecimento do material pela perda de área superficial, ou seja, a diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula adsorvente. A perda da área superficial é geralmente devida ao uso prolongado do adsorvente a elevadas temperaturas. Dessa forma, para analisar o efeito da regenerabilidade sobre a capacidade de adsorção do zeólito 3 A, uma amostra do adsorvente (amostra B) foi submetida a vários ciclos idênticos de reação de esterificação, tomando-se sempre o mesmo

procedimento de ativação ou regeneração do adsorvente (300°C/24h). A Figura 4.14 mostra o efeito que a regenerabilidade do adsorvente tem sobre a reação de esterificação do ácido oléico a temperatura de 90°C.

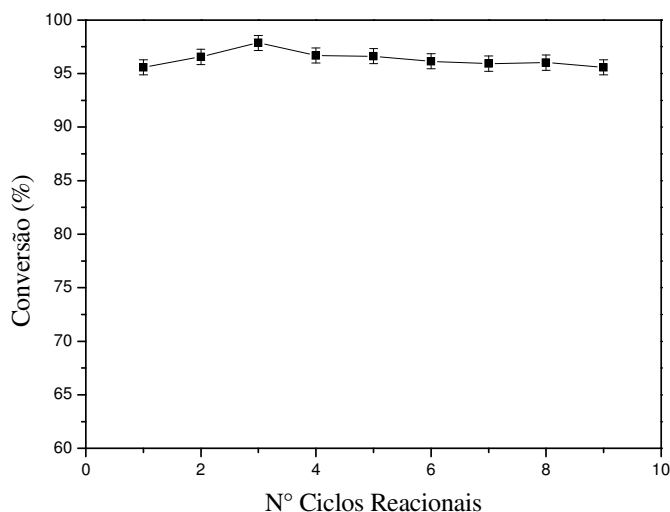


Figura 4.14 Efeito da regenerabilidade do adsorvente na conversão da reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água ao longo do processo realizada a razão molar entre reagentes de 3:1; 1% H_2SO_4 e a temperatura de 90°C.

Analisando a Figura 4.14, verifica-se pequenas variações nas conversões obtidas ao longo dos 9 ciclos de regeneração e subseqüentes etapas reacionais, indicando que não ocorreu a perda de superfície ativa do adsorvente pela exposição do material a temperatura, uma vez que a partir dessas variações o erro experimental calculado foi de $\pm 0,70\%$. Contudo, não foi possível verificar a partir de qual ciclo de regeneração, ocorre à redução da capacidade de adsorção da amostra de adsorvente por envelhecimento, ocasionado pelo uso de altas temperaturas de ativação ou regeneração.

Verificou-se no planejamento fatorial executado para a reação de esterificação sem a adsorção da água, a elevada influência da razão molar entre reagentes, uma vez que essa variável é a usualmente aplicada na literatura para favorecer o processo de obtenção de biodiesel por esterificação via catálise homogênea. Contudo, ao realizar a reação de

esterificação aplicando-se técnicas de adsorção para a remoção da água, observou-se que ao remover a água formada no processo, a quantidade necessária de álcool para favorecer a reação foi significativamente menor em relação à quantidade utilizada no processo convencional de esterificação (sem adsorção da água). Isso pode ser observado nas Figuras 4.15 e 4.16 que apresentam os resultados obtidos para reação de esterificação realizada sem e com a remoção da água por adsorção, utilizando as mesmas condições experimentais (concentração de catalisador, razão molar entre reagentes e temperatura) para ambas as reações.

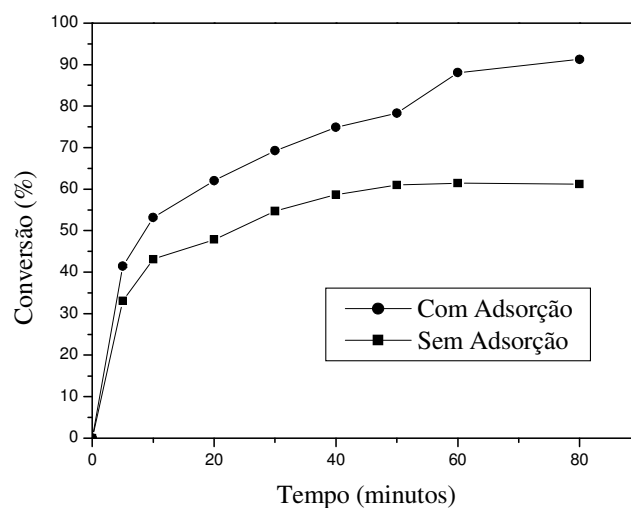


Figura 4.15 Efeito da adsorção de água sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico a 90°C, 0,5% H₂SO₄, 3:1 e N_{A0} = 0,708 mol, (■ sem adsorção, ● com adsorção).

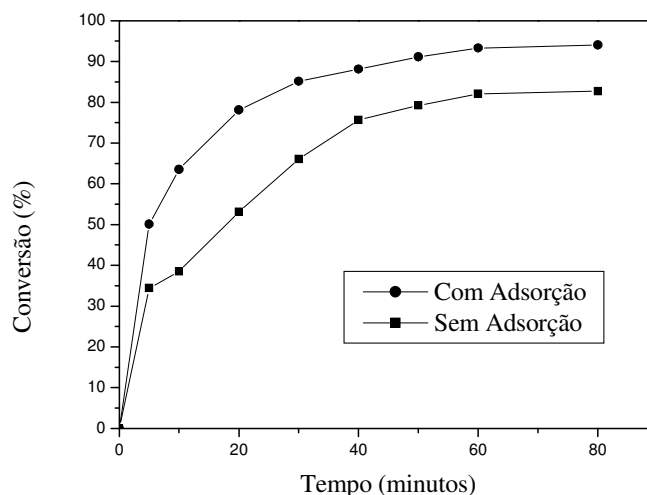


Figura 4.16 Efeito da adsorção de água sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico a 90°C, 0,5% H₂SO₄, 9:1 e N_{A0} = 0,708 mol, (■ sem adsorção, • com adsorção).

Verifica-se pela análise das Figuras 4.15 e 4.16 que as conversões para as reações de esterificação do ácido oléico realizadas com a adsorção da água foram significativamente maiores que as conversões obtidas para o processo de esterificação realizado sem adsorção da água. Observa-se que para a reação de esterificação com a adsorção da água, a menor razão molar entre o álcool/ácido oléico estudada (3:1) foi suficiente para se obter conversões superiores a 90%, já para o experimento realizado sem a adsorção da água a maior a razão molar entre reagentes (9:1) foi a que proporcionou a obtenção de conversões significativas (> 80 %). Ao realizar a remoção da água assim que é formada no processo, promove-se o deslocamento do equilíbrio químico, pois sabe-se que o equilíbrio químico de uma reação reversível pode ser deslocado para formar o produto desejado pela o uso de um excesso de um dos reagentes ou pela remoção do co-produto assim que ele é formado.

Ao comparar os resultados da reação realizada com menor excesso de álcool (3:1) e com adsorção da água com os resultados da reação realizada com elevado excesso de álcool (9:1) e sem adsorção da água ao longo do processo, verifica-se que remover o co-produto formado na reação é altamente eficiente uma vez que a conversão obtida para o processo com adsorção da água é mais elevada, pois a remoção da água durante a reação preserva a atividade do catalisador, uma vez que o mesmo não sofre solvatação. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram como o uso de elevadas concentrações de álcool na reação torna-se realmente menos

importante quando se aplica técnicas de adsorção para a remoção da água formada no processo.

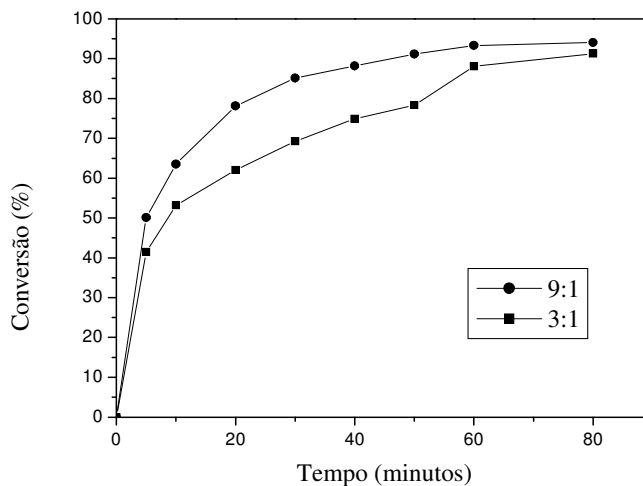


Figura 4.17 Efeito da razão molar sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico realizada com adsorção de água ao longo da reação a 90°C, 0,5% H₂SO₄ e N_{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, ● 9:1).

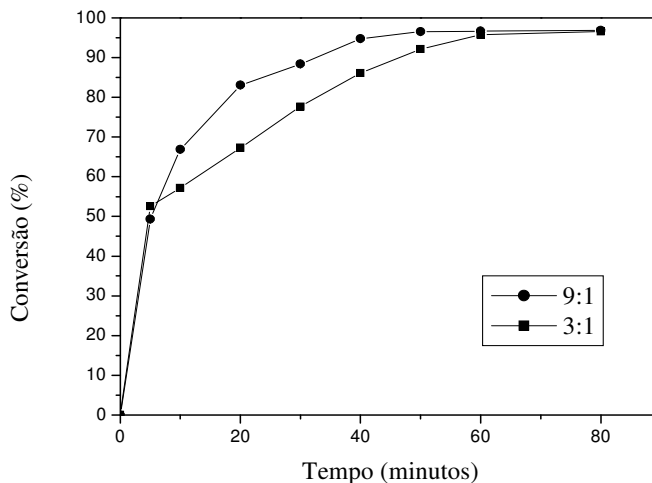


Figura 4.18 Efeito da razão molar sobre a cinética da reação de esterificação do ácido oléico realizado com adsorção de água ao longo da reação a 110°C, 0,5% H₂SO₄ e N_{A0} = 0,708 mol, (■ 3:1, ● 9:1).

Verifica-se nas Figuras 4.17e 4.18 que a necessidade de elevadas concentrações de álcool no meio reacional para promover a reação de esterificação do ácido oléico com a adsorção da água torna-se desnecessária, pois ao realizar a reação de esterificação removendo-

se a água do processo e aplicando-se a menor razão molar entre reagentes (3:1), as conversões obtidas são altamente significativas. Ao realizar a reação de esterificação com remoção da água e com um elevado excesso de álcool no meio reacional (9:1) a conversão é inicialmente mais rápida, ou seja, a conversão de equilíbrio é alcançada entre 40-50 minutos de reação. Esse fato é esperado, uma vez que a reação possui dois mecanismos de favorecimento do equilíbrio químico para o produto de interesse (elevado excesso de álcool e a remoção do co-produto formado). Para a reação realizada como remoção da água e com menor excesso de álcool no meio reacional (3:1) a conversão de equilíbrio é atingida entre 50-60 minutos de reação, uma vez que a remoção da água ao longo do processo é o único mecanismo responsável pelo deslocamento do equilíbrio químico para o produto desejado. Porém, a conversão final para a reação com adsorção e com menor excesso de álcool (3:1) é semelhante à conversão obtida para o processo com adsorção e com razão molar de 9:1.

Sabe-se que o volume do reator é função não apenas do tempo de residência necessário para atingir a conversão de equilíbrio, mas também depende da vazão volumétrica dos reagentes. Dessa forma, a possibilidade de obtenção de conversões altas aplicando-se apenas uma razão molar de 3:1 é mais interessante, tanto devido a uma menor vazão de álcool utilizada no processo como também devido à redução dos custos operacionais com as etapas de purificação do álcool residual.

Ao realizar a reação à temperatura de 110°C, a taxa de conversão obtida para a reação realizada com uma razão molar de 3:1 se aproxima mais da reação realizada com elevado excesso de álcool (9:1), pois a essa temperatura toda água que é formada na reação é mais rapidamente evaporada para posteriormente entrar em contato com a zeólita que preenche o leito adsorvedor, ficando a água retida nos poros do adsorvente.

Para os experimentos realizados com adsorção de água verificou-se uma separação de fase igual à observada para os experimentos realizados sem a adsorção da água (Figura 4.9), no qual ao se realizar os experimentos com a menor razão molar entre o álcool e o ácido oléico (3:1) e razão molar intermediária (6:1) a fase éster encontrou-se na região superior. Já para os experimentos realizados com a maior razão molar entre reagentes (9:1) a fase éster ficou na região inferior. Observou-se também um tempo de decantação das fases de 15 minutos para todos os experimentos. Os dados experimentais referente ao planejamento fatorial 2^3 completo realizado para a reação de esterificação com a remoção da água por adsorção são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3 para a conversão da reação de esterificação do ácido oléico com a adsorção da água formada no processo.

Experimento	T (°C)	Concentração de catalisador (%)	Razão molar álcool/ácido oléico (A/AO)	Conv (%)
1	90	0,5	3:1	91,26 ± 0,30
2	110	0,5	3:1	96,54 ± 0,30
3	90	1,0	3:1	94,43 ± 0,30
4	110	1,0	3:1	98,76 ± 0,30
5	90	0,5	9:1	94,06 ± 0,30
6	110	0,5	9:1	96,86 ± 0,30
7	90	1,0	9:1	97,59 ± 0,30
8	110	1,0	9:1	99,67 ± 0,30
9 c	100	0,75	6:1	97,11 ± 0,30
10 c	100	0,75	6:1	97,37 ± 0,30
11 c	100	0,75	6:1	97,71 ± 0,30

Erro Experimental = ± 0,30.

Na Tabela 4.8 verifica-se que as maiores conversões obtidas foram para os experimentos 4 e 8. Avaliando-se estatisticamente os resultados, foram obtidos os efeitos estimados apresentados na Tabela 4.9, calculados considerando também 3 tipos de interações, entre as variáveis estudadas.

Tabela 4.9 Estimativas dos efeitos principais e suas interações na conversão do ácido oléico a ésteres metílicos.

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão.	p
Média	96,48765	0,330587	0,000000
T (°C)	3,62402	0,775296	0,018493
Cat (%)	2,93285	0,775296	0,032380
Álcool	1,79877	0,775296	0,103074
T*Cat	-0,41506	0,775296	0,629543
T*Álcool	-1,18098	0,775296	0,225072
Cat*Álcool	0,23742	0,775296	0,779449
T*Cat*Álcool	0,05850	0,775296	0,944606

T - Temperatura; Cat – Conc. de Catalisador; Álcool - Razão molar entre reagentes.

Analisando-se os efeitos obtidos da estatística (Tabela 4.9), observa-se que as variáveis temperatura e concentração de catalisador foram as que se apresentaram estatisticamente significativas para 95% de confiança. Ambas as variáveis significativas estatisticamente afetaram de maneira positiva a resposta conversão, ou seja, quanto maior o

valor dessas variáveis maior foi a resposta conversão. Verifica-se também que a variável temperatura foi a mais significativa, uma vez que apresenta o menor valor para o teste p.

O fato da variável temperatura ser mais significativa deve-se tanto ao aumento da movimentação térmica e energética das moléculas reagentes, que promove o aumento do número de moléculas capazes de passar ao estado de transição, como também a maior rapidez com que a água formada na reação é evaporada ao se realizar os experimentos a temperaturas mais próximas da temperatura de ebulição da água.

Já a concentração de catalisador ser positivamente significativa, refere-se ao fato de que, ao realizar as reações a elevadas temperaturas, tanto a água formada na reação como o álcool. Permanece um período de tempo pequeno no meio reacional, uma vez que eles são continuamente evaporados e depois condensados para entrar em contato com a zeolita que preenche o corpo central da coluna, sendo a água removida por adsorção e o metanol (desidratado) retornando ao meio. Dessa forma, quanto maior for a concentração de catalisador maior será o número de sítios ativos para que o álcool reaja antes de ser novamente evaporado, pois conforme a Figura 4.8, os ácidos graxos são protonados pelo catalisador (H^+) para posteriormente sofrer o ataque de adição nucleofílica do álcool levando a formação dos ésteres metílicos.

Para a reação de esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada ao longo do processo, a razão molar torna-se estatisticamente não significativa no intervalo de confiança de 95%. Contudo, a concentração de álcool é importante, para o processo no intervalo de confiança 90%, dado o seu valor de $p = 0,103$. A importância do álcool deve-se ao fato de que a presença dele é fundamental para a formação da espécie química intermediária responsável pela transformação dos ácidos graxos em ésteres metílicos (passo 4 da Figura 4.8).

Considerando os coeficientes de regressão linear obtidos foi possível escrever o modelo matemático de primeira ordem para todas as variáveis a 95% de confiança (Equação 4.2).

$$\begin{aligned} \text{Convers\~ao\%} = & 53,0910 + 0,3791T + 15,5571Cat + 2,4418\text{Álcool} - 0,1064TxCat & (4.2) \\ & \pm 7,5696 & \pm 0,0753 & \pm 9,5751 & \pm 1,1284 & \pm 0,0952 \\ & - 0,0226Tx\text{Álcool} - 0,2316Catx\text{Álcool} + 0,0039TxCatx\text{Álcool} \\ & \pm 0,0112 & \pm 1,4273 & \pm 0,01420 \end{aligned}$$

O teste ANOVA (Tabela 4.10) correspondente a resposta conversão indica um coeficiente de determinação de 0,93651. Observa-se também na Tabela 4.10, que o valor do $F_{\text{calculado}}$ correspondente a regressão no nível de significância de 95%, quando comparado com o F_{tabelado} , mostra uma regressão não significativa, pois o seu valor é menor que o valor do F_{tabelado} . A inadequação do modelo proposto também pode ser visualizada na Figura 4.19 que apresenta os resíduos *versus* os valores preditos para o modelo ajustado. Verifica-se uma distribuição não aleatória dos pontos, uma vez que para o modelo ser considerado significativo essa distribuição tem que ser totalmente aleatória.

Como o modelo de 1ª ordem apresentou falta de ajuste aos dados experimentais é provável que um modelo não linear represente melhor os resultados obtidos, uma vez que a reação de esterificação realizada com a remoção da água não depende apenas dos parâmetros típicos de uma reação química (contato entre os reagentes, forças intermoleculares das moléculas e etc), mas também depende da interação energética da molécula de água (sorbato) com a superfície do adsorvente (zeólito 3 A). O modelo quadrático não foi fixado devido à impossibilidade de aumentar a faixa de temperatura a ser aplicada para um planejamento do tipo composto central⁶, uma vez que a máxima temperatura alcançada pelo o equipamento era de 120°C.

Tabela 4.10 ANOVA para a reação de esterificação com adsorção da água formada no processo. R (coeficiente de determinação) = 0,93651; $F_{7; 3; 0,05} = 8,84$.

Fatores	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{Calculado}}$
Regressão	53,1950	7	7,5993	6,3217
Erro	3,6065	3	1,2021	
Total SS	56,8015	10		

⁶ Planejamento do tipo composto central (PCC) é um planejamento fatorial que a análise da regressão dos resultados leva a um modelo quadrático, devido adição de pontos axiais. Pontos axiais são pontos adicionados ao planejamento do tipo 2^K quando se tem o interesse em ajustar a resposta experimental a um modelo de segunda ordem.

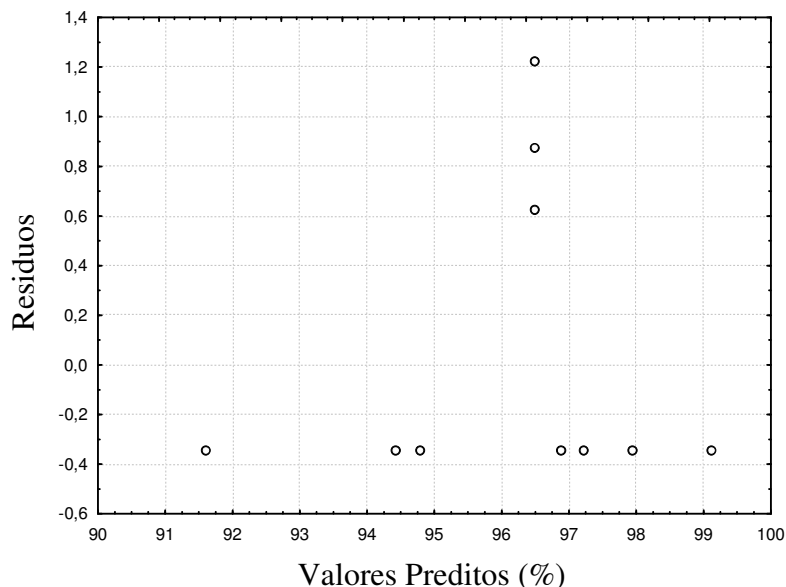


Figura 4.19 Gráfico de resíduos *versus* valores preditos pelo modelo polinomial de 1ª ordem para conversão da reação de esterificação com a adsorção da água formada no processo.

Dessa forma, a superfície resposta apresentada na Figura 4.20 é avaliada apenas quanto à tendência das variáveis temperatura e concentração de catalisador (significativas a 95% de confiança). Verifica-se que para se obter elevados valores de conversão deve-se aplicar temperaturas mais próximas ao nível superior estudado (+1). Esse resultado indica o que já foi discutido, ao se aplicar temperaturas mais próximas a temperatura de ebulição da água, maior será a concentração de água evaporada para posteriormente ser condensada e, conseqüentemente, ficar retida nos poros do zeólito 3 A.

Nota-se também que com o aumento da temperatura a concentração de catalisador passa a influenciar na resposta conversão, sendo que a partir de valores de concentração de catalisador acima do nível central estudado (0) a conversão torna-se maior, pois maior será o número de ácidos graxos protonados para reagir com o álcool existente no meio reacional.

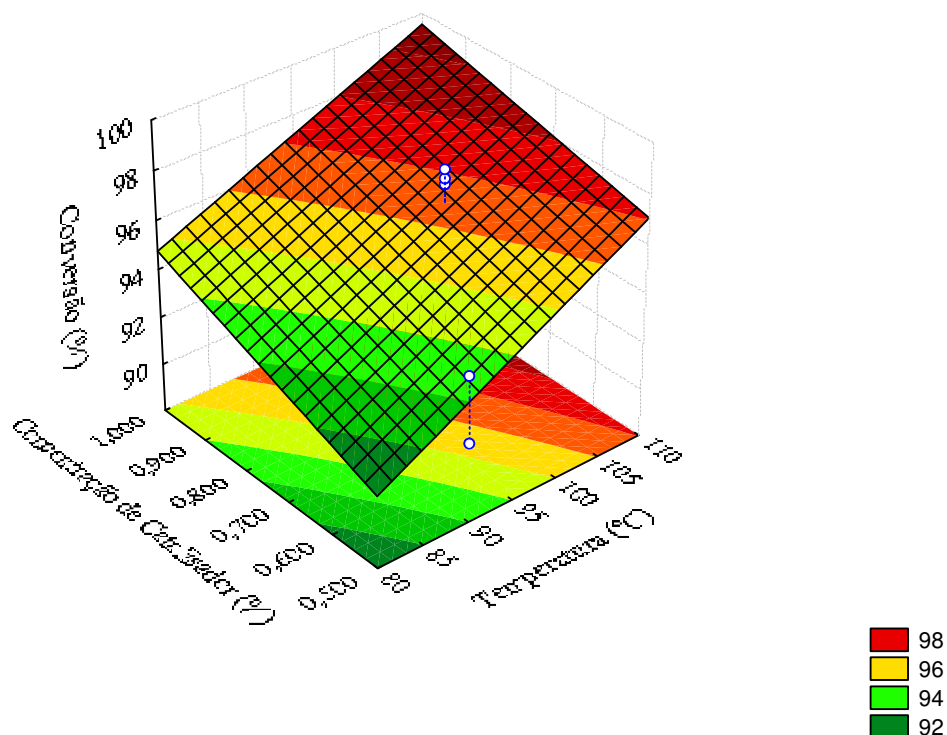


Figura 4.20 Superfície de resposta para conversão da reação de esterificação com a adsorção da água ao longo do processo em função da concentração de catalisador e da temperatura a uma razão molar entre o álcool e o ácido oléico de 6:1.

4.5 Reações de Esterificação Sem remoção da Água e Com Leito Adsorvedor Vazio

Como comentado na seção de “Matérias e Métodos” os experimentos realizados com a coluna adsorvedora vazia teve como objetivo verificar a influência do preenchimento do leito com partículas desativas (esferas de vidro) no comportamento cinético das reações de esterificação realizadas sem adsorção.

Dessa forma, as Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados para as reações de esterificação conduzidas, sem adsorção da água formada no processo (metodologia descrita no item 3.5.1); sem adsorção da água formada no processo realizada com o corpo central da coluna adsorvedora vazia (metodologia descrita no item 3.5.2) e com adsorção da água

formada no processo (metodologia descrita no item 3.5.3), em todos os experimentos aplicou-se as mesmas condições de temperatura, concentração de catalisador e razão molar entre reagentes.

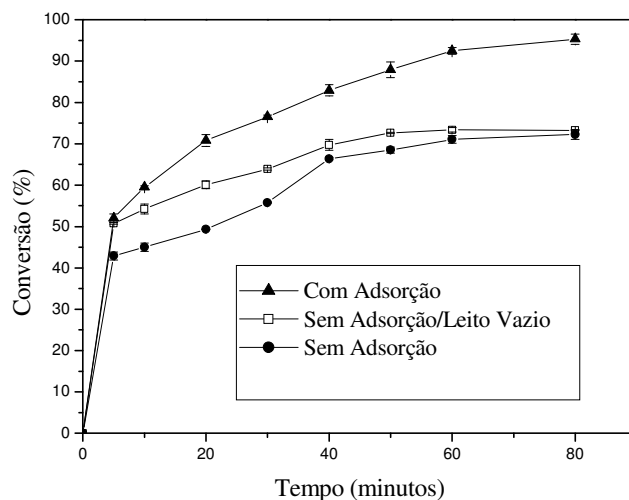


Figura 4.21 Análise das diferentes características do leito adsorvedor na reação de esterificação do ácido oléico, realizada a temperatura de 90°C, 1% H₂SO₄ e razão molar entre reagentes de 3:1 (● sem adsorção; □ sem adsorção e com a coluna vazia; ▲ com adsorção).

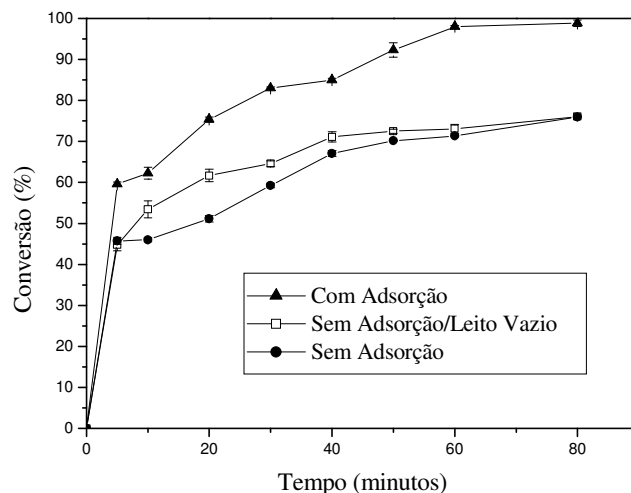


Figura 4.22 Análise das diferentes características do leito adsorvedor na reação de esterificação do ácido oléico, realizada a temperatura de 100°C, 1% H₂SO₄ e razão molar entre reagentes de 3:1 (● sem adsorção; □ sem adsorção e com a coluna vazia; ▲ com adsorção).

A análise das Figuras 4.21 e 4.22 mostra que a taxa de conversão nos minutos iniciais da reação de esterificação do ácido oléico sem a adsorção da água realizada com o corpo central da coluna adsorvedora vazia é um pouco maior do que para a reação sem a adsorção da água formada realizada com o leito adsorvedor preenchido com partículas desativadas. A maior conversão para os experimentos sem adsorção e com leito vazio deve-se ao fato de que a mistura de água/metanol que é continuamente evaporada e condensada durante o tempo de reação, não sofre nenhuma resistência referente ao atrito entre o líquido e as partículas que preenchem o leito, uma vez que a coluna está vazia.

Contudo, observa-se que depois de decorrido 40 minutos do tempo de reação a conversão se estabiliza e se aproxima do valor para os experimentos realizados sem adsorção e com leito preenchido com partículas desativas. Esta observação comprova o que foi constatado no item 4.3, ou seja, ao conduzir as reações de esterificação pelo processo convencional (sem a remoção da água formada na reação) é necessário, elevadas concentrações de álcool no meio reacional para promover o equilíbrio químico para formação dos ésteres metílicos de ácido oléico, pelo fato de que a água formada ao longo da reação prejudica a reação de interesse e a torna mais lenta pela desativação do catalisador. Percebe-se ainda nas Figuras 4.21 e 4.22,

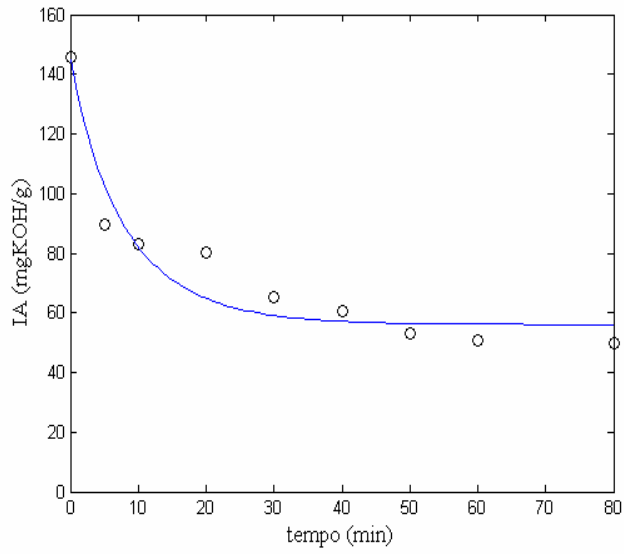
como observado no item 4.4, que o processo realizado com a remoção da água por adsorção é altamente eficiente, pois verifica-se a obtenção de conversões muito mais significativas quando comparadas aos processos realizados sem a remoção da água assim que é formada na reação.

4.6 Determinação de Parâmetros Cinéticos da Reação de Esterificação do Ácido Oléico

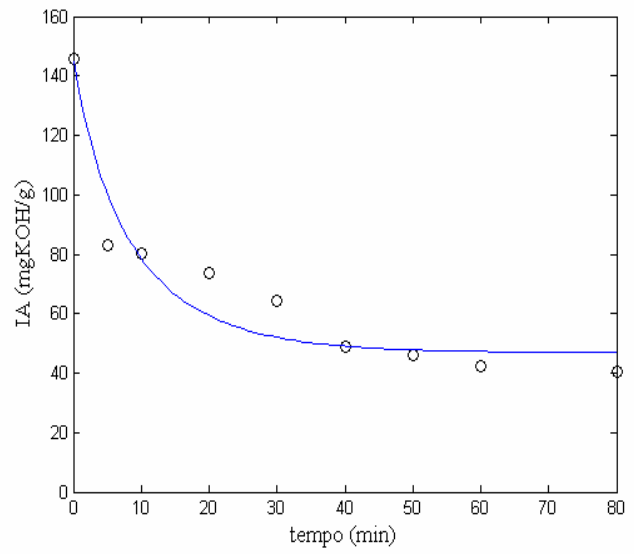
A seguir apresentam-se os principais parâmetros cinéticos obtidos para a reação de esterificação realizadas sem e com adsorção de água ao longo do processo. A modelagem foi realizada conforme descrito na seção de “Materiais e Métodos”, tomando como base a menor concentração de álcool aplicada neste estudo (3:1).

4.6.1 Reações de Esterificação Sem a Remoção da Água por Adsorção (controle)

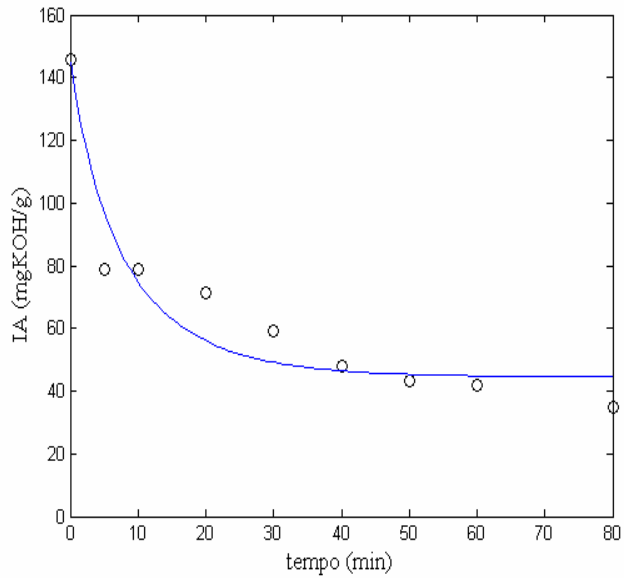
As curvas cinéticas do processo de esterificação sem remoção da água por adsorção são apresentadas na Figura 4.23. Observa-se que os gráficos A, B, C e D correspondem aos experimentos realizados a temperatura de 80, 90, 100 e 110°C, respectivamente. Verifica-se que os dados experimentais foram confrontados com um modelo de segunda ordem (Equação 3.13) e que a concentração inicial de ácido oléico (2,255 mol/L) equivale a uma acidez livre de 145,6 mgKOH/g.



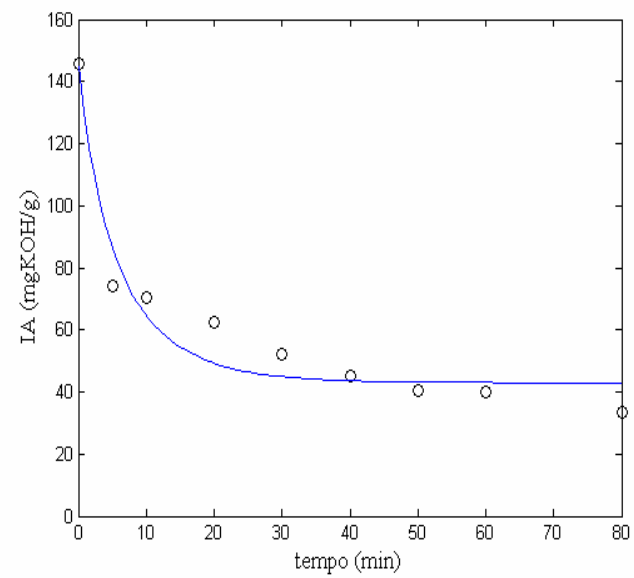
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.23 Ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados experimentais da reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água (3:1, 1% H₂SO₄ e temperatura: **A** 80°C, **B** 90°C, **C** 100°C e **D** 110°C).

A partir da regressão não linear dos dados experimentais apresentada na Figura 4.23, determinou-se os valores k para as quatro temperaturas estudadas (Tabela 4.11).

Tabela 4.11 Valores de constante de velocidade para a reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção da água formada a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k (L ³ /mol · min)
80	0,00611
90	0,00656
100	0,00754
110	0,01012

Como esperado, os valores de k aumentam com a elevação da temperatura de reação. Contudo, esse aumento não é muito significativo, uma vez que para a reação realizada a 110°C o valor da constante é cerca de 1,65 vezes maior que para a reação realizada a 80°C.

A Figura 4.24 apresenta a estimativa da energia de ativação (E_a) para a reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção da água formada no processo.

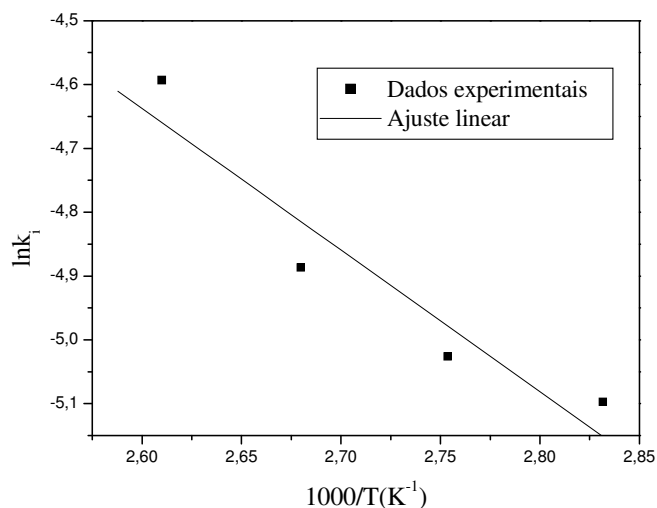


Figura 4.24 Estimativa da energia de ativação para a reação de esterificação do ácido oléico sem adsorção de água a razão molar entre reagentes de 3:1 e 1% H₂SO₄.

O valor de E_a estimado foi de aproximadamente 18,43 kJ/mol para um coeficiente de correlação (R^2) de 0,90. Sendzikiene *et al.* (2004) determinaram para a reação de esterificação do ácido oléico catalisada pelo ácido sulfúrico um valor de energia de ativação de 13,3 kJ/mol para faixa de temperatura de 20 a 60°C, evidenciando que a reação é controlada pela difusão dos reagentes no meio reacional, principalmente, quando as reações são realizadas com elevada concentração inicial de ácido oléico.

Contudo, observa-se que o valor do coeficiente de correlação (R^2) não foi muito significativo, uma vez que um bom ajuste do modelo proposto aos dados experimentais é justificado por um valor de R^2 mais próximo de 1. Esse fato deve-se ao distanciamento dos pontos experimentais a linha do modelo, observado entre 20 a 30 minutos de tempo de reação para as quatro temperaturas estudadas (Figura 4.23).

Como comentado anteriormente, o aumento da concentração de água, à medida que a reação progride, reduz a ação catalítica do ácido sulfúrico e desloca o equilíbrio químico para a hidrólise dos ésteres, diminuindo o rendimento da reação de interesse (esterificação). Conforme reportado por Liu *et al.* (2006), a constante de taxa da reação de esterificação de ácidos graxos (k_1 da Equação 3.13) possui uma dependência exponencial em relação à concentração de água. Essa dependência torna a cinética da reação de esterificação cada vez mais complexa e lenta, sendo necessário incluir a relação termodinâmica entre a constante de taxa da reação e concentração de água na lei de velocidade, que preveja, de maneira mais significativa, o impacto da água no mecanismo e conseqüentemente na cinética do processo.

Dessa forma, o afastamento dos pontos experimentais ao modelo proposto no intervalo de tempo entre 20 -30 minutos de reação pode ser justificado pelo impacto negativo da água na cinética do processo. Verifica-se na Figura 4.23 que inicialmente ocorre uma queda acentuada da acidez livre do sistema, na qual a concentração de água formada não afeta significativamente a reação, de modo que, ao desconsiderar a influência termodinâmica da concentração de água na constante de taxa da reação, o modelo proposto se ajustou bem aos dados experimentais. Todavia, com o progresso da reação e conseqüentemente aumento da concentração de água no meio, a partir de 20 minutos de reação, o índice de acidez reduz lentamente, apresentando um comportamento exponencial neste intervalo de tempo, mostrando a necessidade de considerar-se a influência da água na lei de velocidade. Porém, a partir de 40 minutos de reação os dados experimentais voltam ser bem ajustados ao modelo

proposto (lei de velocidade sem considerar a influencia da água na constante de taxa da reação). Isso pode ser justificado pelo fato de que a temperatura do sistema torna-se mais importante do que a influência negativa da água, aumentando a velocidade da reação direta, ou seja, a constante de taxa da reação (k_1) é mais fortemente dependente da temperatura do que da concentração de água, tornando a lei de velocidade proposta bem ajustada aos dados experimentais neste intervalo de tempo.

Resultados anteriores (item 4.3) mostraram que o efeito negativo da água pode ser minimizado à medida que se aplica uma maior concentração de álcool no meio reacional. Sabe-se que ao aplicar elevado excesso estequiométrico de álcool o equilíbrio químico é promovido para formação do éster, o que torna a constante de taxa da reação de esterificação (k_1) maior, aumentando a velocidade de reação de interesse (esterificação).

4.6.2 Reações de Esterificação Com a Remoção da Água por Adsorção

A Figura 4.25 apresenta as curvas cinéticas para a reação de esterificação com a remoção da água formada por adsorção. Os gráficos A, B, C e D da Figura 4.25 correspondem aos experimentos realizados à temperatura de 80, 90, 100 e 110°C, respectivamente.

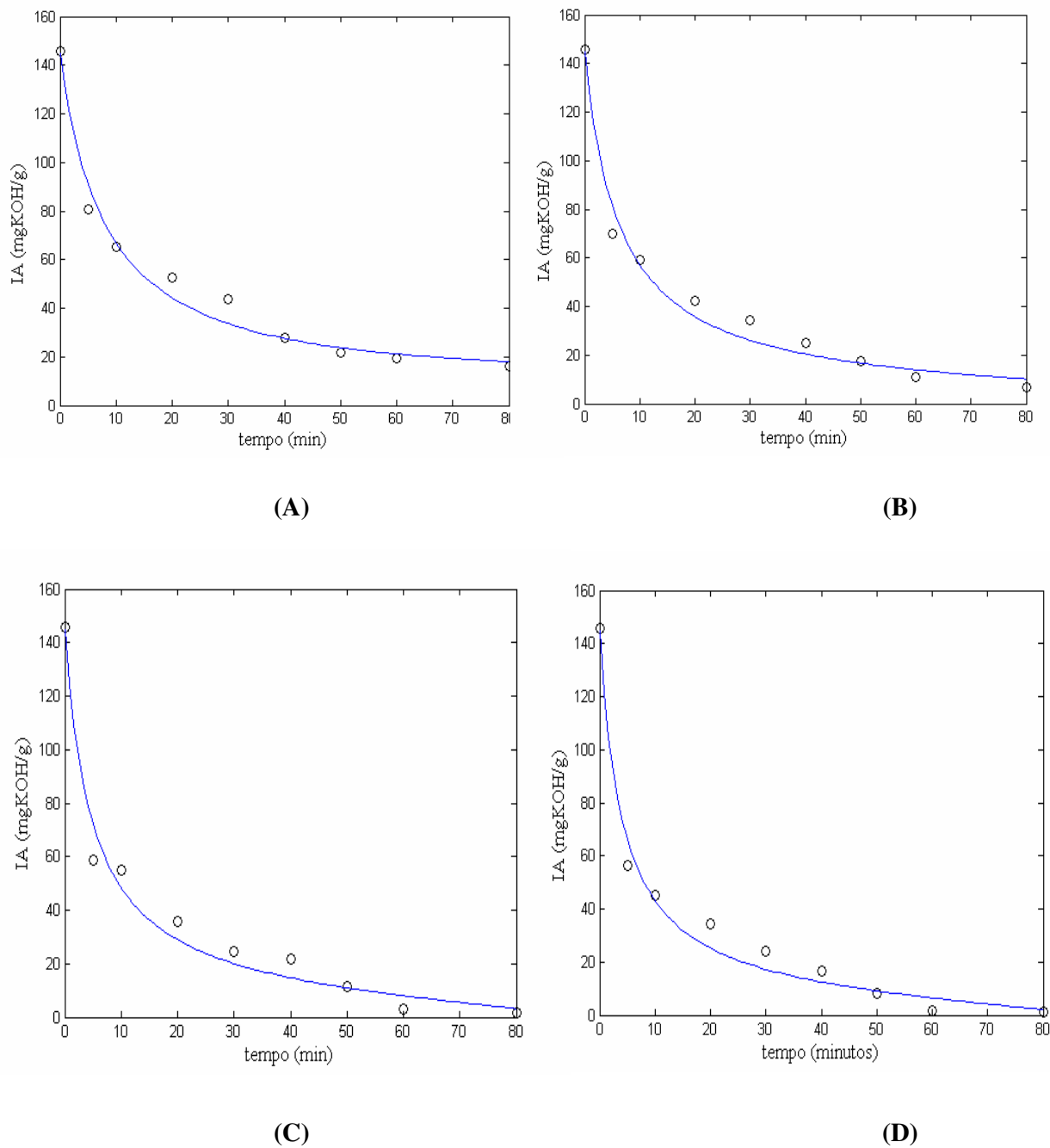


Figura 4.25 Ajuste do modelo de 2ª ordem aos dados experimentais da reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água (3:1, 1% H₂SO₄ e temperatura: **A** 80°C, **B** 90°C, **C** 100°C e **D** 110°C).

Também a partir da regressão não linear dos dados experimentais apresentados na Figura 4.25, determinou-se os valores k para as quatro temperaturas estudadas (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 Valores de constante de velocidade para a reação de esterificação do ácido oléico com adsorção da água formada a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k (L ³ /mol · min)
80	0,00858
90	0,01126
100	0,01453
110	0,01725

Verifica-se pela Tabela 4.12 que ao remover a água formada na reação de esterificação o processo torna-se um pouco mais sensível a temperatura, uma vez que o valor de k para a reação realizada a 110°C é 2 vezes maior em comparação ao valor de k obtido para a reação conduzida a 80°C. A Figura 4.26 apresenta a estimativa da energia de ativação (E_a) para a reação de esterificação do ácido oléico com adsorção da água formada no processo.

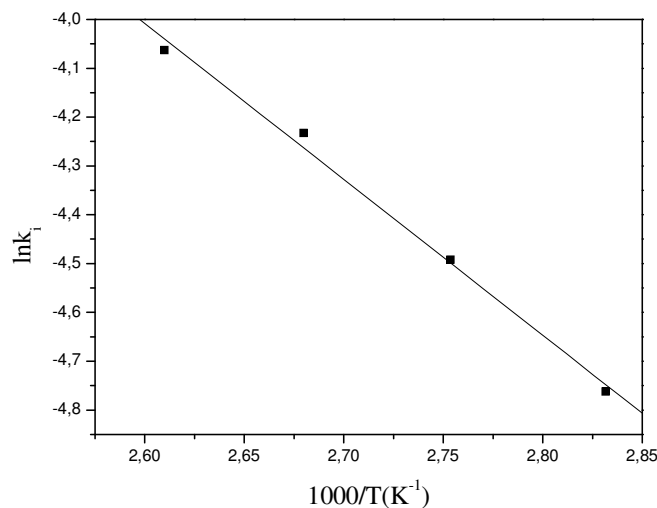


Figura 4.26 Estimativa da energia de ativação para a reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água a razão molar entre reagentes de 3:1 e 1% H₂SO₄.

Para a reação de esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada no processo foi obtido um valor de energia de ativação aparente (E_a) de aproximadamente 26,66 kJ/mol para um R^2 de 0,99. Verifica-se que ao adsorver a água formada na reação, o valor de energia de ativação aparente para as mesmas condições de concentração de catalisador, razão molar entre reagentes e faixa de temperatura apresenta-se maior do que o obtido para reação de esterificação sem a remoção da água formada. Confirmando, que a reação tornou-se mais sensível a temperatura, pois a quantidade de água adsorvida no processo será maior à medida que a temperatura de reação se aproxima da temperatura de ebulição da água, pois garantimos que toda água formada no processo foi evaporada para posteriormente entrar em contato com leite preenchido com o adsorvente, ficando a água retida na fase adsorvida.

Diferentemente, do que ocorreu com a modelagem do processo de esterificação convencional, na qual apresentou um coeficiente de correlação (R^2) menos significativo, o modelo de 2ª ordem proposto para o processo de esterificação aplicando-se técnicas de adsorção, apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, justificado pelo valor do coeficiente de correlação que foi de 0,99.

Observa-se na Figura 4.25 que ao longo da curva cinética de reação os dados experimentais não apresentam nenhum distanciamento significativo ao modelo, mostrando que ao se promover a remoção da água formada no processo, o efeito negativo da mesma na reação torna-se insignificante na lei de velocidade proposta, mesmo ao realizar a reação de esterificação com menor excesso estequiométrico de álcool (3:1). Dessa forma, verifica-se, como observado anteriormente, que remover a água ao longo do processo é bastante eficiente, uma vez que apenas com um excesso de 200% de álcool no meio reacional, o índice de acidez reduziu para níveis consideráveis. Diferentemente, do processo convencional que apresenta ao término do tempo de reação uma acidez bastante elevada.

Portanto, tal característica justifica a aplicação da adsorção como mecanismo de otimização do processo de obtenção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos.

4.7 Caracterização do Biodiesel Produzido

A Tabela 4.13 apresenta os teores de ésteres metílicos obtidos para o biodiesel produzido, aplicando-se técnicas de adsorção para a remoção da água formada na reação. As condições experimentais empregadas foram: razão molar de 3:1, concentração de 1% catalisador e temperaturas de 90°C e 100°C, respectivamente. As concentrações de ésteres foram determinadas pela análise de cromatografia gasosa (CG/MS). Os cromatogramas das respectivas amostras estão apresentados no anexo C. Os valores foram determinados antes da etapa de purificação do combustível obtido.

Tabela 4.13 Composição de ésteres de ácidos graxos obtido no processo de esterificação com a remoção da água formada no processo por adsorção antes da purificação.

Nomenclatura Usual	Composição do Biodiesel obtido a 90°C (%)	Composição do Biodiesel obtido a 100°C (%)
Metil éster de Ácido mirístico	1,95	1,56
Metil éster de Ácido palmítico	6,56	0,00
Metil éster de Ácido palmitoléico	1,13	3,74
Metil éster de Ácido oléico	89,30	94,13
Total de metil ésteres de ácidos graxos	98,94	99,43

Verifica-se na Tabela 4.13 que os teores de ésteres metílicos obtidos foram de 98,94 % e 99,43 % para as condições operacionais de 1% H₂SO₄, razão molar de 3:1 e temperaturas de 90°C e 100°C, respectivamente. Observa-se também que os ésteres de ácidos graxos identificados na análise CG/MS correspondem aos mesmos ácidos graxos encontrados na análise realizada na amostra de ácido oléico (Tabela 4.14). Contudo, as proporções dos ésteres de ácidos graxos identificados diferem da proporção dos respectivos ácidos graxos determinados na análise da amostra de ácido oléico (Tabela 4.14). Essa diferença pode ser justificada, pelo fato de que o ácido oléico é comercializado pela VETEC em garrafas de 1 litro. Dessa forma, a proporção dos diferentes ácidos graxos existentes nas amostras de biodiesel analisadas, varia de acordo com o lote de ácido oléico utilizado nas sínteses de biodiesel.

Tabela 4.14 Ácidos graxos presentes na amostra de ácido oléico estudada.

Ácidos Graxos	Composição (%)
Ácido mirístico	0,85
Ácido palmítico	2,55
Ácido palmitoléico	2,20
Ácido oléico	94,4
Total de ácidos graxos	100,00

A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido a partir da reação de esterificação com a remoção da água por adsorção, antes da etapa de purificação.

Tabela 4.15 Parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido pela esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada no processo por adsorção antes da purificação.

Parâmetros	Biodiesel obtido a 90°C	Biodiesel obtido a 100°C	Limite ANP
Índice de Acidez (mgKOH/g)	13,49	8,91	0,50
Densidade 20°C (kg/m³)	861,20	866,00	850-900
Viscosidade Cinemática 40°C (mm²/s)	4,43	4,65	3,0-6,0
Teor de Umidade (%)	0,17	0,15	0,05
Índice de Iodo (g/100g)	95,43	97,18	**

** Vide anexo A.

Percebe-se na Tabela 4.15 que a densidade, viscosidade cinemática e o índice de iodo estão nos limites permitidos pela Resolução 07 da ANP para biodiesel puro (B100). Verifica-se ainda que o índice de acidez das duas amostras não se encontra no valor especificado pela ANP. Ao comparar os valores de teores de ésteres obtidos pela análise de CG/MS (98,94 % e 99,43 % para as amostras obtidas a 90 e 100°C, respectivamente), com os valores calculados pela análise do índice de acidez (96,20 e 99,34 % para as amostras obtidas a 90 e 100°C, respectivamente). Observa-se que a análise do índice de acidez é satisfatória para o acompanhamento da reação de esterificação, uma vez que são semelhantes os valores para ambas as análises (índice de acidez e CG/MS). Dessa forma, a acidez determinada para as amostras (Tabela 4.14) pode corresponder ainda, tanto à presença de ácido sulfúrico no meio

como também a ácidos graxos não reagidos. Verifica-se também que após a reação de esterificação o teor de água para ambas as amostras ultrapassa o valor especificado pela ANP.

Como alternativa para atingir todas as especificações exigidas pela ANP realizou-se um procedimento de purificação, que consistiu em uma etapa de lavagem com água, com intuito de arrastar a acidez inorgânica presente no meio (H_2SO_4) e uma etapa de evaporação da água residual. A escolha da purificação do biodiesel aplicando-se uma lavagem com água deve-se a fácil separação de fases entre o éster e água, pois caso se aplicasse a neutralização com NaOH a separação de fases seria difícil, devido a formação de emulsões estáveis, pela reação da base com os ácidos graxos livres ainda presentes na amostra. Após as etapas de purificação os parâmetros físico-químicos do biodiesel foram determinados. A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos para ambas às amostras.

Tabela 4.16 Parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido pela esterificação do ácido oléico com a remoção da água formada no processo por adsorção depois da purificação.

Parâmetros	Biodiesel obtido a 90°C	Biodiesel obtido a 100°C	Limite ANP
Índice de Acidez (mgKOH/g)	7,40	2,80	0,50
Densidade 20°C (kg/m ³)	867,50	868,60	850-900
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /s)	5,19	5,69	3,0-6,0
Teor de Umidade (%)	0,04	0,02	0,05
Índice de Iodo (g/100g)	93,60	96,76	**

** Vide anexo A.

A Tabela 4.16 mostra que após a etapa de purificação o valor de acidez para ambas as amostras reduziu, o que confirma a existência de acidez inorgânica solúvel na amostra. Contudo, os valores determinados ainda ultrapassam os valores especificados pela ANP, o que mostra que essa acidez residual também deve-se a ácidos graxos não convertidos a ésteres metílicos. Verifica-se também que o teor de umidade das amostras reduziu para valores especificados pela ANP.

5 CONCLUSÕES

A acidez referente à amostra de ácido oléico utilizado nas sínteses de biodiesel por esterificação é devida a uma mistura de ácidos carboxílicos de cadeia saturada e insaturada, conferindo a amostra analisada uma pureza em relação ao ácido oléico na faixa de 90-95 %, ideal para o processo de esterificação.

O aparato experimental se mostrou adequado, versátil e reprodutivo para a obtenção de dados experimentais relativos à produção de biodiesel pela esterificação de ácidos graxos via catálise homogênea.

As reações de esterificação realizadas sem a remoção da água formada no processo apresentou elevada dependência em relação à concentração de álcool no meio reacional, pois as maiores conversões foram obtidas para uma razão molar entre reagentes de 9:1. A análise dos resultados obtidos do planejamento experimental fatorial 2^3 mostrou que tanto a concentração de catalisador como a razão molar entre reagentes (concentração de álcool) foram significativas estatisticamente para a resposta conversão a 95 % de confiança. O melhor resultado experimental foi obtido a temperatura de 110°C com uma razão molar de 9:1 e uma concentração de 1% de catalisador

Observou-se que a remoção do co-produto (água) assim que é formado na reação de esterificação é mais eficiente que a utilização de elevadas concentrações de álcool no meio reacional, pois as conversões obtidas para o processo realizado com a adsorção da água foram maiores que as obtidas pelo processo convencional de esterificação.

Para os experimentos realizados com a adsorção da água formada no processo, a necessidade de elevadas concentrações de álcool no meio reacional tornou-se desnecessária, uma vez que a menor razão molar entre reagentes estudada (3:1) foi suficiente para a obtenção de conversões altamente significativas.

A análise dos resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 2^3 para a reação de esterificação com a remoção da água por adsorção mostrou que a temperatura e a concentração de catalisador foram estatisticamente significativas para o intervalo de confiança estudado (95%). Quanto maior a temperatura e a concentração de catalisador, melhor foi o resultado observado.

O modelo linear proposto para a resposta conversão da reação sem adsorção de água mostrou-se altamente significativo, com uma boa concordância entre valores preditos e observados. Já o modelo linear proposto para a reação realizada com a remoção da água mostrou-se inadequado para prever os dados experimentais do processo aplicando-se técnicas de adsorção.

Não foi verificada a perda da capacidade de adsorção da zeólita pela redução da área superficial ocasionada pelo uso do material em vários ciclos de regeneração.

Observou-se um comportamento dinâmico muito semelhante para as reações de esterificação realizadas com a coluna preenchida com partículas desativas e as realizadas com a coluna adsorvedora vazia.

O estudo cinético da reação de esterificação do ácido oléico sem a remoção da água formada no processo apresentou um valor de energia de ativação aparente de 18,43 kJ/mol para um coeficiente de correlação (R^2) de 0,90. Já para a reação de esterificação com a remoção da água ao longo do processo apresentou um valor de energia de ativação aparente de 26,66 kJ/mol para um coeficiente de correlação (R^2) de 0,99. Mostrando que ao aplicar técnicas de adsorção para promover a reação, o sistema torna-se mais sensível a temperatura.

A análise do índice de acidez para determinação da conversão da reação foi satisfatória e pode ser utilizada para determinar a dinâmica da reação, uma vez que conversão calculada pelo índice de acidez da amostra é equivalente ao teor de ésteres determinado por CG/MS.

Na caracterização do biodiesel produzido pelo processo com adsorção da água formada os parâmetros de densidade, índice de iodo e viscosidade cinemática atenderam as especificações exigidas pela ANP. O índice de acidez não atendeu as especificações da resolução 07 da ANP, contudo, obteve-se ao aplicar a metodologia desenvolvida no respectivo trabalho, elevados teores de ésteres metílicos (98,94 % e 99,43 % para as amostras obtidas a razão molar de 3:1, concentração de 1% de catalisador e temperaturas de 90 e 100°C, respectivamente).

A melhor condição experimental da reação com adsorção é a temperatura de 100°C com uma razão molar de 3:1 e uma concentração de 1% de catalisador. Comprovando que a utilização de técnicas de adsorção na reação de esterificação é viável para uma possível aplicação industrial.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou a viabilidade do uso de técnicas de adsorção para a otimização da reação de esterificação de ácidos graxos para a obtenção de biodiesel. A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnicas-econômicas para aplicação em escala industrial. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- (1) Realizar experimentos com óleos residuais de elevada acidez para verificar o comportamento do processo na presença de triglicerídeos;
- (2) Aplicar as condições operacionais de reação em uma planta piloto de produção de biodiesel;
- (3) Estudar a influência dos parâmetros reacionais sobre aspectos econômicos, com o intuito de verificar a viabilidade do processo em escala industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca- 5a-40- Free Fatty Acids**, 1997. 2p.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Cd- 1-25- Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method**, 1997. 4p.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Cd- 3d-63- Acid Value**, 1997. 2p.

American Society for Testing and Materials. ASTM. **Annual Boob of ASTM , Section 5 – Petroleum Produets, Lubricants and Fossil Fuels**, 2001.

BARCZA, M.V. Processos unitários orgânicos: Esterificação, Disponível em:<<http://www.dequi.faequil.br/~barcza/Esterificacao.pdf>>. Acesso em: 18 Jun. 2007.

BRITO, F.H.M. **Adsorção em zeólita 3 A**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Física Gleb Wataglin, Campinas –SP, 1985.

CAMACHO, L.; CARVALHO, L.G.; BRITO, P.P.; SANTOS, R.T.P.; ARANDA, D.A.G. Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. **3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, Salvador, 2005.

CAMPO, A.; CARMELLO, E.C. **Biodiesel e agricultura familiar no Brasil**: Resultados socioeconômicos e expectativa futura; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 49-66, 2006.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. **Transactions of the ASAE**, v. 46, p. 945-954, 2003.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CARMO, M.J. **Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo de P.S.A.** 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de São Carlos, São Carlos-SP, 1999.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.D.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **JAACS**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

GARNÉS, S.J.A.; SAMPAIO, R.J.B.; DALMOLIN, Q. Ajustamento paramétrico por mínimos quadrados com análise na estabilidade da solução, **B. Ci. Geodésicas**, v. 2, p. 3-11, 1997.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 17-22, 2004.

HAAS, M.J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), p. 29-33, 2004.

KOCSISOVÁ, T.; CVENGROS, J.; LUTISAN, J. High-temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**, v. 107, p. 87-92, 2005.

LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D; RIBEIRO, E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO, E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, p. 987-996, 2004.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 245, p. 132-140, 2006.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A. and GOODWIN Jr., J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p. 5353-5363, 2005.

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

MACEDO, I.C. Estado da arte e tendências tecnológicas para energia. CTenerg/Centro de gestão e estudos estratégicos, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_energ/documentos/ct-energ03estado_arte.pdf>. Acesso em: 18 Mar. 2007.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MONYEM, A.; GERPEN, J.H.V. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, São Paulo: Varela, p. 114-133, 1998.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Campinas-SP: Editora Unicamp, p. 61-177, 1995.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel no plural**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, pp. 91-104, 2006.

PITONDO, P.B. Biodiesel é grande promessa do agrobusiness nacional. **O & G Alimentos e Tecnologia**, v. 88, p. 28-33, 2007.

POÇO, J. G.R. Biodiesel. IPT; São Paulo, 2006. Disponível em:<http://www.ipt.br/atividades/servicos/chat/files/biodiesel_jgrp.pdf>. Acesso em: 23 Abr. 2007.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335-340, 2005.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Analytica**, v. 27, p. 60-68, 2007.

RODRIGUES, R.A. **Biodiesel no Brasil**: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 15-25, 2006.

RONNBACK, R., SALMI, T., VUORI, A., HAARIO, H., LEHTONEN, J., SUNDQVIST, A., TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, v 52, p. 3369-3381, 1997

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley-Interscience, p. 29-61, 1984.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KITRYS, S. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 106, p. 831-836, 2004.

SIQUEIRA, B.P.A. **Síntese de Derivados de Vitamina A Utilizando Lípase de *Cândida antarctica* IMOBILIZADA (NOVOZYME 435)**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2007.

SOLOMONS, G.T.W.; FRYHLE, C.B. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol 2, p. 85 -100, 2002.

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

TEO, W.K.; RUTHVEN, D. Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3-Å Molecular Sieves. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v. 25, p. 17-21, 1986.

UNNITHAN, U.R. & TIWARI, K.K. Kinetics of Esterification of Oleic Acid and Mixtures of Fatty Acids with Methanol Using Sulphuric Acid and p-Toluenesulphonic Acid as Catalysts. **Indian Journal of Technology**, v. 25, p. 477-479, 1997.

VELJKOVIC, V.B.; LAKICEVIC, S.H.; STAMENKOVIC, O.S.; TODOROVIC, Z.B.; LAZIC, M.L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, p. 2671-2675, 2006.

VIEIRA, J.N.S. **A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 37-48, 2006.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos de gorduras: Identificação e quantificação**, São Paulo: Varela, p. 14-17, 2006.

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

WILSON, S.D. **A produção do biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste brasileiro**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 27-36, 2006.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M.A.; McLEAN, D.D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 267-272, 2006.

ANEXO A

Resolução ANP N° 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

REGULAMENTO TÉCNICO N° 7/2008 (Especificação do Biodiesel-B100).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107

Otimização do Processo de Obtenção de Biodiesel Através da Adsorção de Água Durante a Reação de Esterificação

Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
			-	-	EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)	6584 (10)	-
			15344 (5)		-
					EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

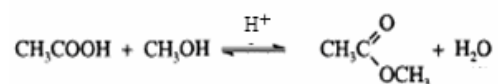
(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO B

Cálculo do dimensionamento da coluna adsorvedora.

Supondo uma conversão de 100 % para a reação de esterificação com 200 g de ácido oléico puro, temos que a quantidade de água formada na reação será:

-Cálculo estequiométrico da reação: (MM Ácido Oléico = 282,46 g/mol e MM Água = 18 g/mol).



$\frac{200\text{g}}{282,46\text{g/mol}} = 0,708\text{mol} \times 18\text{g/mol} \approx 13\text{gH}_2\text{O}$ formada para 100 % de conversão dos ácidos graxos.

Como a capacidade de adsorção da zeólita 3 A para o sorbato água é de 20% em relação ao seu peso, temos que a quantidade necessária de zeólita ativada para adsorção de toda água formada na reação será:

$$\begin{array}{l} 20\% \rightarrow 13\text{gH}_2\text{O} \\ 100\% \rightarrow X\text{g} \end{array}$$

X = 65 g de zeólita ativada para adsorver toda a água da reação de esterificação.

O peso de 65 g de zeólita ativada foi medido em proveta de 250 mL, o qual equivale aproximadamente a um volume de 103 mL ou 103 cm³. Dessa forma, foi construída a coluna com o respectivo volume determinado.

ANEXO C

Cromatogramas obtidos pela análise de cromatografia gasosa (CG/MS)

1- Ácido Oléico

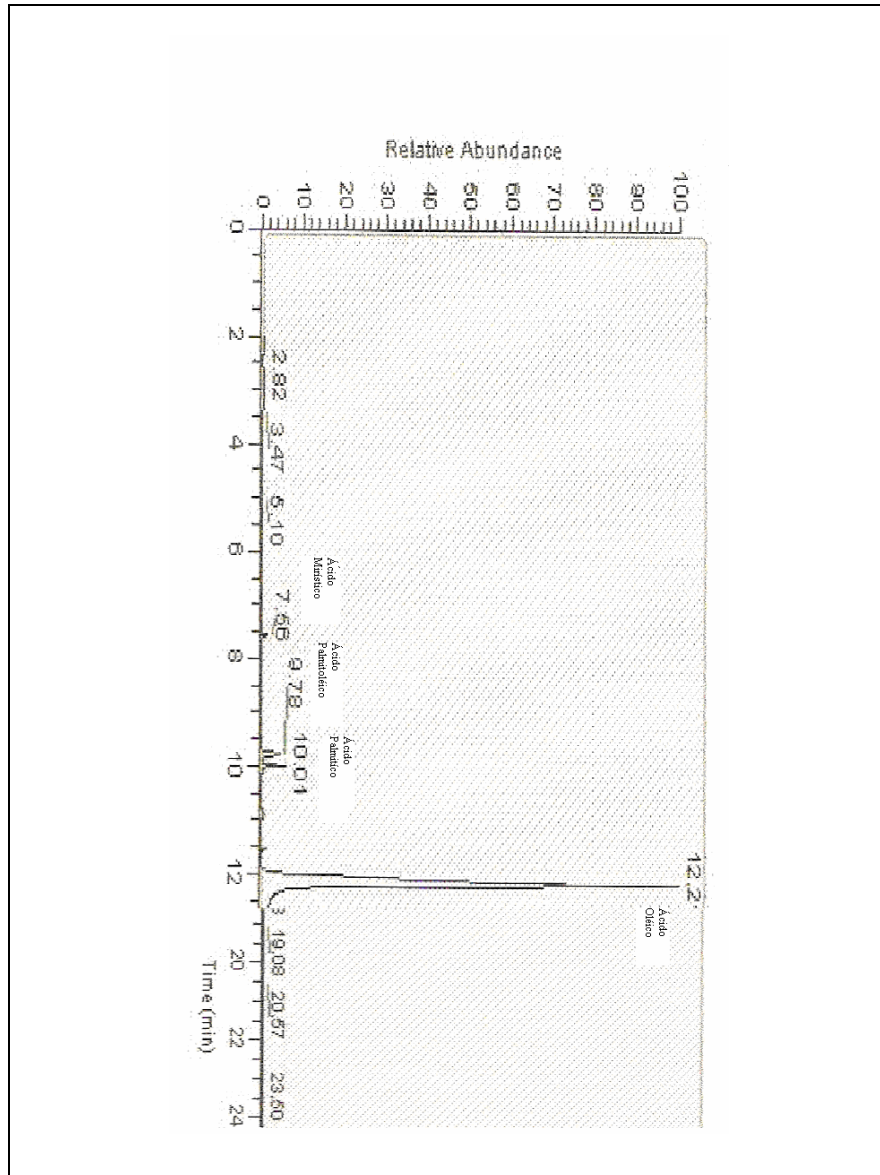


Figura C.1 Cromatograma da amostra de Ácido Oléico.

2-Ésteres Metílicos

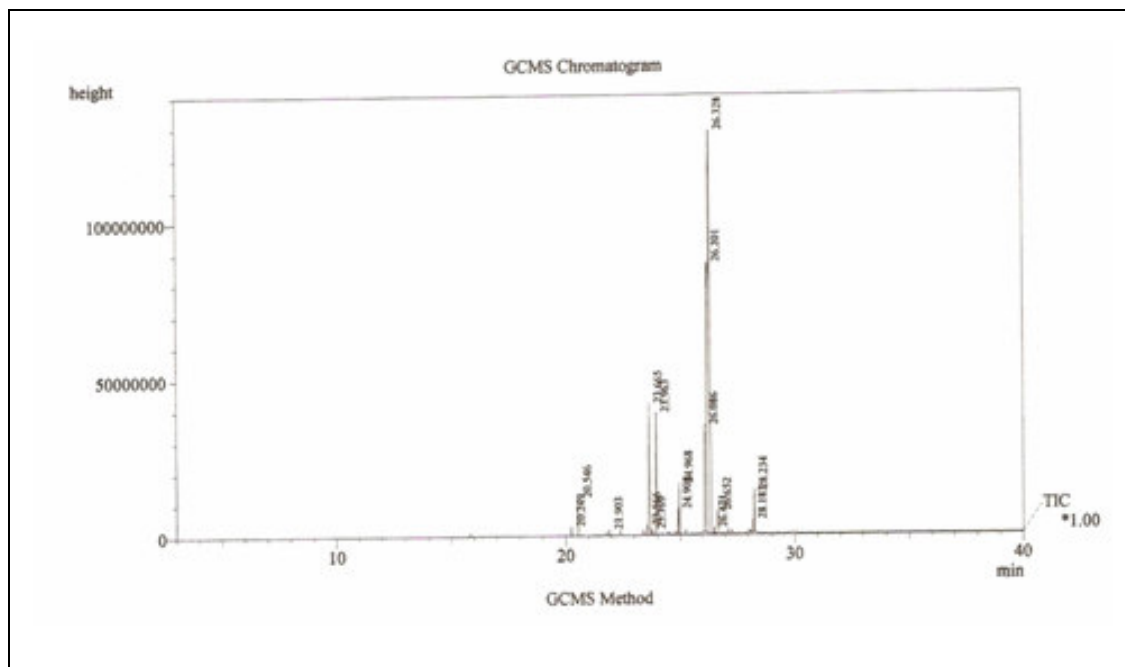


Figura C.2 Cromatograma do biodiesel obtido a partir da reação de esterificação com a remoção da água formada por adsorção a temperatura de 90°C, 1% H₂SO₄, razão molar entre reagentes 3:1 antes da etapa de purificação.

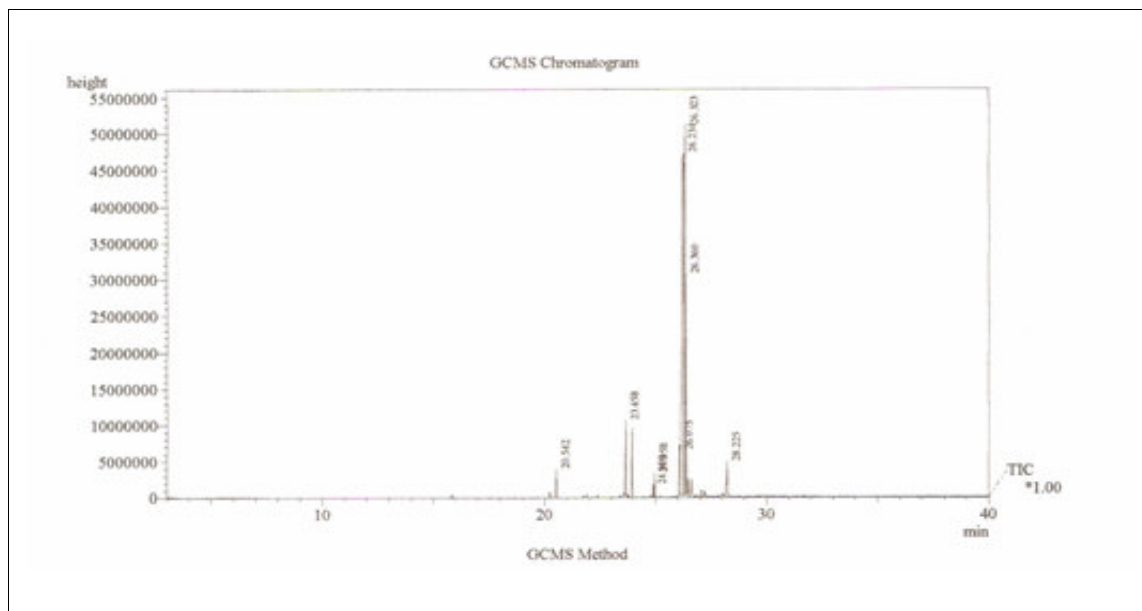


Figura C.3 Cromatograma do biodiesel obtido a partir da reação de esterificação com a remoção da água formada por adsorção a temperatura de 100°C, 1% H₂SO₄, razão molar entre reagentes 3:1 antes da etapa de purificação.