



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

FRANCISCO FRANCIELLE PINHEIRO DOS SANTOS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ASSISTIDA POR ULTRA –
SOM**

**FORTALEZA
2009**

FRANCISCO FRANCIELLE PINHEIRO DOS SANTOS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ASSISTIDA POR ULTRA – SOM

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.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2009

S235p Santos, Francisco Francielle Pinheiro dos
Produção de biodiesel assistida por ultra – som / Francisco
Francielle Pinheiro dos Santos, 2009.
125 f.. ; il.; enc.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará,
Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2009.

1. Engenharia Química. 2. Processos Químicos.. 3. Biodiesel
4. Óleos de peixe. I. Fernandes, Fabiano André Narciso.
(Orient.). II. Universidade Federal do Ceará, Programa de
Pós – Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 660

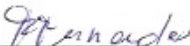
FRANCISCO FRANCIELLE PINHEIRO DOS SANTOS

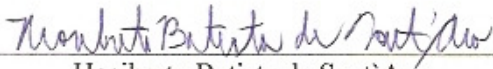
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ASSISTIDA POR ULTRA – SOM


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. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em 26/02/09

Banca Examinadora


Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC


Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará – UFC


Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

FORTALEZA

2009

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Francimar e Aldenisa.

Aos meus irmãos, Alexsandro,
Francineila e Francilâneo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma oportunidade de conhecimento e principalmente por colocar em minha vida pessoas tão brilhantes, as quais contribuíram e contribuirão não só para a composição desta dissertação mas sim para minha melhoria profissional e pessoal.

Aos meus pais, Francimar e Aldenisa, dos quais desde pequeno ouvi aquela velha frase “vá fazer suas obrigações”, me ensinando assim a ter responsabilidade, a estudar e acima de tudo a não ter medo de enfrentar as dificuldades. Assim, tenho muito a agradecer-los pois, através dos mesmos aprendi o sentido do trabalho.

Aos meus irmãos, Alexsandro, Francineila e Francilâneo pelo carinho, pelas brincadeiras, conversas e convívio quase diário, sendo os mesmos agentes importantíssimos para a formação do meu caráter. Gostaria de agradecer em especial a Alexsandro, pois é por causa dele a boa qualidade do sangue que corre em minhas veias.

Aos meus amigos Rômulo, Fernando Pedro, Assis, e Leonardo, cada um com sua peculiaridade, uns dão garra, outros paz, fé, perseverança, força e ensinamento.

A todos do NUTEC, em especial a Jackson, por ser uma pessoa simples, dedicada, compreensiva empenhada naquilo que quer e acredita, mesmo diante de tantos empecilhos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por ser “O Orientador”, por ter tirado as dúvidas, pelas conversas descontraídas, por sua simplicidade, por ter corrigido meus escritos até nos finais de semana, pela confiança deposita em mim, pelo incentivo e motivação, pois frequentemente recebia notícias do envio e aceite de artigos, obrigado!

À Maria, secretária da pós-graduação, por prestatividade, além das conversas.

Ao Luiz, zelador do departamento de engenharia química, pelas conversas e apoio dado durante a graduação e mestrado.

A todos aqueles responsáveis pelos “insights” recebidos.

A Capes, pelo suporte Financeiro.

Trabalha, trabalha sempre...
(Allan Kardec)

RESUMO

Este trabalho apresenta a utilização de uma nova tecnologia de produção de biodiesel utilizando ultra-som, em substituição a técnica tradicional que emprega aquecimento e agitação vigorosa da mistura reacional. O processo de produção de biodiesel utilizando ultra-som foi aplicado aos processos de esterificação de ácidos graxos de origem vegetal e animal e de transesterificação de óleo vegetal.

Ácidos graxos de óleo de peixe e de óleo de fritura usado (óleo de soja), produzidos através da reação de saponificação seguida de hidrólise ácida, foram utilizados nos estudos de esterificação. A reação de esterificação foi realizada em reator batelada submetida a ondas ultrasônicas, e a reação ocorreu pela reação do ácido graxo com metanol usando ácido sulfúrico como catalisador. Nos estudos de esterificação foram estudados, via planejamento experimental, as principais variáveis do processo: razão molar metanol:ácido graxo (razão molar entre 3 e 9), concentração de catalisador (entre 0,5 a 3,5% em massa) e temperatura (entre 30 e 90°C).

Óleo de soja foi utilizado no estudo de transesterificação. A reação de transesterificação também foi realizada em reator batelada submetida a ondas ultrasônicas, e a reação ocorreu pela reação do óleo com metanol usando hidróxido de potássio como catalisador. Nos estudos de transesterificação foram estudados a influência da razão molar metanol:óleo (razão molar entre 3 e 9) e da concentração de catalisador (entre 0,2 a 0,6% em massa) no processo.

Para efeito comparativo, a reação auxiliada por ultra-som foi comparada ao processo convencional (agitação vigorosa), mostrando que o processo utilizando ultra-som resultou em uma conversão em biodiesel superior ao processo convencional.

A produção de biodiesel usando ácido graxo de óleo de peixe resultou em uma conversão de 99,9% de ácido graxo em biodiesel e a condição ótima foi obtida com uma razão molar metanol:ácido graxo de 7, usando 4,1% de catalisador. Usando ácido graxo de óleo de fritura resultou em uma conversão de 99,0% de ácido graxo em biodiesel e a condição ótima foi obtida com uma razão molar metanol:ácido graxo de 11, usando 1,25% de catalisador e temperatura de 60°C. Para a reação de transesterificação, a conversão obtida foi de 98% de óleo em biodiesel e foi obtida aplicando uma razão molar metanol:óleo de 9, usando 0,2% de catalisador.

Os resultados mostraram que o processo de produção de biodiesel utilizando ultra-som é uma tecnologia promissora, obtendo-se conversões maiores do que o processo convencional. O tempo necessário de processamento é menor do que no processo convencional e para o processo de esterificação, o tempo total (produção do ácido graxo e esterificação) é 75% menor. O processo mostrou necessitar de uma menor quantidade de catalisador, minimizando problemas reacionais, tais como a formação de sabão na reação de transesterificação.

ABSTRACT

This work presents the use of a new technology for biodiesel production applying ultrasound, instead of using the conventional method that requires heating and vigorous mixing. The process for biodiesel production applying ultrasound was studied with the esterification reaction of fatty acid of vegetal and animal origin and with the transesterification reaction of vegetal oil.

Fatty acids from fish oil and from waste oil (soybean oil), produced by the saponification reaction followed by acid hydrolysis, were used in the esterification studies. The esterification reaction was carried out in a batch reactor subjected to ultrasound, reacting the fatty acid with methanol using sulfuric acid as catalyst. In the esterification studies, the main parameters that affect the reaction were studied: molar ratio of methanol and fatty acid (from 3 to 9), catalyst concentration (between 0.5 to 3.5%) and temperature (between 30 and 90°C).

Soybean oil was used in the transesterification reactions. The transesterification reaction was also carried out in a batch reactor subjected to ultrasonic waves, reacting the oil with methanol using potassium hydroxide as catalyst. In the transesterification reaction, the parameters molar ratio of methanol and oil (between 3 and 9) and catalyst concentration (from 0.2 and 0.6%) were studied.

To compare the ultrasound process with the conventional process, the reactions were carried out with both processes. The results showed that the ultrasound process was superior to the conventional process in terms of conversion into biodiesel.

The production of biodiesel using fatty acid of fish oil resulted in a conversion of 99.9% of fatty acid into biodiesel and the optimal condition was found applying a molar ratio of methanol to fatty acid of 7, using 4.1% of catalyst. Using the waste oil fatty acid, the highest conversion obtained was at 99.0% and was obtained at a molar ratio of methanol to fatty acid of 11, using 1.25% of catalyst and 60°C. For the transesterification reaction, the conversion of soybean oil into biodiesel was 98% and was obtained applying a molar ratio of 9 and 0.2% of catalyst.

The results showed that the process for biodiesel production using ultrasound is a promising technology that is able to obtain higher conversions compared to the conventional process. The processing time is lower than of the conventional process and for the esterification process, the total processing time (production of the fatty acid and esterification) is 75% lower. The process also required less catalyst, reducing reacting problems such as soap formation during transesterification.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1	Preço internacional do barril de petróleo – eventos, 1970 a 2005	24
FIGURA 3.2	Preço internacional do barril de petróleo – eventos, 1999 a 2009	24
FIGURA 3.3	Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação	30
FIGURA 3.4	Pirólise de triglicerídeo (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais	31
FIGURA 3.5	Produção de microemulsões com nanopartículas	32
FIGURA 3.6	Processo de produção do H-bio	33
FIGURA 3.7	1º Etapa da transesterificação: formação do metóxido	34
FIGURA 3.8	2ª Etapa da transesterificação: o metóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da molécula de monoglicerídeo (MG) para formar um intermediário tetraédrico	34
FIGURA 3.9	3ª Etapa da transesterificação: o par de elétrons livres que tem o oxigênio do intermediário desloca-se até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster	35
FIGURA 3.10	4ª Etapa da transesterificação: formação do glicerol e reconstituição do íon metóxido (catalisador)	35
FIGURA 3.11	Reação geral de transesterificação	35
FIGURA 3.12	Reação de esterificação	38
FIGURA 3.13	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma	39
FIGURA 3.14	Avaliação do efeito do tempo reacional na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma	39
FIGURA 3.15	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma	39
FIGURA 3.16	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma	39
FIGURA 3.17	Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural	40
FIGURA 3.18	Formação da molécula de triacilglicerídeo	41

FIGURA 3.19	Crescimento da bolha e implosão num líquido irradiado com ultra-som	49
FIGURA 3.20	Alquilação do indol	52
FIGURA 3.21	Desidrogenação de tetrahidronaftaleno	52
FIGURA 3.22	Reação de saponificação	53
FIGURA 3.23	Reação de carbonilação	53
FIGURA 3.24	Reator Whistle	55
FIGURA 3.25	Banho ultra-sônico	57
FIGURA 3.26	Ponteira ultra-sônica (célula de fluxo contínuo)	57
FIGURA 3.27	Ponteira-copo ultra-sônico	58
FIGURA 3.28	Tubo de reação com arranjo de ponteiros ultra-sônicas	58
FIGURA 3.29	Processador ultra-sônico Hielscher, com potência de 1000W e frequência de 20 kHz	59
FIGURA 3.30	Configuração de processo em batelada para produção de biodiesel em pequena escala	60
FIGURA 3.31	Efeito de métodos diferentes em rendimentos de metil éster de ácidos graxos	62
FIGURA 4.1	Degradação ambiental em função do descarte das vísceras de peixe.	69
FIGURA 4.2	Extração das vísceras de peixe	70
FIGURA 4.3	Saponificação de triacilglicerídeo e posterior acidulação do sal orgânico	75
FIGURA 4.4	Óleo de soja, óleo de soja pós-fritura, ácido graxo, biodiesel (da esquerda para direita)	75
FIGURA 4.5	Reator ultrasônico	76
FIGURA 5.1	Gráfico de valores observados versus preditos para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe em tempo reacional de 60 minutos	87
FIGURA 5.2	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 2 % e temperatura igual a 90 °C	88
FIGURA 5.3	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 1,25% e temperatura igual a 60 °C	88

FIGURA 5.4	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 0,5% e temperatura igual e 90 °C	89
FIGURA 5.5	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 2 % e temperatura igual e 30 °C	89
FIGURA 5.6	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 0,5 % e temperatura igual e 30 °C	90
FIGURA 5.7	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e temperatura igual e 30 °C	91
FIGURA 5.8	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e temperatura igual e 90 °C	91
FIGURA 5.9	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e temperatura igual e 90 °C	92
FIGURA 5.10	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 6 e temperatura igual e 60 °C	92
FIGURA 5.11	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e temperatura igual e 30 °C	93
FIGURA 5.12	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 1,25 %	94
FIGURA 5.13	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 0,5 %	94
FIGURA 5.14	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 2 %	95

FIGURA 5.15	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e catalisador igual a 2 %	95
FIGURA 5.16	Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e catalisador igual a 0,5 %	96
FIGURA 5.17	Curva de resposta para a determinação da região de maior conversão na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe	97
FIGURA 5.18	Avaliação do efeito do uso do ultra-som na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe (RM=9; C=2,0 %)	98
FIGURA 5.19	Cromatografia em camada delgada da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe	98
FIGURA 5.20	Gráfico de valores observados versus preditos para a esterificação dos ácidos graxos do óleo soja pós-fritura para um tempo reacional de 60 minutos	102
FIGURA 5.21	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 2 %	103
FIGURA 5.22	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 3,5 %	103
FIGURA 5.23	Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 0,5 %	104
FIGURA 5.24	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 5	105
FIGURA 5.25	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 9	105
FIGURA 5.26	Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 7	106

FIGURA 5.27	Curva de resposta para a determinação da região de maior conversão na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	107
FIGURA 5.28	Avaliação do efeito do uso do ultra-som na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura (RM=9; C=3,5 %)	108
FIGURA 5.29	Cromatografia em camada delgada para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	109
FIGURA 5.30	Cromatografia de camada delgada da produção do biodiesel de óleo de soja via transesterificação	111
FIGURA 5.30	Gráfico de valores observados versus preditos para a transesterificação do óleo soja para um tempo reacional de 60 minutos	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Classificação das matérias-primas para a produção de biodiesel	26
TABELA 3.2	Redução das emissões em relação ao diesel	27
TABELA 3.3	Vantagens e desvantagens do uso de metanol ou etanol na produção do biodiesel	37
TABELA 3.4	Ácidos graxos típicos de óleos vegetais e gorduras animais	41
TABELA 3.5	Comparação de rendimento e de velocidade de reação de saponificação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultra-som	53
TABELA 3.6	Vantagens e desvantagens do banho ultra-sônico e ponteira ultra-sônica	56
TABELA 3.7	Vantagens e desvantagens da ponteira-cálice ultra-sônica	56
TABELA 3.8	Rendimento com metil ésteres para NaOH como catalisador	61
TABELA 3.9	Rendimento com metil ésteres para KOH como catalisador	61
TABELA 3.10	Cavitação acústica de metanol (MeOH) e ácidos graxos (FA) a temperatura de 40°C e pressão ambiente	63
TABELA 4.1	Condições de operação do cromatógrafo para identificação dos ésteres metílicos	68
TABELA 4.2	Caracterização físico-química do óleo de peixe	70
TABELA 4.3	Composição percentual dos ácidos graxos presentes no óleo de peixe	71
TABELA 4.4	Características físico-químicas do óleo de soja pós-fritura	72
TABELA 4.5	Características físico-químicas do óleo de soja	73
TABELA 4.6	Níveis assumidos pelas variáveis	79
TABELA 4.7	Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe	80
TABELA 4.8	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe	81
TABELA 4.9	Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	81

TABELA 4.10	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	82
TABELA 4.11	Níveis para a determinação das condições experimentais da transesterificação do óleo de soja	82
TABELA 4.12	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a transesterificação do óleo de soja	83
TABELA 5.1	Resultados para o planejamento de composto central no processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe	85
TABELA 5.2	Análises da perturbação das variáveis investigadas (RM; C e T) sobre a conversão dos ácidos graxos do óleo de peixe em biodiesel por um período de 60 minutos	85
TABELA 5.3	Descrição das amostras contidas nas cromatoplacas (TLC) para o óleo de peixe	99
TABELA 5.4	Resultados do planejamento composto central para as reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	100
TABELA 5.5	Análises da influência das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura em biodiesel para um tempo de reação de 60 minutos	100
TABELA 5.6	Descrição das amostras contida nas cromatoplacas (TLC) para o óleo de soja pós-fritura	108
TABELA 5.7	Resultados do planejamento de compósito central para as reações de transesterificação do óleo de soja	110
TABELA 5.8	Descrição das corridas realizadas na placa de TLC para transesterificação do óleo de soja	112
TABELA 5.9	Análises da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão do óleo de soja em biodiesel (t= 60 minutos) ..	112

SUMÁRIO

1. Introdução	19
2. Objetivos	21
2.1. Objetivos Gerais	21
2.2. Objetivos Específicos	21
3. Revisão Bibliográfica	22
3.1. Biocombustíveis no Mundo	22
3.2. Os Biocombustíveis no Brasil	23
3.3. O Biodiesel	25
3.3.1. Aspectos Ambientais	27
3.3.2. Aspectos Econômicos	28
3.3.3. Aspectos Sociais	29
3.4. Processos de Obtenção do Biodiesel	29
3.4.1. Pirólise	30
3.4.2. Micro-emulsificação	32
3.4.3. H-Bio	33
3.4.4. Transesterificação	34
3.4.5. Esterificação	38
3.4.5.1. Mecanismo da reação de esterificação	42
3.4.5.2. Efeito da concentração do catalisador	45
3.4.5.3. Efeito da razão molar entre reagentes	46
3.4.5.4. Efeito da água formada na reação de esterificação	47
3.4.5.5. Efeito da temperatura	47
3.5. O ultra-som em processos químicos	48
3.5.1. Parâmetros que influenciam a reatividade sonoquímica	50
3.5.2. Reações ultra-sônicas	52
3.5.3. Equipamentos ultra-sônicos	54
3.5.3. O ultra-som aplicado à produção de biodiesel	60
4. Materiais e Métodos	64
4.1. Métodos analíticos para caracterização de ácidos graxos livres e	
biodiesel	64
4.1.1. Índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres	65

4.1.5. Índice de iodo	66
4.1.6. Cromatografia em camada delgada – TLC	67
4.1.6. Caracterização do biodiesel por cromatografia gasosa (CG)	67
4.2 Materiais	68
4.2.1. Óleo de peixe	68
4.2.2. Óleo de soja pós-fritura	72
4.2.3. Óleo de soja	73
4.3. Produção do Ácido Graxo	74
4.4. Aparato Experimental	76
4.5. Reação de esterificação do ácido graxo	77
4.6. Reação de transesterificação do óleo de soja	77
4.7. Planejamento Experimental	78
5. Resultados e Discussões	84
5.1. Esterificação	84
5.1.1 Ácidos graxos do óleo de peixe	84
5.1.2. Ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura	99
5.2. Transesterificação do óleo de soja	110
6. Conclusão	114
6.1. Artigos publicados e aceitos para publicação	116
6.2. Sugestões para trabalhos futuros	117
7. Referências Bibliográficas	118

1. INTRODUÇÃO

“A vida é a expressão orgânica de energia. Para movimentar, respirar, ver, crescer, metabolizar, é necessário ter energia” (Suzuki, 2002). Ante tal visão, não é difícil entender o porquê de dar-se tanta importância à produção de energia. Assim, as pesquisas na busca de novas fontes energéticas têm crescido em todo o mundo. Neste contexto, o biodiesel surge como excelente alternativa energética, uma vez que é um combustível renovável, ambientalmente correto, e no caso particular do Brasil, a sua produção vem a ser um meio de evitar o êxodo rural, trazendo fonte de renda para agricultores. As rotas mais comuns para a produção de biodiesel ocorrem através das reações de transesterificação e esterificação, mediante agitação mecânica, no entanto, muitos inconvenientes podem ser relacionados na utilização destas duas reações (Marchetti *et al.*, 2007).

No primeiro caso, está na aquisição das matérias-primas que devem ser de baixa acidez e baixo teor de umidade (característica de óleos refinados de plantas oleaginosas), pois caso contrário ocorre o favorecimento da reação de saponificação, a qual compete com a de transesterificação, restringindo então o processo a uma pequena gama de matérias-primas disponíveis, sendo estas na sua maioria de custo elevado (Zhang *et al.*, 2008). Outro inconveniente reside no enorme tempo necessário para a obtenção do ácido graxo.

Apesar da estequiometria geral da reação requerer três mols de 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 (Lucena, 2008). 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, de forma que conversão aumenta à medida que o regime de mistura aumenta, principalmente, nos minutos iniciais da reação de transesterificação (Ma e Hanna, 1999).

Mediante inconvenientes relacionados anteriormente, o processo de produção de biodiesel utilizando ultra-som, insere-se neste contexto como alternativa ao processo convencional de produção, uma vez que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultra-som, aumentam a miscibilidade entre os

reagentes, fornecem energia necessária para a reação, reduz o tempo de reação, reduz a quantidade de reagentes e aumenta o rendimento e a seletividade da reação. (Stavarache *et al.*, 2007).

Portanto, com o auxílio do ultra-som as reações tornam-se mais rápidas, com maiores taxas de conversão, dispensando assim maiores quantidades de catalisador, o que por sua vez implica na minimização da formação de sabão. Menores quantidades de sabão no processo implicam em menores gastos na purificação do biodiesel. No caso da esterificação, usar menores quantidades de catalisador constitui facilidades na neutralização, uma vez que há pouco catalisador a ser neutralizado (Kelkar *et al.*, 2008).

Os experimentos foram auxiliados por diferentes ferramentas de trabalho, tais como, técnicas de planejamento de experimentos, seguido de estudos de bancada e estudos cinéticos reacionais. As matérias primas utilizadas foram o óleo de peixe, óleo de soja pós-fritura e óleo de soja, sendo que as duas primeiras foram convertidas em ácido graxo para a posterior etapa de esterificação. Para melhor comparação dos efeitos do ultra-som na produção do biodiesel, fez-se estudos comparativos para a transesterificação do óleo de soja refinado mediante aplicação de novo recurso reacional.

2 - OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

As dificuldades técnicas encontradas no processo de transesterificação tem requerido o estudo de novos processos reacionais que favoreçam maiores conversões, maior economia do processo e novas matérias primas. O objetivo deste trabalho foi otimizar a síntese de ésteres metílicos (biodiesel) de óleo de soja pós-fritura e de óleo de peixe através do processo de esterificação assistido por ultra-som e a transesterificação do óleo de soja também assistida por ultra-som.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a produção de ácidos graxos a partir da otimização do processo convencional, substituindo-se agitação e aquecimento por ultra-som e verificando sua influencia no tempo necessário para a reação.
- Avaliar a produção de ésteres metílicos a partir da esterificação dos ácidos graxos de soja pós-fritura e do óleo de peixe obtidos como produtos da saponificação assistida por ultra-som seguida de hidrólise, utilizando ácido sulfúrico como catalisador.
- Avaliar os efeitos da temperatura reacional, razão molar metanol/ácido graxo e quantidade de catalisador no processo de transesterificação assistida por ultra-som.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado enfoque aos principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se pelo histórico da inserção dos biocombustíveis no mundo, principalmente à produção de biodiesel, analisando seus aspectos econômicos, ambientais, sociais e tecnológicos. Na sequência, apresentam-se as principais rotas de obtenção de biodiesel, em especial o processo de esterificação, e finalmente, o uso do ultra-som como ferramenta de intensificação das reações químicas.

3.1 Biocombustíveis no Mundo

Desde a revolução industrial, a sociedade moderna baseia seu desenvolvimento em fontes de energia não-renováveis, especificamente combustíveis como carvão e petróleo.

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris/dia. Com isto, chega-se à conclusão que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046, sendo que não foi contabilizado a tendência do crescimento no consumo, isto é, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo ainda diminuiria (Rathmann et al, 2006).

A diminuição das fontes de energia fóssil para os próximos 40 ou 50 anos, tem destacado a necessidade latente de se buscar outras fontes alternativas de energia. Somado a isso, os constantes conflitos políticos, envolvendo os países do Oriente Médio, onde estão localizadas quase 80% das reservas comprovadas de petróleo no mundo, conferem instabilidade ao suprimento e aos preços do combustível, incentivando várias nações a reduzirem a dependência em relação às importações do produto (Castellanelli, 2008).

Em decorrência com o exposto anteriormente, têm-se aumentado enormemente o interesse em explorar fontes alternativas de energia de modo a manter o crescimento sustentável da sociedade (Zhu et al, 2005). Desta forma, fica evidente que a economia mundial está centrada na redução da dependência do petróleo.

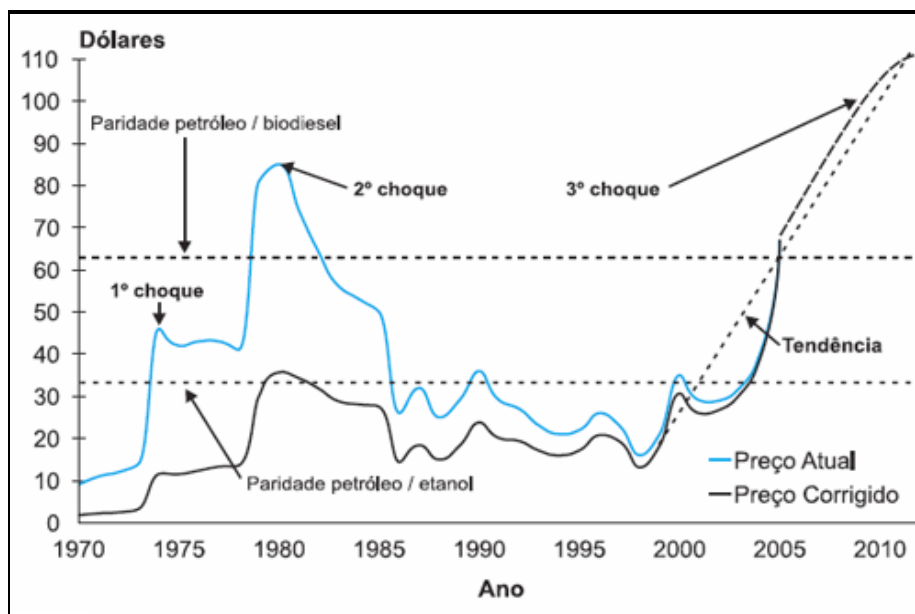
O aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começou no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios: petróleo cru e óleo de amendoim. Razões de natureza econômica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis à época. Na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1ª e 2ª Crises do Petróleo. Em respostas a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia (Oliveira, 2001).

3.2 Os Biocombustíveis no Brasil

A influência da instabilidade do preço do petróleo é altamente perceptível na política de biocombustíveis no Brasil. Em 1975, sob efeito do primeiro choque mundial de petróleo, o Governo Brasileiro criou o Programa Pró-Álcool. O interesse nacional pelo uso de biodiesel como um combustível alternativo também foi despertado inicialmente por conta de um choque no preço do petróleo, no caso o segundo, que aconteceu no início da década de 80 (NAE, 2005).

A rápida subida dos preços do petróleo e as crescentes preocupações ambientais no tocante às emissões de gases de efeito estufa, levaram ao surgimento do biodiesel como uma alternativa ao óleo diesel (Sharma *et al.*, 2008).

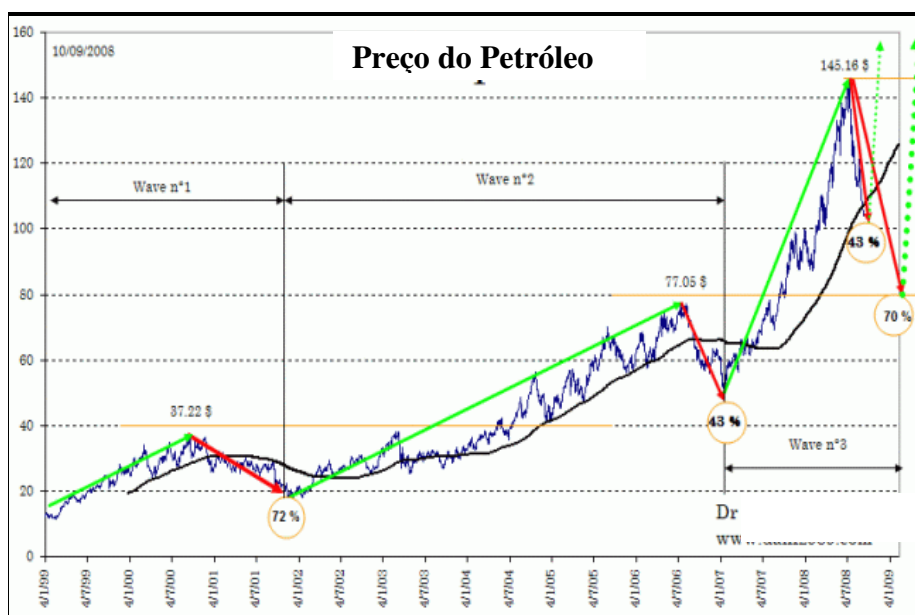
A Figura 3.1, mostra as variações no preço do petróleo, o que dinamizou o desenvolvimento de biocombustíveis no Brasil. Na segunda metade da década de 80, o preço começou a cair, dificultando a sustentabilidade do Pró-Álcool e desestimulando o desenvolvimento de uma política nacional de biodiesel.



Fonte: Oliveira, 2006

Figura 3.1 - Preço internacional do barril de petróleo – eventos, 1970 a 2005.

Atualmente o preço do barril de petróleo está em declínio devido a de crise do sistema financeiro mundial ocorrida no segundo semestre de 2008, conforme mostra a Figura 3.2.



Fonte: Atualizado de Oliveira, 2006

Figura 3.2 - Preço internacional do barril de petróleo – eventos, 1999 a 2009.

No entanto, apesar das variações do preço do petróleo, no dia 6 de dezembro de 2004, O Governo Federal inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório, por meio da Medida Provisória 214, convertida na Lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005. Conforme definido nesse marco, autorizou-se a mistura de 2% em volume de biodiesel ao diesel (B2), desde janeiro de 2005, tornando-a obrigatória em 2008, quando será autorizado o uso de 5% (B5) (MME, 2004). O marco regulatório é constituído por atos legais, em que se definem os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel, a forma de utilização do combustível e o regime tributário.

Atualmente, a porcentagem de biodiesel a ser misturada ao diesel é de 3 %, conforme a Resolução n.º 2, do CNPE, publicada em março de 2008, onde estabelece a adição obrigatória de 3% de biodiesel ao óleo diesel (B3) a partir de 1º de julho de 2008.

3.3. O Biodiesel

O biodiesel é um combustível composto de mono-alkil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (com ou sem duplas ligações), derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos de soja pós-fritura e de peixe, obtidos mais comumente pelas reações de transesterificação e esterificação com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol), (Bonomi, 2004).

A grande vantagem do biodiesel é o seu uso direto em motores ciclo diesel com pouca ou sem nenhuma adaptação. Muitas das montadoras mantêm a garantia para motores que usem misturas com até 5% de biodiesel, pois nessa porcentagem é considerado um aditivo, melhorando inclusive o poder de lubrificação que o óleo diesel deve apresentar e que lhe é conferido pelo enxofre.

Como matérias-primas para a produção de biodiesel, podem-se citar os óleos vegetais ou animais e os óleos residuais (Carramenha, 2007). Na Tabela 3.1 estão apresentadas algumas das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Produção de Biodiesel Assistida por Ultra-Som

Tabela 3.1 - Classificação das matérias-primas para a produção de biodiesel.

Tipo de Matéria-Prima	Origem Natural		Origem Residual	
	Óleos e Gorduras de Animais	Óleos e Gorduras Vegetais	Óleos Residuais de Frituras	Matérias Graxas de Esgoto
Fonte	Matadouros Frigoríficos Curtumes	Plantações Agrícolas temporárias ou permanentes Extrativismo	Cocções comerciais e industriais	Águas residuais de centros urbanos e indústrias
Obtenção	Extração com água e vapor	Extração Mecânica Extração Solvente Extração Mista	Acumulações e Coletas	Em fase de pesquisa e desenvolvimento

Fonte: Carramenha, 2007.

Dentre estas matérias-primas, expostas na Tabela 3.1, a soja dispõe de uma oferta muito grande, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (Ferrari *et al.*, 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, favorecem a reação de saponificação, logo não recomenda-se a produção de biodiesel por transesterificação, mas sim pela reação de esterificação que é catalisada por ácidos inorgânicos fortes (Gerpen *et al.*, 2001).

O biodiesel é perfeitamente miscível ao diesel e bastante semelhante do ponto de vista físico-químico ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (Haas *et al.*, 2006). O biodiesel trata-se de um combustível “limpo” e menos poluente visto que o seu uso em motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados.

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo, devido principalmente à 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 à produção do biodiesel prevê até 2008 a adição de 2% de biodiesel ao diesel comum (Penteado, 2005). Na Europa a produção de biodiesel já atinge cerca de 20-25 milhões de galões/ano, podendo atingir de 500 milhões até 1 bilhão de galões/ano, sendo atualmente a Alemanha o maior produtor e consumidor europeu (Gerpen, 2005).

3.3.1. Aspectos Ambientais

Em escala global, as mudanças climáticas causadas por emissões de dióxido de carbono através da combustão de carvão e de petróleo são a principal força para incentivar a produção de biocombustíveis. O biodiesel tem uma viscosidade de 10 a 17% vezes maior do que o óleo diesel (Demirbas, 2007), e teores bem menores de enxofre, de monóxido de carbono (CO) e de aromáticos do que o óleo diesel (Subramanian *et al.* 2005). A mistura de biodiesel com diesel dá a este combustível propriedades lubrificantes, permitindo a completa dessulfurização do diesel mineral no processo de refino (Vianna, 2006). Segundo este autor, uma mistura de biodiesel com diesel pode diminuir emissões de vários outros poluentes, além do enxofre (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Redução das emissões em relação ao diesel.

Tipo de Emissão	B100 (%)	B20 (%)
Monóxido de Carbono	0	0
Hidrocarbonetos	56,3	11,0
Particulados	55,4	18,0
Óxidos de Nitrogênio	+5,8	+1,2
Ar Tóxico	60	90

Nota: B100 se refere a 100% biodiesel e B20 se refere a uma mistura de 20% de biodiesel com óleo diesel
Fonte: Vianna, 2006.

Apesar de apresentar algumas desvantagens concernentes ao seu uso (maior instabilidade oxidativa, maior ponto de névoa, menor poder calorífico e aumento das emissões de NOx) (Demirbas, 2007), o biodiesel apresenta inúmeras características que justificam a sua utilização, uma vez que estas desvantagens podem ser superadas pela adição de aditivos e otimização de processos desenvolvidos a partir do conhecimento aprofundado de suas propriedades.

Domingos et. al. (2003) ressaltam que as emissões de monóxido de carbono e materiais particulados liberados pelo uso de biodiesel foram inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de gases nitrogenados foram ligeiramente maiores para o biodiesel. No entanto, a ausência total de enxofre confere ao biodiesel a vantagem de não apresentar emissões de gases sulfurados (por exemplo, mercaptanas e dióxidos de enxofre) normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

3.3.2. Aspectos Econômicos

O uso do biodiesel resulta em benefícios econômicos significativos para os setores rural e urbano, bem como para a balança comercial do país (Knothe, 2006). Além de promover a construção de novas unidades de produção e da geração de novos empregos para o funcionamento destas unidades, o aumento do consumo de biodiesel representa uma nova alternativa para o uso de gorduras e óleos. O uso do biodiesel traz benefícios para os agricultores, comunidades locais e para a nação como um todo. Além disso, o aumento dos gastos associados ao aumento de investimentos para a produção de biodiesel e para a produção agrícola irá estimular a demanda agregada, criando novos postos de trabalho e garantindo uma renda adicional para as famílias.

O aproveitamento energético de óleos vegetais é, também, benéfico para a sociedade, pois gera postos de trabalho e aumenta a oferta da fração protéica das oleaginosas – importante insumo para a indústria de alimentos e ração animal, além de nitrogenar (forma de revigorar) o solo durante o crescimento, viabilizando consorciar o plantio de outras culturas (IPEA, 2001).

3.3.3. Aspectos Sociais

Nas Regiões Norte e Nordeste o vetor mais importante do Programa é o componente social, pois, diferentemente do PRÓ-ÁLCOOL, a logística e formatação do Programa de Biodiesel, em todos os seus aspectos, está sendo feita com base no parâmetro social.

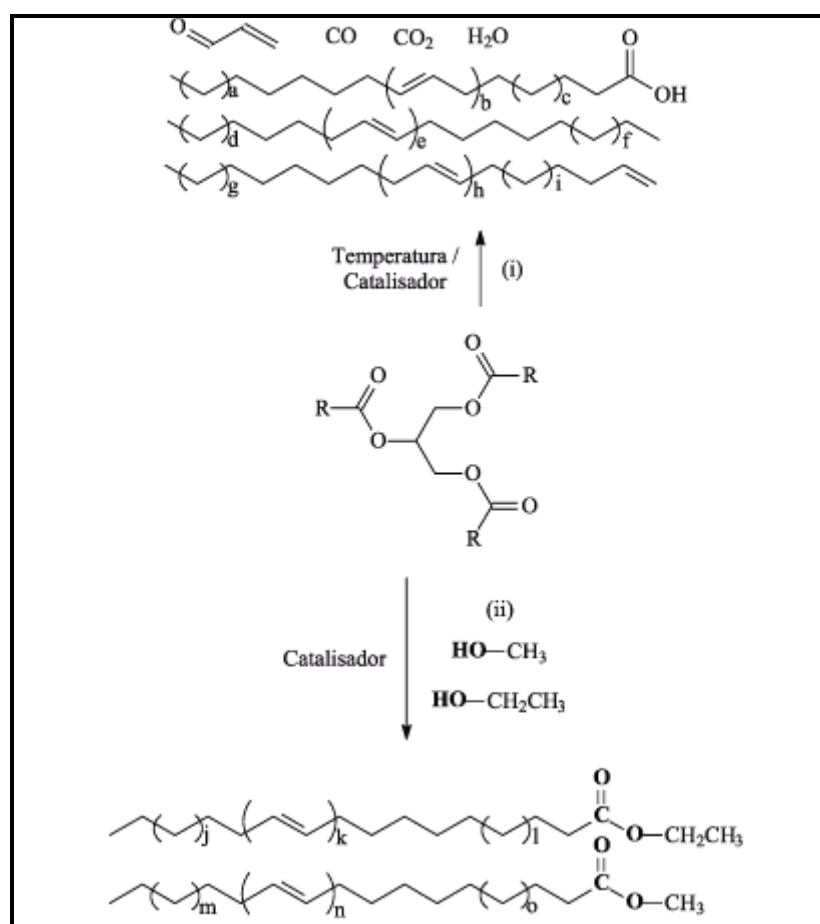
É necessário testar, demonstrar e fomentar os sistemas de produção agrícola com base em assentamentos familiares, pois é a partir desta estratégia produtiva que deverá alicerçar-se o Programa. Um exemplo de sistema produtivo com base no social foi proposto no Senado Federal, fundamentado no agronegócio da mamona, alternativa que associa a geração de renda ao uso de terras de baixo valor aquisitivo, bem como a utilização de uma cultura xerófila apropriada para o semi-árido nordestino (Oliveira, 2001).

3.4. Processos de Obtenção do Biodiesel

Nesta seção serão abordadas as rotas tecnológicas usadas para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal. Existem quatro maneiras primárias de obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais e gordura animal, seja em escala laboratorial ou industrial: usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, por técnicas de pirólise ou craqueamento térmico, via microemulsões, ou por processos de transesterificação e esterificação.

3.4.1. Pirólise

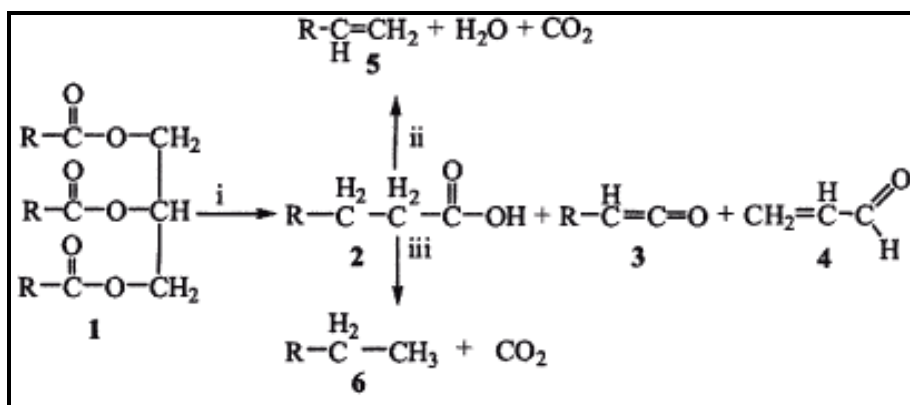
O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 3.3, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados (Suarez, 2007).



Fonte: Suarez, 2007.

Figura 3.3 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação.

O mecanismo reacional de pirólise foi inicialmente proposto por Chang *et al.*, (1947), no qual, nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i) da Figura 3.4. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na sequência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 3.4. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (Gusmão *et al.*, 1989).



Fonte: Gusmão *et al.*, 1989.

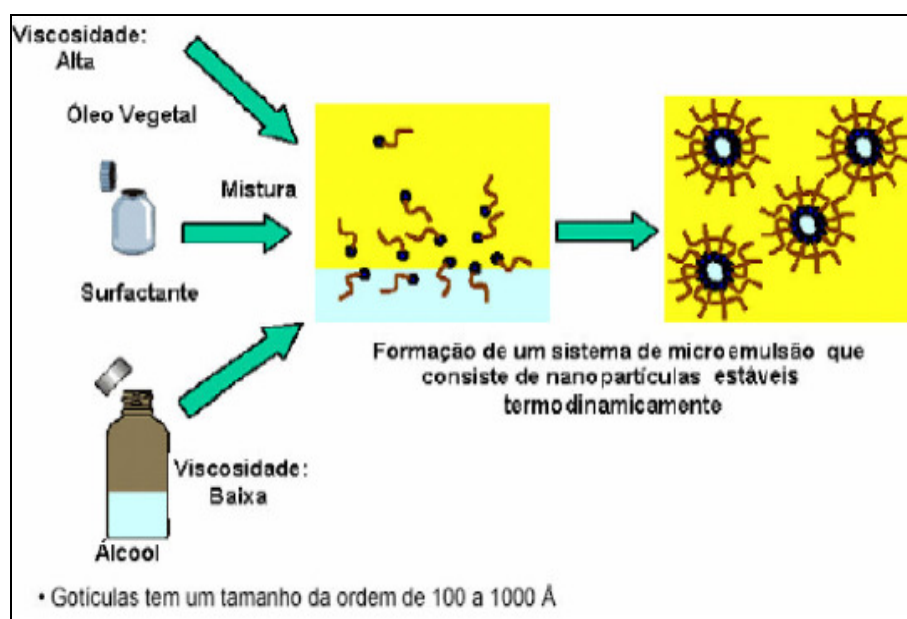
Figura 3.4 - Pirólise de triglicerídeo (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.

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

3.4.2. Micro-emulsificação

As microemulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agentes dispersantes) ou óleos vegetais, álcool e surfactantes, misturados ou não com o diesel fóssil. A mistura resultante possui uma viscosidade bastante inferior à do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel, entretanto sua utilização em escala é limitada por problemas, tais como, incompleta combustão da mistura e formação de depósitos de coque (Pinto *et al.*, 2005).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, estão sendo investigadas técnicas para a produção de biodiesel via microemulsões constituídas por partículas estáveis termodinamicamente. A Figura 3.5, ilustra o mecanismo de formação de microemulsões com nanopartículas (Kladt, 2005).



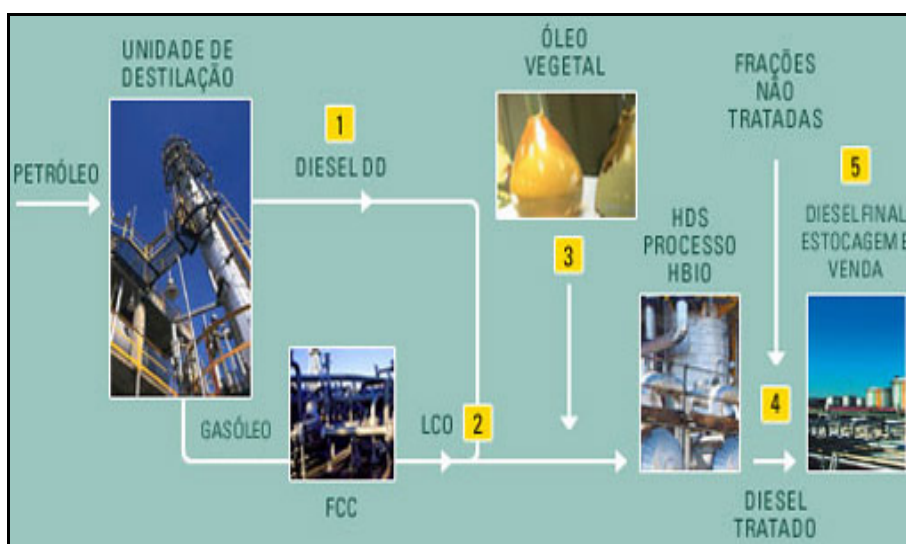
Fonte: Kladt, 2005.

Figura 3.5 - Produção de microemulsões com nanopartículas.

3.4.3. H-Bio

O H-Bio constitui em um processo de refino que utiliza óleo vegetal como insumo para a obtenção de óleo diesel, através da hidrogenação de uma mistura de óleo vegetal e óleo mineral.

O processo de obtenção ocorre conforme mostrado na Figura 3.6. Primeiro, o diesel sai da unidade de destilação e segue para a unidade de hidrodessulfurização (HDS), em seguida o óleo leve (LCO) também vai para a HDS, depois de passar pela unidade de Craqueamento (FCC). Nesta etapa é inserido o óleo vegetal que segue com o diesel e o LCO para a HDS. O produto que sai é um diesel tratado, de alta qualidade e baixíssimos teores de enxofre.



Fonte: Petrobrás.

Figura 3.6 – Processo de produção do H-bio.

3.4.4. Transesterificação

A transesterificação é a reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador (básico ou enzimático) obtendo-se como produtos: monoésteres de ácidos graxos e glicerina. (Marchetti *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação de óleos vegetais e de gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, nos quais os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. No processo de transesterificação, os triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, em que estes por sua vez, são convertidos a monoglicerídeos, e então ao glicerol. Cada etapa produz uma molécula de éster metílico ou etílico de ácido graxo (Freedman *et al.*, 1984). Nas Figuras 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 vê-se o mecanismo da reação de transesterificação e na Figura 3.11 a equação geral.



Figura 3.7 – 1ª Etapa da transesterificação: formação do metóxido.

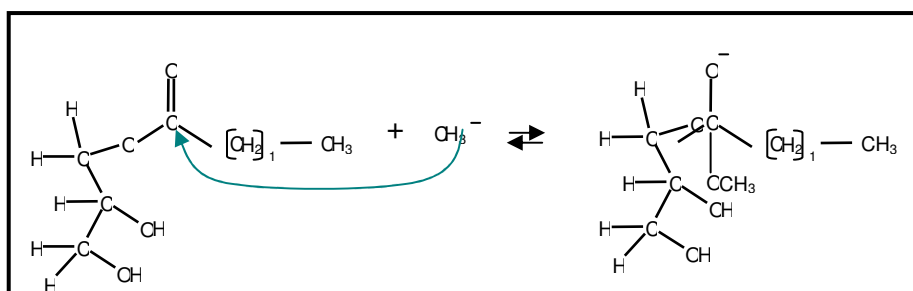


Figura 3.8 - 2ª Etapa da transesterificação: o metóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da molécula de monoglicerídeo (MG) para formar um intermediário tetraédrico.

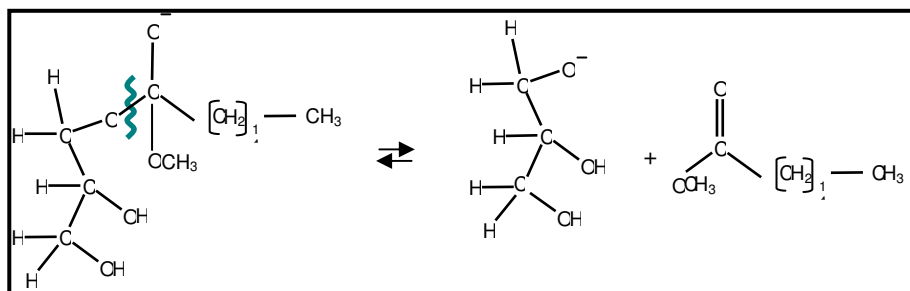


Figura 3.9 - 3ª Etapa da transesterificação: o par de elétrons livres que tem o oxigênio do intermediário desloca-se até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster.

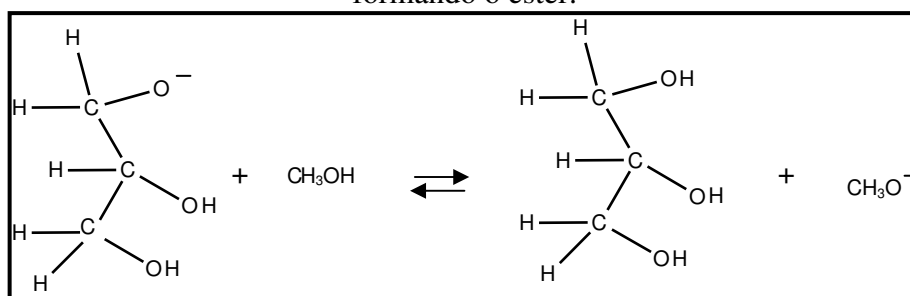


Figura 3.10 - 4ª Etapa da transesterificação: formação do glicerol e reconstituição do íon metóxido (catalisador).

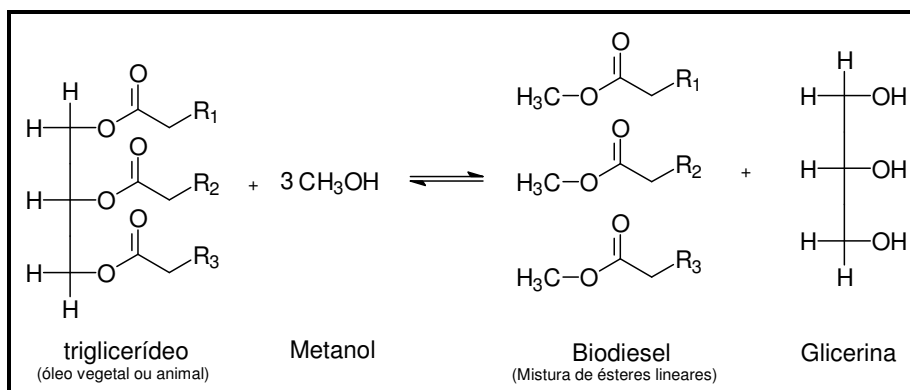


Figura 3.11 - Reação geral de transesterificação

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final é constituída por duas fases, uma superior que são os alquil ésteres de cadeia longa (biodiesel) e outra inferior, a glicerina e as fases são separadas por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta pela glicerina bruta contendo o álcool, sais de ácidos graxos, mono e diglicerídeos e o catalisador, além de outras impurezas inerentes ao óleo vegetal. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou

etílicos, conforme a natureza do álcool empregado, estando presente também às impurezas citadas acima (Mendes, 2005). O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas com o óleo diesel em proporções de 2 – 20%, sendo que para a mistura de 2% de biodiesel não é necessária nenhuma adaptação dos motores. Percentuais superiores a 20 % requerem avaliações mais elaboradas no desempenho dos motores (Silva, 2004).

Rashid *et al.* (2007), estudaram o efeito do tipo de catalisador (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e de potássio) sobre rendimentos dos ésteres, e constaram que o hidróxido de potássio resulta em maiores rendimentos. Nye *et al.* (1992), também constataram que o hidróxido de potássio foi o melhor catalisador no processo de transesterificação de óleo de soja pós-fritura, usando diferentes álcoois.

Quanto à utilização do álcool, Silva (2008) verificou vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol ou etanol na produção do biodiesel.

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> - O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro. - O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol. - É mais reativo. - Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. - Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metflica é cerca de 20% menos do que o consumo na rota etflica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. - Os equipamentos de processo da planta com rota metflica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etflica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil. - É bastante tóxico. - Maior risco de incêndios (mais volátil). - Chama invisível. - Apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> - Produção alcooleira no Brasil já consolidada. - Produz Biodiesel com uma maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao Biodiesel metflico. - Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável. - Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural. - Gera ainda mais economia de divisas. - Não é tão tóxico como o metanol. - Menor risco de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os ésteres etflicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação. - Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. - Os equipamentos de processo da planta com rota metflica são cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etflica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. - Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etflico pode ser até 100% maiores que o metflico

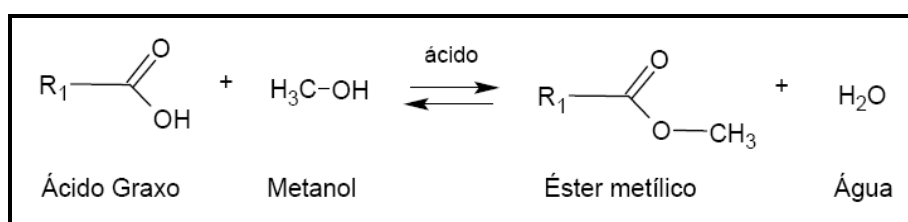
Fonte: Silva, 2008.

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos seja uma reação relativamente simples, existe o inconveniente de produzir produtos saponificados e emulsões no final da reação, devido à presença de água e ácidos graxos livres, o que diminui a eficiência da conversão e tornam difíceis as etapas de separação do glicerol e purificação do biodiesel formado (Lima, 2008).

3.4.5. Esterificação

A esterificação consiste na reação de condensação de um ácido carboxílico com álcoois para formar ésteres, catalisada por ácido, é uma reação reversível. Havendo eliminação de água conforme pode ser observada na Figura 3.12 (Solomons, 2002). O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principal vantagem a não formação de sabão e subprodutos, como a glicerina, no caso da transesterificação (Oliveira, 2006).

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 (Lucena, 2008).



Fonte: Lucena, 2008.

Figura 3.12 – Reação de esterificação (Solomons, 2002).

De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool em função do processo de desidratação, sendo maior nos álcoois primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Álcoois terciários, por exemplo, tem reatividade muito pequena dada à fácil desidratação. Outros problemas encontrados com álcoois estão relacionados com impedimento estérico e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada é a cadeia carbônica e mais perto estiverem as hidroxilas no álcool, o processo será mais lento e com menor limite de esterificação (Lima, 2008).

Chongkhong *et al.* (2007) estudaram o efeito da razão molar, tempo reacional, temperatura e quantidade de catalisador na esterificação de ácido graxo de palma, tendo-se ácido sulfúrico como catalisador e utilizando álcool metílico.

Quanto ao efeito da razão molar, o mesmo autor verificou a melhor conversão na razão de 4,3:1, conforme mostra na Figura 3.13. O melhor tempo reacional deu-se em 100 minutos, (Figura 3.14). A temperatura que propiciou melhores conversões foi de 80°C (Figura 3.15) e a melhor quantidade de catalisador foi de 1,834% (Figura 3.16).

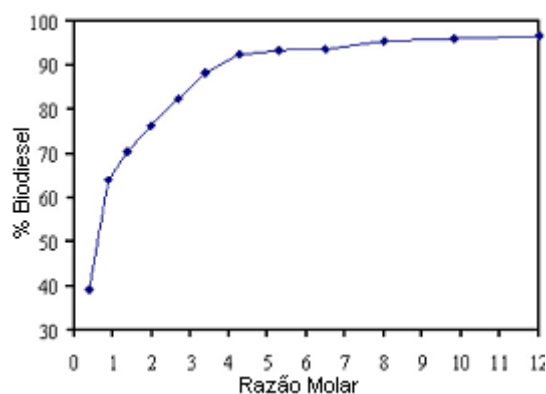


Figura 3.13 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma.

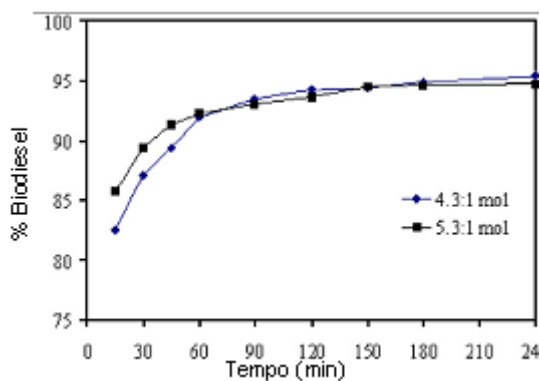


Figura 3.14 – Avaliação do efeito do tempo reacional na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma.

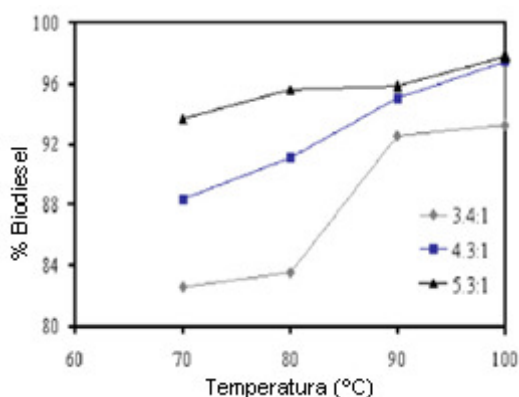


Figura 3.15 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma.

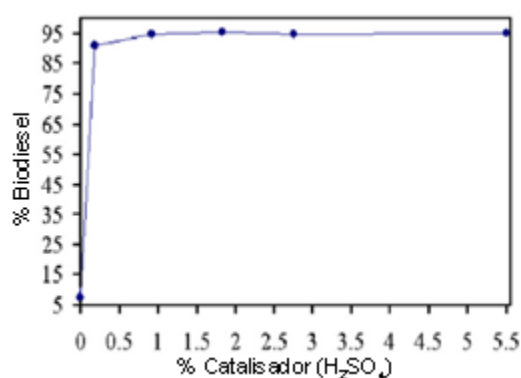
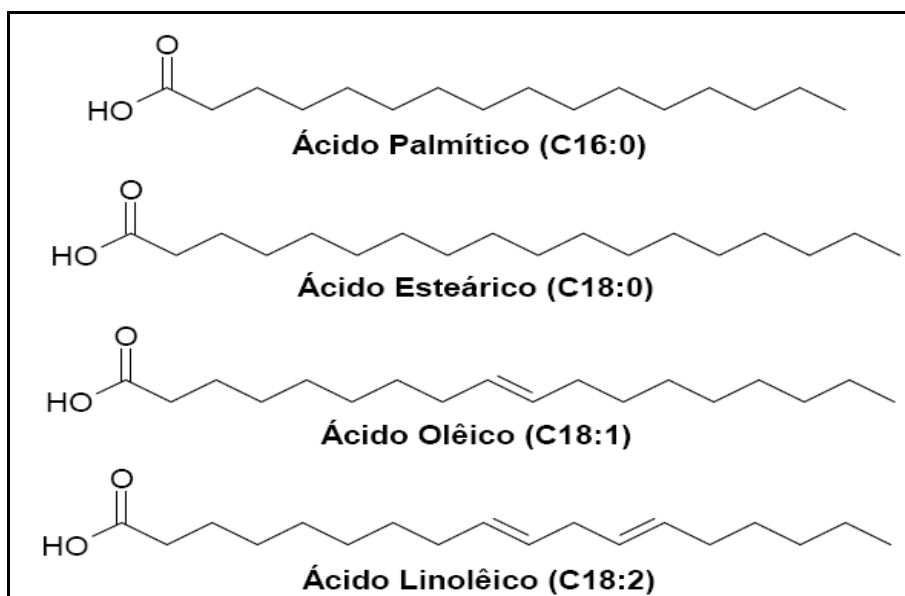


Figura 3.16 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma.

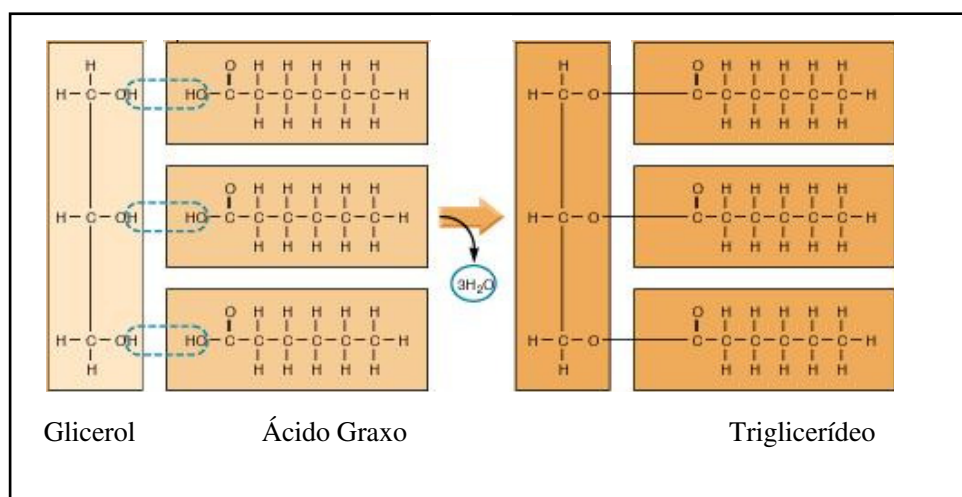
Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos, e também pela presença e posição de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de algum grupo funcional na cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 3.17 (Silva, 2008).



Fonte: Silva, 2008.

Figura 3.17 – Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.

Os ácidos graxos 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 3.18). 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 (Visentainer *et al.*, 2006).



Fonte: Visentainer *et al.*, 2006.

Figura 3.18 – Formação da molécula de triacilglicerídeo.

A Tabela 3.4 mostra a composição típica de alguns óleos vegetais e gorduras animais mais comumente encontrados na literatura.

Tabela 3.4 – 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	Óleo de Peixe
Mirístico (C14)	-	-	-	1,7	4,8	4,74
Palmítico (C16)	3,5	6,0	10,6	17,3	28,4	22,9
Palmitoléico (C16:1)	-	-	-	1,9	-	9,94
Esteárico (C18)	0,9	4,2	4,8	15,6	14,8	10,3
Oléico (C18:1)	64,4	18,7	22,5	42,5	44,6	28,6
Linoléico (C18:2)	22,3	69,3	52,3	9,2	2,7	16,3
Linolênico (C18:3)	8,2	-	8,2	0,4	-	3,1
Outros	0,7	1,8	1,6	11,4	4,7	4,04

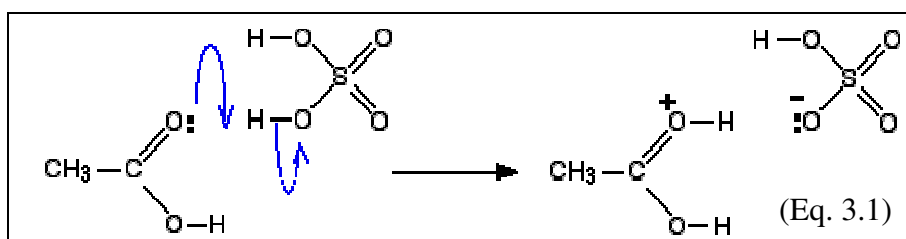
Fonte: Lotero *et al.*, 2005.

3.4.5.1. Mecanismo da reação de esterificação

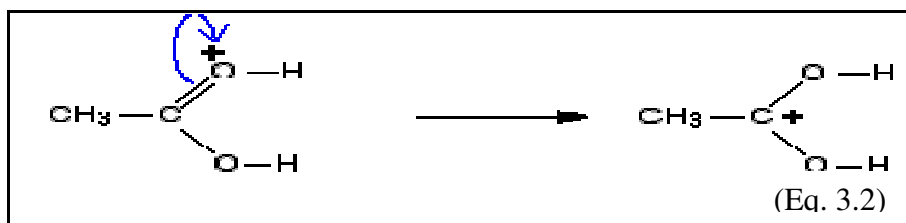
O mecanismo da reação de esterificação é ilustrado nas cinco etapas descritas a seguir:

1ª Etapa

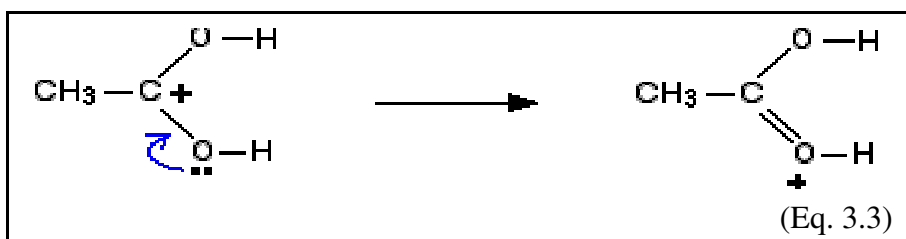
Na primeira etapa, o ácido adquire um próton (um íon hidrogênio), a partir do ácido sulfúrico concentrado (Equação 3.1).



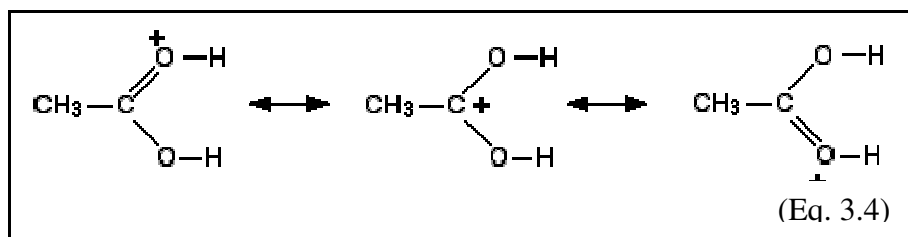
O próton torna-se anexado a um dos pares de elétrons do oxigênio, conferindo-lhe uma carga positiva (Equação 3.2).



A carga positiva é deslocada para o átomo de carbono, tornando-o positivo (Equação 3.3).



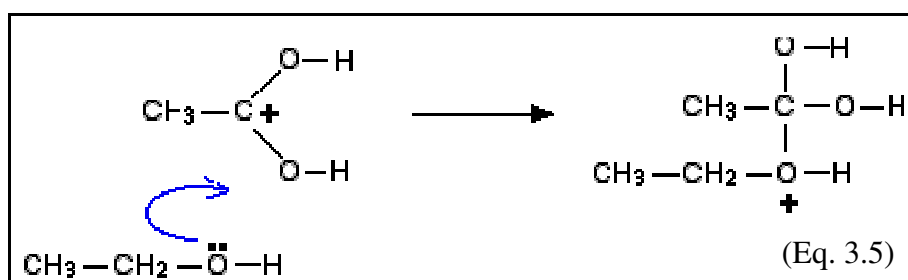
A carga positiva fica alternando entre os átomos de oxigênio e carbono. As várias estruturas são conhecidas como estruturas ressonantes ou formas canônicas (Equação 3.4).



As setas duplas significam que cada uma das estruturas torna uma contribuição real para a estrutura do íon. Haverá algum grau de carga positiva em ambos os átomos de oxigênio, e também sobre o átomo de carbono.

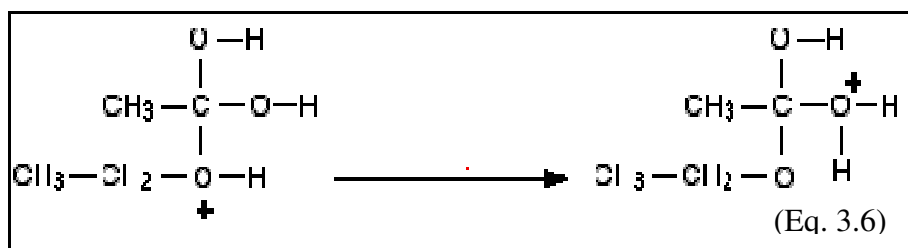
2ª Etapa

A carga positiva sobre o átomo de carbono é atacada por um dos pares de elétrons do oxigênio presente na molécula do álcool (Equação 3.5).



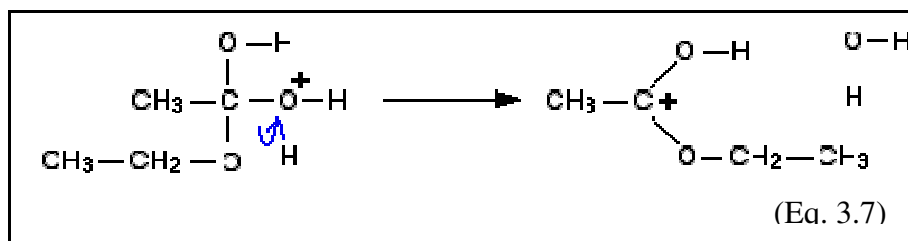
3ª Etapa

Nesta etapa, o próton é transferido para outros átomos de oxigênio (Equação 3.6).

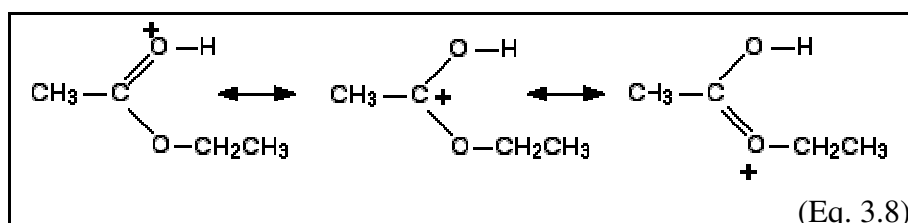


4ª Etapa

Agora, uma molécula de água é perdida a partir do íon (Equação 3.7).

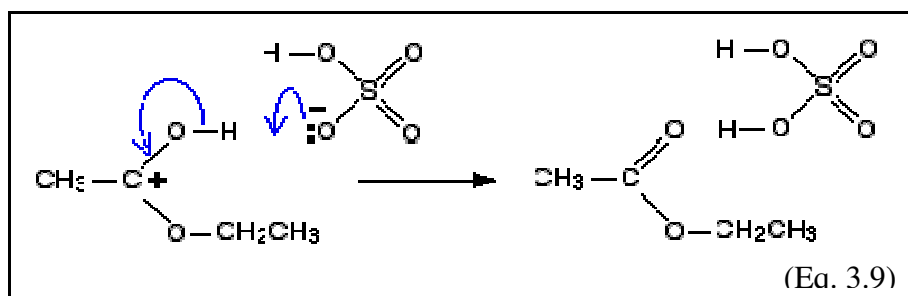


Novamente teremos uma estrutura ressonante, no qual, o íon positivo ficará alternando entre os átomos de oxigênio e carbono, conforme observado na 1ª Etapa (Equação 3.8).



5ª Etapa

O hidrogênio é removido do oxigênio pela reação com o íon negativo presente na molécula de ácido sulfúrico, reconstituindo-se o catalisador e formando o éster (Equação 3.9).



A esterificação é uma reação reversível tipicamente de segunda ordem, cuja expressão cinética ou lei de velocidade é representada pela Equação 3.10 (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 e por isso necessitam de catalisadores para favorecer a velocidade de reação (Solomons, 2002).

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C + C_D \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Marchetti *et al.* (2007) avaliaram a influência da razão molar álcool/ácido graxo, quantidade de catalisador, temperatura e quantidade de ácido graxos livres no processo de esterificação de óleos residuais de fritura. Como catalisadores foram utilizadas, resinas básicas, e como agente esterificante o etanol.

3.4.5.2. 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, Ronnback *et al.* (1997), 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.* (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 à 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.

Ramadhas *et al.* (2005), 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.

3.4.5.3. Efeito da razão 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 excesso de um dos reagentes, geralmente o álcool, é bastante empregado para deslocar o equilíbrio químico em favor da formação de ésteres (Solomons, 2002).

Gerpen *et al.* (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 H_2SO_4 a $60^\circ C$ seguida por uma segunda etapa de transesterificação e observaram 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 à 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.

Vljkovic *et al.* (2006), 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.

3.4.5.4. 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^+ 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, 2002).

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 com a concentração de água do meio e que a atividade catalítica do ácido sulfúrico diminui com o aumento da concentração de água devido a solvatação do mesmo.

3.4.5.5. 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 (Zhang, 2008). Em 1997, Ronnback *et al.* estudaram o desenvolvimento da taxa de reação de esterificação de ácidos 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.

3.5. O ultra-som em processos químicos

O Ultra-som é uma onda mecânica que está no intervalo de frequência de 20 kHz a um limite superior que não é precisamente definido, mas geralmente é definido para os gases em 5 MHz e de 500 MHz para líquidos e sólidos. (Mason, 2002).

O símbolo internacional de ultra-som é “)))”. As ondas ultra-sônicas são geradas por transdutores ultra-sônicos. Esses transdutores são feitos de materiais piezoelétricos que apresentam um fenômeno chamado efeito piezoelétrico.

O efeito piezoelétrico foi descoberto por Pierre e Jacques Curie em 1880 e consiste na variação das dimensões físicas de certos materiais sujeitos a campos elétricos. Por exemplo, pressões acústicas que causam variações nas dimensões de materiais piezoelétricos provocam o aparecimento de campos elétricos neles (PORTAL FORP.USP).

Thornycroft e Barnaby em 1894 observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo destróier uma forte vibração era gerada causando implosão de bolhas e/ou cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação (Martines, 2000).

Em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. Este efeito é denominado de efeito sonoquímico. A partir de 1980 a sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas (Suslick, 1989).

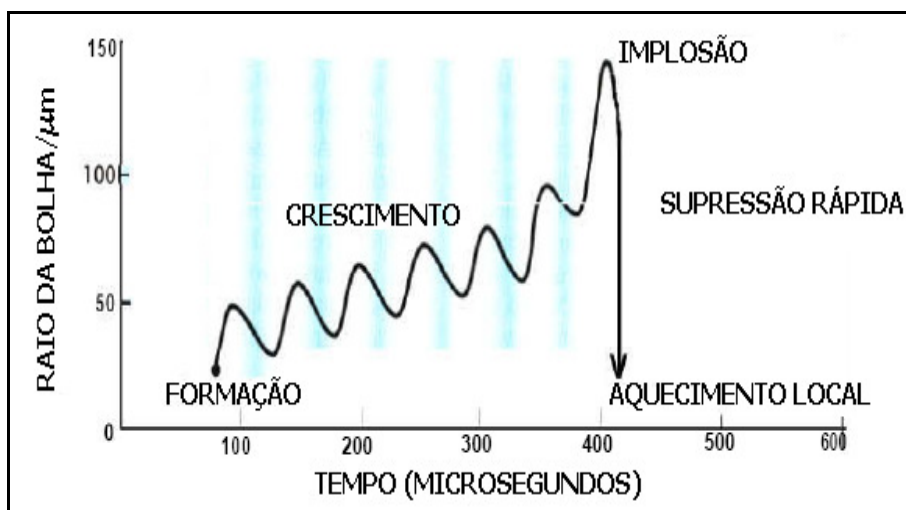
O uso do ultra-som dentro de uma ampla faixa de frequência pode ser dividido em duas grandes áreas:

A primeira área envolve ondas de baixa amplitude e altas frequências e trata de efeitos físicos das ondas no meio, comumente referida como “baixa energia” ou “ultra-som de alta frequência”. Tipicamente, as ondas de baixa frequência são usadas com propostas analíticas para medir a velocidade e coeficiente de absorção das ondas no meio no intervalo de 1 a 10 MHz. Essas medidas são informações que podem ser usadas nos diagnósticos de imagem para medicina e em análises químicas.

A segunda grande área envolve ondas de alta energia (baixa frequência), conhecido como ultra-som de alta energia, e encontra-se entre 20 e 100 kHz. É usada para limpeza, solda plástica e, mais recentemente, para sonoquímica. O intervalo para uso sonoquímico é estendido para 2 MHz com o desenvolvimento de equipamentos capazes de gerar cavitação dentro de sistemas líquidos em altas frequências (Mason, 2002).

A cavitação gerada pelo ultra-som é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, promovendo assim, a ativação de reações químicas.

Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, representado pelas faixas azuis, enquanto a pressão negativa (região entre as faixas azuis) resulta em expansão, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (Figura 3.19) (Suslick, 1989).



Fonte: Suslick, 1989.

Figura 3.19 - Crescimento da bolha e implosão num líquido irradiado com ultra-som.

3.5.1. Parâmetros que influenciam a reatividade sonoquímica

As ondas ultra-sônicas geram pressão acústica (P_a) no meio de propagação que é dada pela equação 3.11 (Martines, 2000):

$$P_a = P_A \sin 2\pi f t \text{ (atm).} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

P_a = pressão adicional à pressão hidrostática (P_h) ambiente.

P_A = pressão de amplitude máxima da onda.

f = frequência da onda (> 16 kHz).

t = tempo(s).

A dinâmica das bolhas é representada pela equação de Rayleigh-Plesset (equação 3.12), quando um campo acústico existir no líquido, a pressão do líquido, P , na vizinhança da bolha.

$$P = P_h + P_a \text{ (atm)} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Onde P_h é a pressão na ausência de campo acústico (hidrostática aproximadamente igual a pressão atmosférica).

Quanto maior a frequência menor o período de rarefação dificultando a formação de bolhas, sendo necessário empregar uma maior intensidade.

A intensidade (I) é dada pela equação 3.13 :

$$I = P_A^2 / 2\rho c \text{ (W/m}^2\text{)} \quad (3.13)$$

ρ = densidade do meio (Kg/m³)

c = velocidade do som no meio (m/s).

Quanto maior a intensidade, maior o tamanho das bolhas de cavitação o que conduz a um aumento da energia liberada durante o colapso.

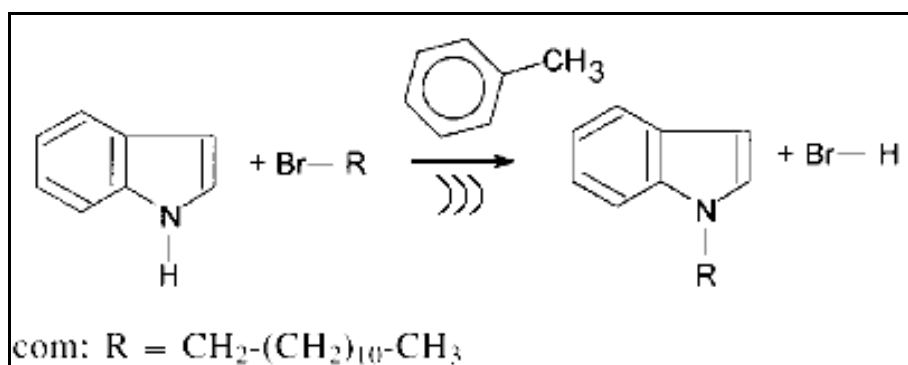
A propagação das ondas ultra-sônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, como consequência ocorre o abaixamento da energia dessas ondas.

Em líquidos mais viscosos ou com maior tensão superficial, a cavitação é mais difícil de ser produzida. Uma onda de pressão com maior amplitude (maior intensidade) é necessária para cavitatar o líquido, com isso a temperatura e pressão de implosão, respectivamente T_{MAX} e P_{MAX} , será maior, o que aumenta o efeito do colapso da bolha (Mason, 2002).

A uma menor temperatura, o colapso das bolhas promoverá maior energia para o processo reacional. Com o aumento da temperatura, diminui-se a viscosidade o que implica em facilidade na formação de bolhas de cavitação.

3.5.2 Reações ultra-sônicas

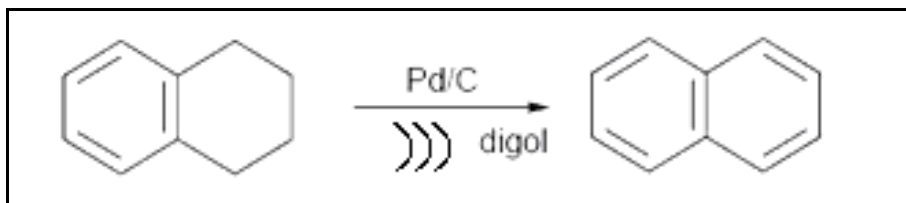
Alguns exemplos nos quais o ultra-som desempenha papel importante estão citados a seguir. Em reações de alquilação do indol, (Figura 3.20), o ultra-som favorece a interação entre diferentes fases e a migração do nucleófilo para a fase orgânica, tornando o ataque mais fácil. A utilização de ultra-som aumentou o rendimento de 19% para 90%, diminuindo o tempo de reação de 3 horas para 1,3 horas e aumentando a pureza do produto obtido (Martines, 2000)



Fonte: Martines, 2000.

Figura 3.20 - Alquilação do indol.

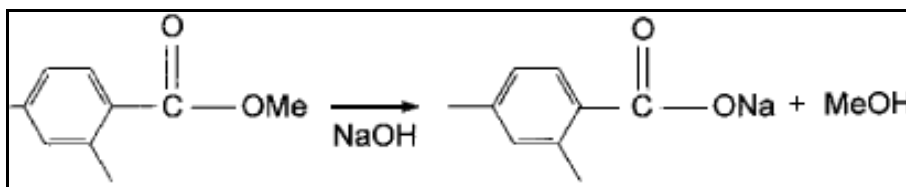
Na desidrogenação de tetrahidronaftaleno à naftaleno é usado 3% de catalisador Pd/C em digol sob irradiação ultra-sônica (Figura 3.21). A reação térmica convencional em digol a 200 °C atinge 55% de conversão em 6h (com isso a reação cessa) e só 17% da reação foi obtida no mesmo tempo para temperatura de 180°C. Quando a reação é assistida por ultra-som a 180°C a reação é completada em 6 horas. Esses resultados oferecem economia de energia, particularmente em processos realizados em larga escala (Mason, 1997).



Fonte: Mason, 1997.

Figura 3.21 - Desidrogenação de tetrahidronaftaleno.

Em reações de saponificação, o ultra-som aumentou o rendimento e a velocidade de reação, porque favoreceu a formação de emulsão de partículas pequenas dos reagentes. Na saponificação realizada por Davidson (1990), Figura 3.22, foi verificado o efeito do ultra-som como promotor da reação de saponificação, como mostrado na Tabela 3.5.



Fonte: Davidson, 1990.

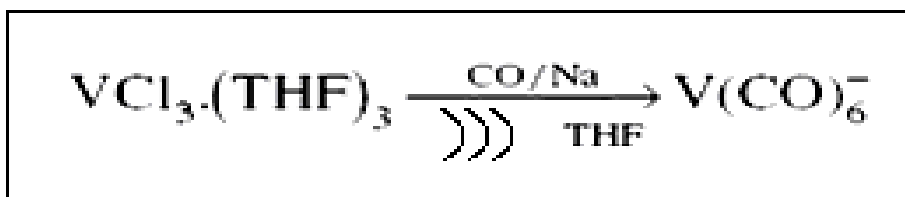
Figura 3.22 – Reação de saponificação.

Tabela 3.5 – Comparação de rendimento e de velocidade de reação de saponificação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultra-som.

Tempo de reação (min)	Condição	Rendimento (%)
90	Refluxo	15
10	Ultra-som	15
60	Ultra-som	94

Fonte: Davidson, 1990.

Na obtenção de compostos organometálicos é muito importante a utilização de ultra-som. A reação de carbonilação apresentada na Figura 3.23 ilustra o efeito do ultra-som. A metodologia clássica requer condições de temperatura e pressão altas, 160°C e 200 atm, respectivamente. Utilizando ultra-som estas condições podem ser reduzidas para 10 °C e 4,3.10⁵ Pa (4,4 atm.), (Mason, 1997).



Fonte: Mason, 1997.

Figura 3.23 - Reação de carbonilação.

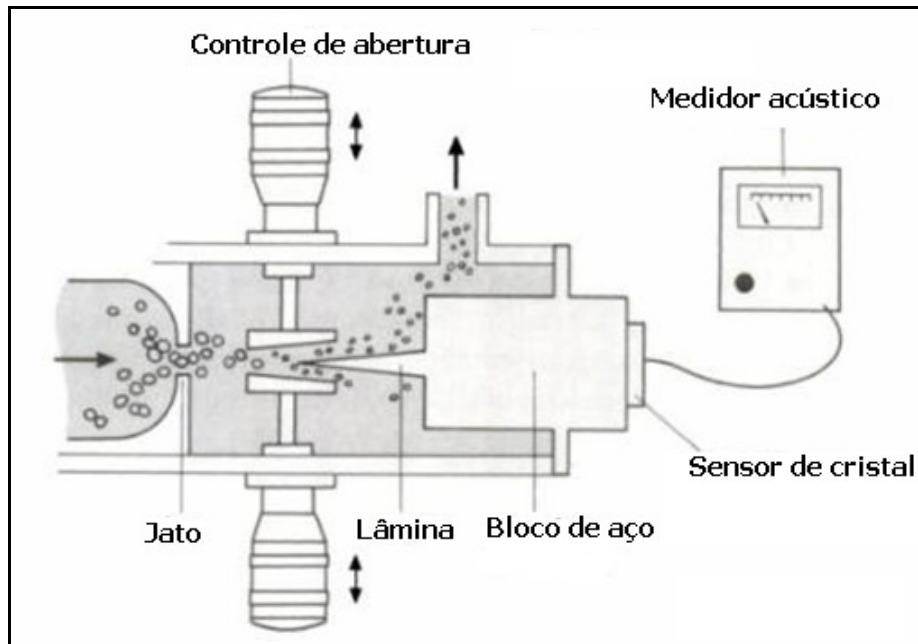
Barboza e Serra (1992), concluíram que a utilização do ultra-som em reações químicas possui algumas vantagens, entre elas: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagentes; aumento de rendimento; maior seletividade; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

3.5.3. Equipamentos ultra-sônicos

Existem quatro tipos de equipamentos ultra-sônicos que são comercialmente disponíveis, são eles: reator whistle, banho ultra-sônico, ponteira ultra-sônica, ponteira-cálce (cup-horn) ultra-sônico.

Os reatores Whistle são usados predominantemente para homogeneização e emulsificação podendo processar grandes volumes em processos contínuos. Difere dos demais pela energia provinda do meio (transdutor mecânico). O impacto do jato que entra pela abertura faz vibrar a lâmina (Figura 3.24), a vibração em conjunto com o efeito Venturi do canal, produz uma mistura eficiente capaz de emulsionar sistemas imiscíveis.

Davidson (1990), mostrou que a saponificação de glicerídeos pode ser acelerada por ultra-som. O estudo foi feito com cera de lã de ovelha (lanolina). Essa reação é heterogênea – a cera e o hidróxido de sódio são imiscíveis. Foi observado uma redução no tempo de reação e uma redução na coloração do produto formado.



Fonte: Young, 1999.

Figura 3.24 - Reator Whistle.

As Tabelas 3.6 e 3.7 mostram as principais vantagens e desvantagens dos transdutores eletro-mecânicos. As Figuras 3.25, 3.26 e 3.27 mostram os equipamentos, Mason (2002).

Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens do banho ultra-sônico e ponteira ultra-sônica.

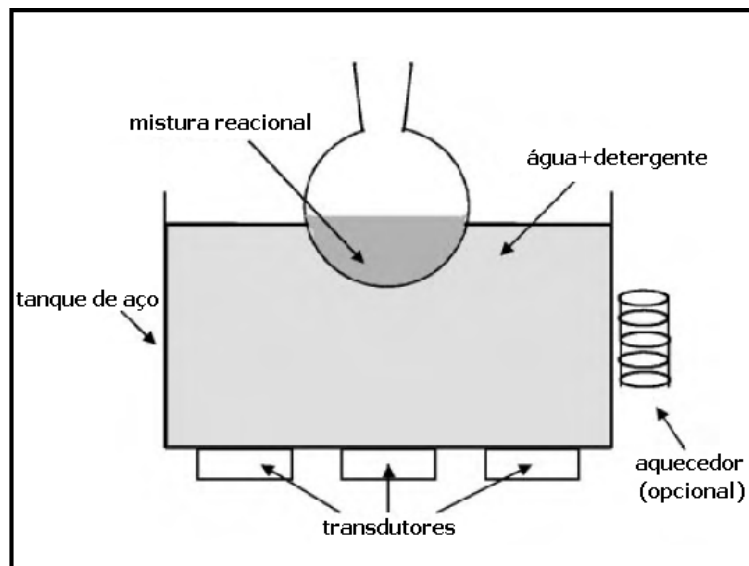
Banho Ultra-sônico
Vantagens: <ul style="list-style-type: none">• Equipamento ultra-sônico mais amplamente disponível.• Boa distribuição de energia através das paredes do vaso de reação.• Não necessita de uma adaptação especial para reação. Desvantagens: <ul style="list-style-type: none">• Intensidade reduzida se comparado a ponteira ultra-sônica.• Frequência fixa.• Controle de temperatura ausente ou, quando existir de baixa acurácia.• A posição do vaso de reação em banhos afeta a intensidade de sonificação.
Ponteira Ultra-sônica
Vantagens: <ul style="list-style-type: none">• A ponteira pode suportar altas intensidades de ultra-som ($10\text{-}1000\text{ W cm}^{-2}$).• A intensidade pode ser controlada. Desvantagens: <ul style="list-style-type: none">• Frequência fixa.• Dificuldade no controle da temperatura.• Pode ocorrer erosão conduzindo à contaminação por partículas metálicas.

Fonte: Mason, 2002.

Tabela 3.7 - Vantagens e desvantagens da ponteira-cálice ultra-sônica

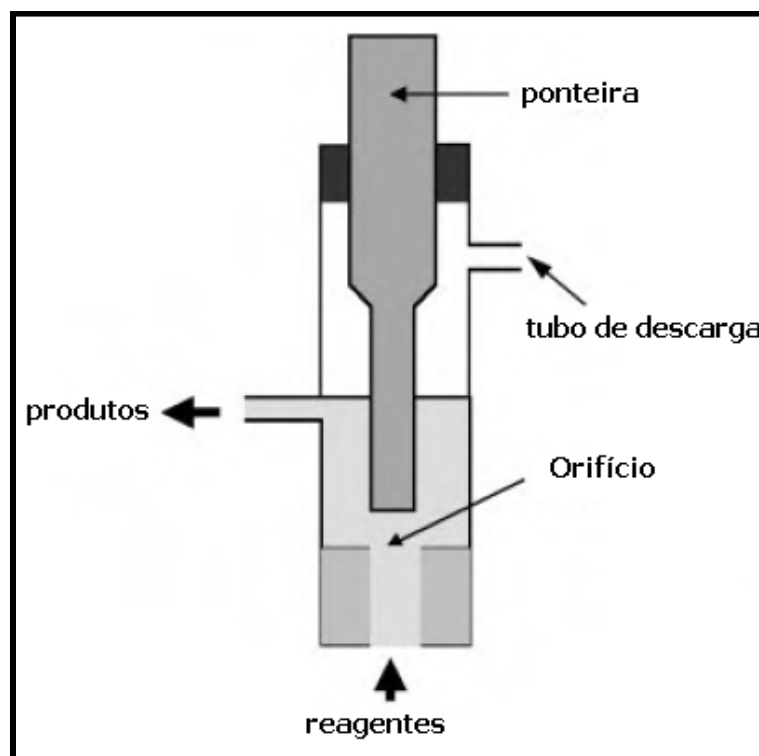
Ponteira-Copo (Cup-Horn)
Vantagens: <ul style="list-style-type: none">• Controle de temperatura melhor do que no banho.• Controle de energia porém com menor intensidade.• Poucas chances de formação de radical dentro do vaso de reação. Desvantagens: <ul style="list-style-type: none">• Menor intensidade se comparado a ponteira simples.• Limite de volume das células de reação.• Frequência Fixa.

Fonte: Mason, 2002.



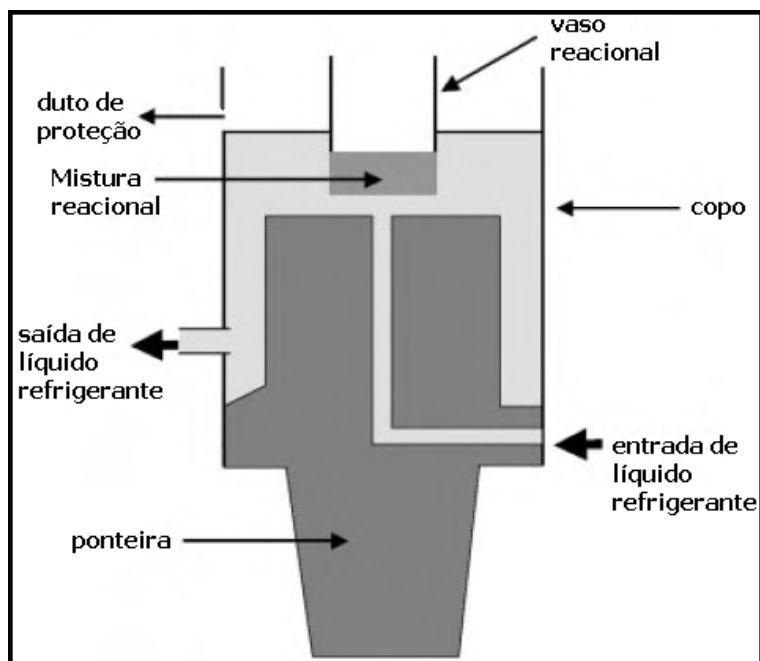
Fonte: Mason, 2002.

Figura 3.25 – Banho ultra-sônico.



Fonte: Mason, 2002.

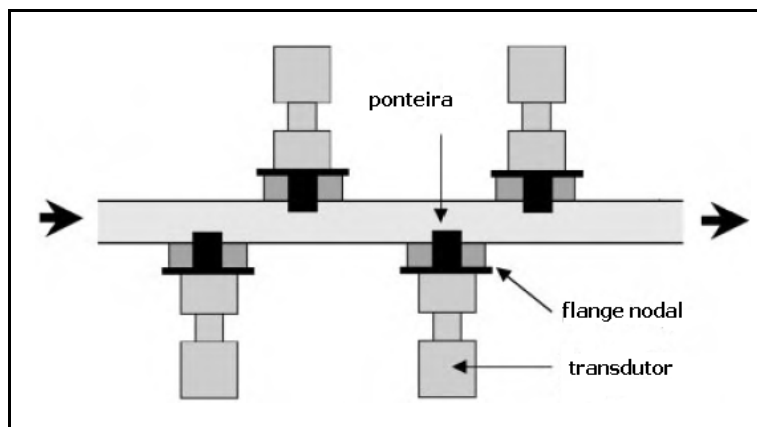
Figura 3.26 – Ponteira ultra-sônica (célula de fluxo contínuo).



Fonte: Mason, 2002.

Figura 3.27 – Ponteira-copo ultra-sônico.

Para aumento de escala, sistemas que trabalham em baixa intensidade podem usar o banho ultra-sônico. As células de fluxo contínuo são preferidas para o tratamento com alta intensidade de volumes grandes. Uma alternativa de arranjo é mostrado na Figura 3.28, o que permite uma zona de tratamento por ultra-som maior.



Fonte: Mason, 2002.

Figura 3.28 – Tubo de reação com arranjo de ponteiras ultra-sônicas.

O Processador ultrasônico da empresa Hielscher (Figura 3.27), com potência de 1.000 W e 20 kHz de frequência pode ser usado para teste em escala laboratorial, demonstração de processos de homogeneização, desgaseificação, dispersão, desintegração. Como também em produção contínua em pequena escala (100 L/h).

Produção de Biodiesel Assistida por Ultra-Som

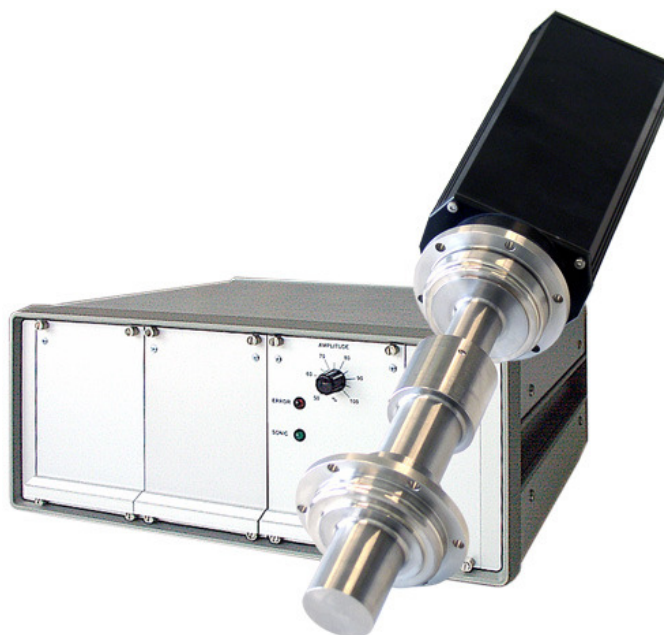


Figura 3.29 – Processador ultra-sônico Hielscher, com potência de 1000W e frequência de 20 kHz.

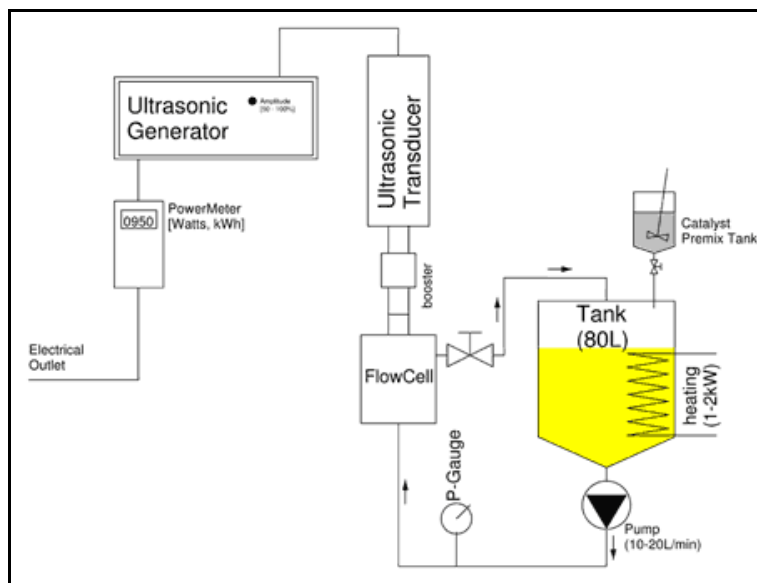
Em laboratório, o biodiesel pode ser produzido em baixas intensidades com banho ultra-sônico (Stavarache *et al.* 2005; Kelkar *et al.* 2008), como também com a ponteira ultra-sônica (Ji *et al.* 2006), sendo que as ponteiras são preferidas devido a menores perdas da potência e a possibilidade de ajuste, podendo assim, avaliar a potência, como parâmetro de análise experimental.

A empresa alemã Hielscher desenvolve e comercializa processos ultra-sônicos para produção de biodiesel em larga escala usando ponteiras ultra-sônicas que podem chegar a 16 kW, operando com frequência de 20 kHz com capacidade em produção batelada e contínua (PORTAL HIELSCHER, 2007).

A Figura 3.30 mostra uma pequena planta projetada pela Hielscher com capacidade de processar 60-70L por corrida assistida por ultra-som. Com a seguinte configuração:

- Ponteira ultra-sônica de 500 Watts ou 1000 Watts e frequência de 20 kHz
- Tanque de processo com capacidade de 80L
- Aquecimento (1 to 2kW)
- Tanque de pré-mistura para catalisador com 10L.

- Bomba com vazão de aproximadamente 10 to 20L/min



Fonte: www.hielscher.com.br, 2007.

Figura 3.30 – Configuração de processo em batelada para produção de biodiesel em pequena escala.

3.5.3. O ultra-som aplicado à produção de biodiesel

Stavarache *et al.* (2005), observaram a influência do ultra-som de baixa frequência (28 e 40 kHz) em uma reação de transesterificação com razão molar álcool/óleo de 6:1 e compararam com o processo tradicional em batelada sob agitação de 1800 rpm. Os experimentos foram analisados para dois catalisadores (NaOH e KOH), os álcoois empregados nas reações foram, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol e terc-butanol. Para reações com os álcoois secundários constatou-se que a reação só ocorria mediante aplicação do ultra-som. Já para álcoois terciários não foi observado conversão em nenhum caso. Para os demais álcoois, os melhores rendimentos de um modo geral foram com metanol. Os resultados utilizando metanol e os catalisadores NaOH e KOH, são mostrados nas Tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 3.8 – Rendimento com metil ésteres para NaOH como catalisador.

Método	0,5% (m/m) NaOH		1,0% (m/m) NaOH		1,5% (m/m) NaOH	
	Tempo (min)	Rend.(%)	Tempo (min)	Rend. (%)	Tempo (min)	Rend.(%)
Agitação Mecânica	60	80	10	91	10	35
Irradiação ultra-sônica 28 KHz	40	98	10	95	10	75
Irradiação ultra-sônica 40 KHz	20	98	10	91	10	68

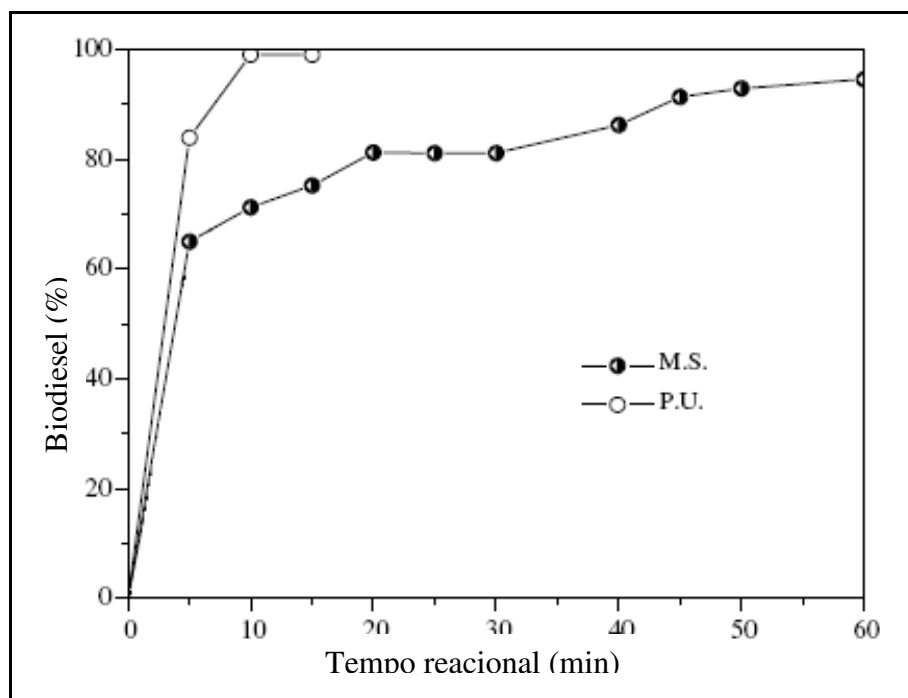
Tabela 3.9 – Rendimento em metil ésteres para KOH como catalisador.

Método	0,5% (m/m) KOH		1,0% (m/m) KOH		1,5% (m/m) KOH	
	Tempo (min)	Rend.(%)	Tempo (min)	Rend. (%)	Tempo (min)	Rend. (%)
Agitação Mecânica	60	86	40	85	20	83
Irradiação ultra-sônica 28KHz	40	95	40	93	40	93
Irradiação ultra-sônica 40KHz	20	96	40	92	20	90

De acordo com as tabelas 3.8 e 3.9, as reações irradiadas com ultra-som a 40 kHz foram mais rápidas que a 28 kHz quando uma baixa quantidade de catalisador foi usada. Para maiores quantidades de catalisador, os rendimentos foram maiores para 28 kHz.

Ji *et al.* (2006), estudou o método de produção de biodiesel com energia ultra-sônica (19,7 kHz) em transesterificação utilizando óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Para as condições experimentais estudadas, os melhores resultados foram obtidos mediante razão molar álcool/óleo de 6:1, frequência de pulso igual a 1 (ultra-som contínuo) e temperatura de 45°C.

Na Figura 3.31 o rendimento de ésteres é obtido mais rapidamente para a reação assistida por ultra-som, se comparado ao processo reacional sob agitação mecânica. Esse fato é explicado pelo aumento do contato entre as fases álcool/óleo, reduzindo assim a barreira inicial da reação devido à imiscibilidade dos reagentes (Ji *et al.*, 2006).



Fonte: Ji *et al.*, 2006.

Figura 3.31 – Efeito de métodos diferentes em rendimentos de metil éster de ácidos graxos.

Kelkar, Parag e Pandit (2008) operaram reator ultra-sônico tipo banho ultra-sônico convencional de frequência de 20 kHz e dissipação de energia de 120 W, com consumo eficiente de 37,5%. Usado para intensificar por cavitação a reação de esterificação para a síntese do biodiesel, que é limitada à transferência de massa da reação considerando a natureza imiscível dos reagentes, ácidos graxos e álcool. Concluiu que a cavitação pode ser eficientemente usada para intensificar a síntese de biodiesel em condições brandas de temperatura e pressão ao invés de elevadas pressões e condições de refluxo em rotas convencionais, como mostra os resultados obtidos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Cavitação acústica de metanol (MeOH) e ácidos graxos (FA) à temperatura de 40°C e pressão ambiente.

Tempo de reação (min)	Conversão para 2% de catalisador
0	0
30	76,8
60	88,8
90	97,9

4. 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 dos mesmos e os métodos analíticos utilizados para acompanhamento da reação de esterificação e transesterificação, caracterização dos ácidos graxos 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.

4.1. Métodos analíticos para caracterização de ácidos graxos livres e biodiesel

Para o acompanhamento do progresso da reação de esterificação e a caracterização dos ácidos graxos e do biodiesel obtido ao longo do trabalho foram empregados vários métodos analíticos. Os principais métodos utilizados estão descritos nas metodologias oficiais 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 as características físico-químicas de índice de acidez, densidade, viscosidade, umidade, índice de iodo e teor de éster. Os combustíveis caracterizados foram os obtidos na melhor condição experimental e sua caracterização foi realizada antes e após a purificação do biodiesel. A purificação foi realizada aplicando-se uma lavagem com água destilada (10% de água em relação à massa da fase éster) e posteriormente evaporando a água residual a temperatura de 100°C por 30 minutos.

4.1.1. Índice de acidez

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar a acidez livre de um grama de amostra graxa. A porcentagem de ácidos graxos livres é uma medida da quantidade de ácidos graxos existentes em uma amostra. As metodologias para determinação do índice de acidez e da porcentagem de ácidos graxos livres são sugeridas pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) conforme os métodos oficiais Cd 3d-63 e Ca 5a-40, respectivamente. Os métodos para determinação do índice de acidez, consta das seguintes etapas:

- 1- Inicialmente, o solvente é neutralizado (etanol absoluto comercial) titulando-o com solução de NaOH de normalidade 0,1 N usando 3 gotas de fenolftaleína como indicador.
- 2- Em frascos Erlenmeyer de 250 mL, pesa-se 2 g da amostra;
- 3- Adiciona-se a esta amostra 25 mL de álcool etílico comercial neutralizado e três gotas de solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool etílico);
- 4- Titula-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 0,25 N, devida a elevada acidez da amostra reacional. Para amostras mais otimizadas utilizou-se solução de NaOH 0,1 N. O índice de acidez foi determinado de acordo com a equação 4.1.

$$IA = \frac{V \times F \times N \times 56,11}{M} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde IA é o índice de acidez (mgKOH/g); AG é a porcentagem de ácidos graxos livres (%); V é o volume de solução de NaOH gasto 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 fator de correção da solução de NaOH variou de acordo com a solução utilizada, contudo, seu valor sempre ficou próximo a 1.

4.1.2. Índice de iodo

O índice de iodo indica a quantidade de insaturação presente na amostra graxa 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, pesa-se aproximadamente 0,5 g da amostra.
- 2- Adiciona-se à amostra 15 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijs, deixando a amostra reagir com excesso de halogênio ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 1 hora.
- 3- Após a reação adiciona-se 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada.
- 4- Titula-se a amostra com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até uma fraca coloração amarela.
- 5- Adiciona-se 2 mL de solução indicadora de amido e prossegue-se a titulação com tiosulfato de sódio até o desaparecimento da cor azul.

O índice de iodo é calculado aplicando-se a equação 4.2.

$$II = \frac{(V_T - V_B) \times 1,27 \times F}{M_{\text{Amostra}}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde 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 e $M_{Amostra}$ é massa da amostra (g) utilizada.

4.1.3. Cromatografia em camada delgada – TLC

As amostras foram analisadas por placas de sílica-gel, de acordo com o método descrito por Damyanova (2004) para a verificação da conversão de ácidos graxos em biodiesel. A TLC foi escolhida por ser um método analítico rápido, de baixo custo e por fornecer resultados bastante satisfatórios. Placas de sílica-gel (20 x 20 cm) foram usadas e 14 amostras foram analisadas por placa. A mistura de hexano, etil éter e ácido acético glacial (80:20:2 v/v/v) foi usada como fase de arraste. A detecção foi obtida pulverizando a placa com 5% de solução alcoólica de ácido fosfomolibdico e aquecimento por 10 minutos a 180°C com circulação de ar em forno Fanem model 520. Uma curva de calibração é realizada para a maior precisão do método.

4.1.4. Caracterização do biodiesel por cromatografia gasosa (CG/MS)

Para a obtenção dos perfis cromatográficos dos ésteres metílicos e etílicos foi utilizado um cromatógrafo do tipo SHIMADZU QP5050 do Laboratório de cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, 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 de filme. A Tabela 4.1 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 4.5.

$$X \% = \frac{\text{ÁreaPico}_{\text{Substância}}}{\text{ÁreaTotal}} \quad (\text{Eq.4.5})$$

Tabela 4.1 – 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 (arraste)	1 mL/min
Linha de Transferência	200°C

4.2 Materiais

4.2.1. Óleo de peixe

O óleo de peixe utilizado nos experimentos foi obtido a partir das vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) extraídas por piscicultores do Açude Castanhão/CE. Este é o maior reservatório hídrico do estado do Ceará (6,3 bilhões de m³), produzindo atualmente cerca de 1.500 toneladas/ano de Tilápia do Nilo cultivada em tanques–rede, com capacidade para produzir algo em torno de 35.000 toneladas/ano. Esta produção corresponde a cerca de 21% do potencial estimado para o estado que gira em torno de 166.667 t/ano.

A Tilápia do Nilo foi a espécie de peixe escolhida por representar o segundo maior grupo de peixes cultivados no mundo, devido a apresentar crescimento rápido e

rusticidade (Hayashi, 1999), além de fácil manipulação de sexo e carne de ampla aceitação pelo mercado consumidor, em razão da inexistência de espinhos em forma de “y” em seu filé (Hildsorf, 1995), tornando esta espécie apropriada para a indústria de filetagem (Boscolo, 2003).

O fato dos peixes serem produzidos em sistemas intensivos de criação possibilita maior quantidade de gordura em razão da alimentação e peso de abate, sendo superior à dos peixes de captura.

Devido a essas características, tem recentemente crescido o número de plantas de processamento de peixe desta espécie no Brasil, e a quantidade de resíduos gerados por esta atividade está cada vez mais crescente. Mundialmente, esta atividade gera um montante de aproximadamente 66,5 milhões de toneladas métricas de resíduos por ano, que implicam em problemas sociais, ambientais e econômicos (Vidotti *et al.*, 2006).

Nesse contexto, extrair o óleo contido nas vísceras de peixe constitui-se numa excelente opção, uma vez que estas vísceras são em sua maioria descartadas, gerando contaminação do solo, do ar e do lençol freático (Figura 4.1), além de representar um complemento de renda para pescadores e ser um agente impulsionador para a indústria do biodiesel, devido ao baixo custo do óleo extraído das vísceras de peixe.

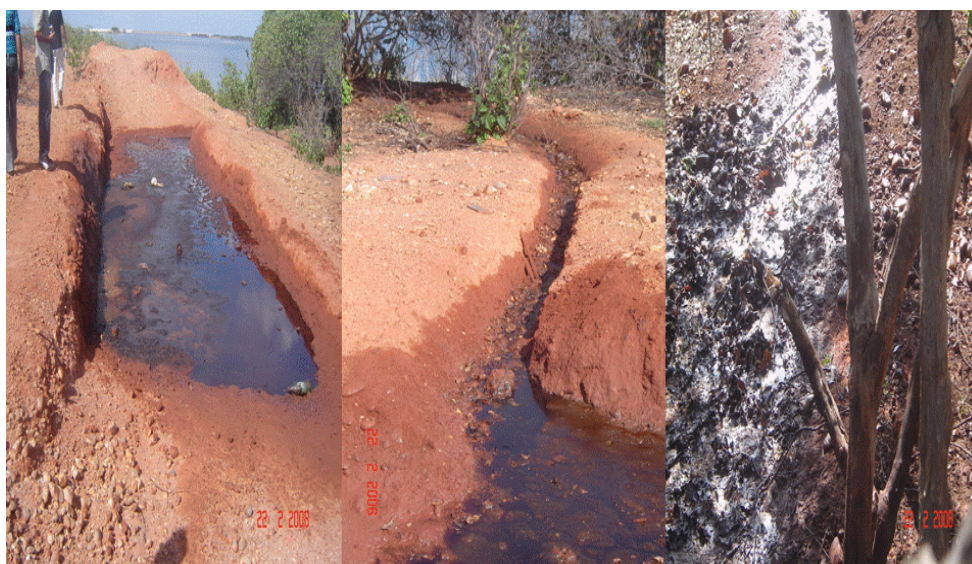


Figura 4.1 – Degradação ambiental em função do descarte das vísceras de peixe.

Após etapas de evisceração (Figura 4.2), as vísceras foram levadas para o laboratório para extração e caracterização do óleo.



Figura 4.2 – Extração das vísceras de Peixe.

Os testes analíticos realizados para a comprovação da qualidade do óleo foram: densidade, índice de refração índice de acidez, índice de saponificação, índice de Iodo e cinzas.

Verifica-se na Tabela 4.2, que o óleo de peixe apresenta densidade inferior à do óleo de soja, fazendo com que o mesmo seja uma importante matéria prima para a formação de blends (misturas), corrigindo óleos com elevada densidade e favorecendo, conseqüentemente, maior miscibilidade do óleo com o álcool na reação de transesterificação.

Tabela 4.2 – Caracterização físico-química do óleo de peixe.

Índices	Unidades	Valores
Densidade (25° C)	(g/cm ³)	0,9110
Índice de Acidez	(mgKOH/g)	2,81
Índice de refração	(n ²⁵)	1,750
Índice de saponificação	(mgKOH/g)	206,30
Índice de Iodo	(% I ₂ /g)	88,10
Cinzas (650 °C)	(%)	0,32

A composição do óleo de peixe pode ser encontrada na Tabela 4.3, o que permite estimar a massa molecular média do óleo em 903,1 g/mol (Armenta *et al.*, 2007).

Tabela 4.3 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes no óleo de peixe.

Ácido Graxo	Massa Molecular (g/mol)	Porcentagem (%)	Massa Molecular TG (g/mol)	Massa Média (g/mol)
C14	228,4	5,7	723,2	45,25
C15	242,4	0,39	765,2	2,96
C16	256,4	15,9	807,2	128,34
C18	284,4	3,32	891,2	29,59
C16:1	254,4	7,06	801,2	56,59
C17:1	286,4	0,83	843,2	7,00
C18:1	282,4	12,11	885,2	107,20
C20:1	310,5	1,81	969,5	17,50
C22:1	338,6	2,16	1053,8	22,77
C24:1	366,6	0,76	1137,8	8,65
C16:2	252,4	0,54	795,2	4,33
C18:2	280,4	3,46	879,2	30,46
C18:3	278,4	1,37	873,2	11,96
C18:4	276,4	3,7	867,2	32,09
C20:4	304,5	1,84	951,5	17,51
C22:4	332,6	0,74	1035,8	7,69
C20:5	302,5	18,09	945,5	171,04
C22:5	330,6	2,76	1029,8	28,42
C22:6	328,6	15,8	023,8	172,00
Indefinido	278,4	0,65	831,2	5,68
				903,10

Usando a composição média do óleo de peixe e a massa molecular de seus componentes, podemos calcular de forma aproximada a massa molecular média de seus ácidos graxos (MMA), como sendo 285,2 mol/g.

Devido à elevada acidez das amostras, o óleo é convertido em ácido graxo e posteriormente em biodiesel. Esta metodologia foi empregada, pois para materiais com elevados teores de ácidos graxos livres (AGL), a possibilidade de remoção na forma de sabões torna-se impraticável devido à perda considerável do rendimento em biodiesel em decorrência da eliminação dos mesmos.

4.2.2. Óleo de soja pós-fritura

O óleo de soja pós-fritura utilizado no experimento foi gentilmente cedido pelo restaurante CAICÓ, estabelecimento com sede em Fortaleza/CE. Análises de índice de acidez, índice de saponificação, índice de Iodo e peso específico foram realizados para a caracterização do óleo utilizado, conforme mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Características físico-químicas do óleo de soja pós-fritura.

Índices	Unidades	Valores
Índice deAcidez	mg KOH/g	2,4
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,971
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	113
Índice de Saponificação	mg KOH/g	183

Optou-se pelo uso do óleo soja pós-fritura devido este ser um excelente material para a esterificação, uma vez que devido seu elevado índice de acidez, o seu uso para produção de biodiesel via transesterificação implica em problemas como a grande produção de sabão.

Azeite, óleo e banha não se dissolvem e nem se misturam à água, formando uma camada mais densa na superfície, que impede as trocas gasosas e a oxigenação, tornando-se um problema para rios e lagoas. Muitos estabelecimentos comerciais e residências despejam o óleo de cozinha na rede de esgoto, sendo comum à obstrução

das tubulações. O entupimento dos esgotos provoca a infiltração no solo e conseqüente contaminação do lençol freático.

Diante do exposto, enfatiza-se que encontrar um destino para esse resíduo implica em melhorias ambientais, já que as gorduras estão entre os muitos produtos de difícil degradação no meio ambiente.

4.2.3. Óleo de soja

O óleo de soja foi obtido a partir da empresa Bunge Alimentos S.A. (Ipojuca, PE, Brasil) com densidade de $917,0 \text{ Kg/m}^3$ e composição química prioritariamente composta de 53% de ácido linoléico, 24% ácido oléico, 8% ácido linolênico e 11% de ácido palmítico. Baseado na composição química do óleo, assumiu-se a massa molecular do óleo ser de 890 g/mol. Outras características físico-químicas são mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características físico-químicas do óleo de soja.

Índices	Unidades	Valores
Peso Específico (25°C)	g/cm^3	0,918
Índice de Iodo	$\text{g I}_2 / 100\text{g}$	130
Índice de Saponificação	mg KOH/g	195
Índice deAcidez	mg KOH/g	0,2

4.3. Produção dos Ácidos Graxos

O procedimento experimental descrito por Mano (1987) para extração de ácido graxo foi ajustado para o uso de ultra-som à temperatura de 28°C ao invés de utilizar um sistema de refluxo e aquecimento, o que reduziu o tempo de processo de 2 horas para meia hora.

No procedimento adotado, uma solução de KOH em 60mL de álcool etílico, foi colocada em um balão de fundo redondo de 250 mL que foi usado como reator ultrasônico, a este se adicionou 30 gramas de óleo. O balão foi mantido em banho ultrasônico por 30 minutos. Após o término da reação, o material foi transferido para um becker de 500mL e adicionou-se 180 mL de água, misturando com cuidado para não formar espuma.

Em seguida, a mistura foi acidulada com solução de 6 mL de H₂SO₄ concentrado (d:1,84) em 20 mL de água, até pH 4 (o que é necessário para que se liberte completamente o ácido orgânico de seu sal alcalino). Verificou-se o final da reação com pHmetro (Marca Labmeter, Model PH2). A água utilizada durante o processo serviu para dissolver o álcool, a glicerina e posteriormente os sais de sulfato de potássio que se formaram com adição do ácido sulfúrico. A mistura foi transferida para um funil de decantação de 500mL e depois a camada aquosa foi separada da massa de ácido sobrenadante, que foi lavada por duas vezes, com 30 mL de água a 25 °C cada vez, agitando cautelosamente em movimentos circulares, para evitar a formação de emulsão. O mecanismo geral é mostrado na Figura 4.3. O ácido graxo obtido é então deixado em repouso com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para ser desumidificado.

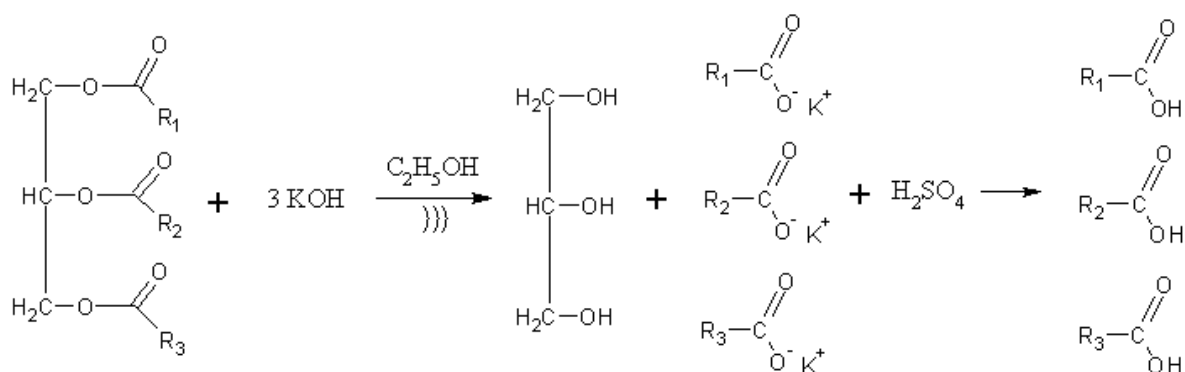


Figura 4.3 – Reação saponificação de triacilglicerídeo e posterior acidulação do sal orgânico.

Na Figura 4.4, vemos as mudanças visuais que o óleo passa durante o processo de cocção de alimentos, seguido por sua transformação em ácido graxo e consequentemente em biodiesel por esterificação em rota metílica com o auxílio do ultra-som.



Figura 4.4 – Óleo de soja, óleo de soja pós-fritura, ácido graxo, biodiesel (da esquerda para direita).

4.4. Aparato Experimental

As reações de esterificação e transesterificação foram realizadas em um balão de 500 mL imerso em um banho ultrasônico (modelo Cristófoli Biosegurança) acoplado a um condensador (Figura 4.5), para a efetivação da reação sonoquímica. O banho é equipado com transdutores no fundo do tanque, operado a uma potência de 60W (o aproveitamento da energia gerada pelo banho para a reação é em torno de 40%) e frequência de 40 kHz.



Figura 4.5 – Reator ultrasônico.

O banho tem dimensões de 25cm X 15cm X 15cm. Utilizou-se detergente doméstico a uma proporção de 0,2% v/v para reduzir a tensão superficial, facilitando a propagação das ondas e produzindo melhor cavitação (Kelkar *et al.*, 2007).

4.5. Reação de esterificação do ácido graxo

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 obtido a partir dos óleo das vísceras de peixe e do óleo de soja pós-fritura.

O acompanhamento do progresso da reação se deu pela determinação do índice de acidez ao longo da reação. Para os experimentos realizados com os ácidos oriundos do óleo de soja pós-fritura avaliou-se a influencia da razão molar e concentração de catalisador, já para os ácidos graxos derivados do óleo de peixe verificou-se também o efeito da temperatura. A agitação mecânica foi nula, atuando somente a agitação ultrasônica. Decorrido o tempo de reação para todos os experimentos, o volume total foi transferido para um funil de separação.

4.6. Reação de transesterificação do óleo de soja

Para maior efeito comparativo da atuação do ultra-som, realizou-se a transesterificação do óleo de soja com metanol e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador em reator ultrasônico.

O presente estudo foi realizado considerando que a transesterificação é o processo mais difundido atualmente. Análises de glicerina livre e combinada foram realizadas como forma de verificar a qualidade do biodiesel obtido.

4.7. Planejamento Experimental

O método de planejamento de experimentos apresenta muitas aplicações em algumas áreas da engenharia química, como no desenvolvimento e na otimização de processos, além da identificação de problemas decorrentes destes processos; na avaliação de novos materiais; nos testes de durabilidade e na confiabilidade de testes de desempenho. Esse método permite resolver eficientemente os problemas durante os estágios iniciais do processamento do produto, apresentando assim, um elevado potencial em diminuir o custo global do produto, reduzir o tempo de desenvolvimento e aumentar a produtividade.

Planejamentos estatísticos são muito úteis para medir efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Muitos pesquisadores utilizam o planejamento experimental para a realização de experimentos na produção de biodiesel.

Sendo assim, entre as inúmeras variáveis que afetam a reação de esterificação, selecionou-se as que estão de acordo com situações operacionais típicas de um sistema homogêneo de produção de biodiesel. Assim, as variáveis escolhidas foram: a razão molar entre os reagentes, a temperatura e a concentração de catalisador. Neste trabalho realizou-se três planejamentos experimentais: um para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura envolvendo razão molar entre os reagentes e concentração de catalisador, outro para a esterificação dos ácidos graxos oriundos do óleo de peixe, analisando-se razão molar, concentração de catalisador e temperatura, e finalmente um para a transesterificação de óleo de soja analisando-se o efeito da razão molar e concentração de catalisador. Para a reação de transesterificação utilizou-se como catalisador hidróxido de sódio micro pérolas 99% de pureza. A Tabela 4.6 apresenta a faixa de valores assumidos para cada uma das variáveis para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja e os ácidos graxos oriundos do óleo de soja pós-fritura e de peixe.

Tabela 4.6 - Níveis assumidos pelas variáveis.

Variáveis	Faixa de Valores
Temperatura (°C)	30 a 90
Concentração de catalisador H ₂ SO ₄ (%)	0,5 a 3,5
Concentração de catalisador NaOH (%)	0,2 a 0,6
Razão molar de álcool:ácido graxo	3:1 a 9:1

A faixa de concentração de catalisador foi fundamentada em estudos realizados por Armenta *et al.* (2007) Chongkhong *et al.* (2007) Knothe *et al.* (2006) e Ronback *et al.* (1997).

Convencionalmente, as reações de esterificação são realizadas aplicando-se elevadas quantidades de álcool no meio reacional, pois assim, promove o deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos ésteres de ácidos graxos (Solomons, 2002). Dessa forma, observou-se que para reações de esterificação de ácidos graxos, a menor razão molar entre o álcool e os ácidos graxos deveria ser 9:1, contudo, como o trabalho propõe favorecer a reação pela inserção de ondas de baixa frequência, escolheu-se uma razão molar menor (3:1), podendo-se assim, avaliar sensivelmente os efeitos do ultra-som na conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos e reduzir significativamente a concentração de álcool no meio reacional.

Adotou-se neste trabalho, o planejamento tipo composto central envolvendo de dois a três níveis de variáveis que podem influenciar a variável resposta. As faixas de valores foram determinadas segundo critérios descritos anteriormente. Nos experimentos do tipo 2^K completo, os níveis dos fatores são 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 duplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 10 experimentos que foram realizados com ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura, 16 com os ácidos graxos do óleo de peixe e 10 na transesterificação do óleo de soja. 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 a conversão, definida, na equação 4.6.

$$\text{Conversão} = \frac{C_{A0} - C_{AT}}{C_{A0}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Onde: 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).

As variáveis utilizadas nas reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe foram: razão molar (RM) etanol/ácido graxo, temperatura reacional (T) e quantidade de catalisador (C).

Os níveis utilizados para cada variável são descritos na Tabela 4.7 e as condições determinadas pelo planejamento são descritas na Tabela 4.8.

Tabela 4.7 – Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
RM (mol)	3	6	9
C (%m/m)	0,5	1,25	2
T (°C)	30	60	90

Tabela 4.8 – Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

Corrida	Razão Molar	% Catalisador	Temperatura (°C)
1	3,0	0,5	30,0
2	3,0	0,5	90,0
3	3,0	2,0	30,0
4	3,0	2,0	90,0
5	9,0	0,5	30,0
6	9,0	0,5	90,0
7	9,0	2,0	30,0
8	9,0	2,0	90,0
9	0,95	1,25	60,0
10	11,4	1,25	60,0
11	6,0	0,1	60,0
12	6,0	2,5	60,0
13	6,0	1,25	9,54
14	6,0	1,25	110
15	6,0	1,25	60,0
16	6,0	1,2	60,0

Na Tabela 4.9 estão reunidos os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas para esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura e na Tabela 4.10 encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições descritas.

Tabela 4.9 – Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
RM (mol)	5	7	9
C (%m/m)	0,5	2,0	3,5

Tabela 4.10 – Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Corrida	Tempo	Razão Molar	% Catalisador
1	60	5	0,5
2	60	5	3,5
3	60	9	0,5
4	60	9	3,5
5	60	4,2	2
6	60	9,8	2
7	60	7	0,1
8	60	7	4,1
9	60	7	2
10	60	7	2

Para o estudo da transesterificação do óleo de soja assistida por ultra-som realizou-se o planejamento estatístico, conforme mostrado na Tabela 4.11. Na Tabela 4.12 encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições descritas.

Tabela 4.11 – Níveis para a determinação das condições experimentais da transesterificação do óleo de soja.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
RM (mol)	3	6	9
C (%m/m)	0,2	0,4	0,6

Tabela 4.12 – Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a transesterificação do óleo de soja.

Corrida	Razão Molar	% Catalisador
1	3,00	0,20
2	3,00	0,60
3	9,00	0,20
4	9,00	0,60
5	1,75	0,40
6	10,24	0,40
7	6,00	0,12
8	6,00	0,68
9	6,00	0,40
10	6,00	0,40

Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação à conversão, utilizando como ferramenta o programa computacional STATISTICA versão 7.0. 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, considerando um intervalo de confiança de 95 %.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes aos experimentos realizados. O capítulo está dividido em dois grandes grupos: esterificação e transesterificação, sendo que no primeiro serão apresentados a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura e peixe, e no segundo a transesterificação do óleo de soja. Discorrerá sobre as variáveis de maior interferência nas reações de esterificação e transesterificação utilizando-se ultra-som, bem como uma análise comparativa do uso de ultra-som de baixa frequência na conversão das matérias primas em biodiesel. Finalmente será apresentado a modelagem cinética para as reações estudadas.

5.1 ESTERIFICAÇÃO

5.1.1. Ácido graxo do óleo de peixe

A matriz de planejamento experimental foi gerada, pelo software STATISTICA, versão 7.0, na forma randomizada. A partir deste planejamento, os experimentos foram executados no laboratório. Na Tabela 5.1, apresentam-se os dados experimentais obtidos para o planejamento de composto central para as reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

Tabela 5.1 – Resultados para o planejamento de composto central no processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

E	RM	C	T	Conversão							
				1 min	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	60 min	90 min
1	3,0	0,5	30,0	9,24	16,3	20,6	26,3	36,1	42,9	50,0	58,6
2	3,0	0,5	90,0	11,3	19,9	23,0	29,2	39,5	45,8	56,9	61,8
3	3,0	2,0	30,0	29,2	35,3	46,6	52,3	58,1	65,6	74,4	75,0
4	3,0	2,0	90,0	31,2	45,9	55,3	63,0	70,6	74,2	77,2	78,7
5	9,0	0,5	30,0	23,6	38,4	49,8	66,8	72,8	78,4	83,1	87,6
6	9,0	0,5	90,0	29,5	40,8	49,7	69,0	78,1	84,4	85,3	90,7
7	9,0	2,0	30,0	32,7	47,7	63,8	76,6	85,5	91,5	95,5	97,2
8	9,0	2,0	90,0	39,5	51,0	68,0	78,4	86,5	92,2	94,6	98,4
9	0,95	1,25	60,0	15,9	22,5	27,4	35,1	37,7	42,3	46,1	47,8
10	11,4	1,25	60,0	32,5	43,1	50,8	65,9	76,0	83,5	94,2	99,0
11	6,0	0,1	60,0	33,8	33,8	40,9	51,4	52,8	56,8	59,5	66,5
12	6,0	2,5	60,0	43,4	55,0	62,8	69,5	81,3	87,3	92,2	96,1
13	6,0	1,25	9,54	28,9	34,8	41,4	47,2	63,6	71,4	82,1	87,2
14	6,0	1,25	110	31,6	44,43	56,3	64,1	74,3	82,6	90,4	94,3
15 (C)	6,0	1,25	60,0	29,7	38,1	45,0	54,6	62,1	73,1	84,4	88,9
16 (C)	6,0	1,2	60,0	28,9	38,9	49,8	58,0	67,5	75,9	84,8	88,9

E=experimento, RM=razão molar álcool/ácido graxo, C=quantidade de catalisador (% m/m) e T = temperatura (°C).

A Tabela 5.2 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. No planejamento executado, estes valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta: conversão reacional, a um nível de 95% de significância.

Tabela 5.2 – Análises da perturbação das variáveis investigadas (RM; C e T) sobre a conversão dos ácidos graxos do óleo de peixe em biodiesel por um período de 60 minutos.

Variável independente	Efeito	Erro padrão	t	P
Mean *	84,30267	1,669046	50,50950	0,000000
RM *	26,49135	1,288981	20,55217	0,000001
RM ² *	-9,78280	1,549799	-6,31230	0,000738
C *	18,44175	1,317680	13,99562	0,000008
C ² *	-6,62346	1,666114	-3,97539	0,007322
T *	3,65514	1,288981	2,83568	0,029735
T ²	1,60162	1,549799	1,03344	0,341244
RM x C *	-5,75000	1,684135	-3,41422	0,014245
RM x T	-2,10000	1,684135	-1,24693	0,258891
C x T	-1,80000	1,684135	-1,06880	0,326263

* Significância a 95 %. RM – razão molar álcool:ácido graxo, C – catalisador (%) e T – temperatura (°C).

A análise mostrou efeito positivo da razão molar sobre a conversão, o que era esperado, pois a maior concentração de álcool acelerar a reação e desloca o equilíbrio da reação em direção aos produtos. O efeito negativo do termo quadrático da razão molar indica que o efeito desta variável é maior para menores valores da razão molar álcool:ácido graxo. A análise do valor de probabilidade (p) mostrou que a razão molar foi a variável mais importante para o processo (menor valor de p). As variáveis com significância de 95% foram: razão molar (linear e quadrática), quantidade de catalisador (linear e quadrática), temperatura linear e os efeitos de interação da razão molar e quantidade de catalisador.

Claramente pode se observar que os efeitos principais que apresentaram maior influência (sendo esta positiva) na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe foram, em ordem decrescente, a razão molar metanol/ácido graxo (RM), seguida da concentração de catalisador (C) e por fim a temperatura (T).

O modelo de regressão, obtido através dos valores dos coeficientes de regressão calculados para a conversão obtida na reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, em 60 minutos está apresentado na equação 5.1.

$$\eta = -3,5568857 + 13,234313 \cdot RM - 0,54348892 \cdot RM^2 + 37,079957 \cdot C - 5,8875172 \cdot C^2 - 1,2777777 \cdot RM \cdot C - 0,011666666$$

Eq. 5.1

A adequação do modelo aos dados experimentais pode ser qualitativamente observada no gráfico dos valores observados versus preditos (Figura 5.1).

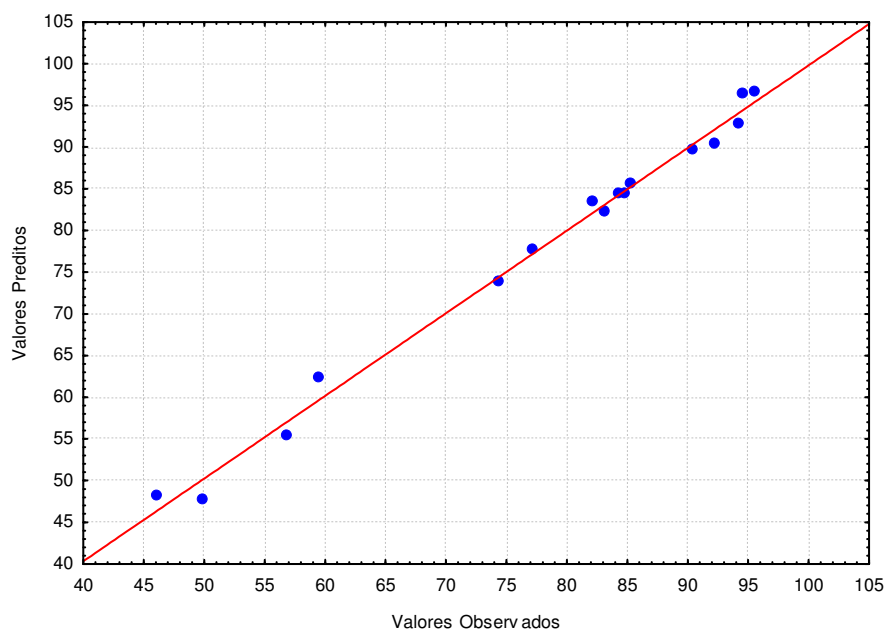


Figura 5.1 – Gráfico de valores observados versus preditos para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe em tempo reacional de 60 minutos.

A adequação deste modelo aos dados pôde também ser constatada através da observação do coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9914.

Através das Figuras 5.2 a 5.6, avalia-se o efeito da razão molar álcool:ácido na reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, observando-se o forte efeito do aumento da razão molar álcool:ácido graxo no deslocamento do equilíbrio do processo. O desvio padrão calculado foi de 0,28284, e em todas as figuras referentes ao efeitos das variáveis interferentes no processo mostra-se a barra de erros.

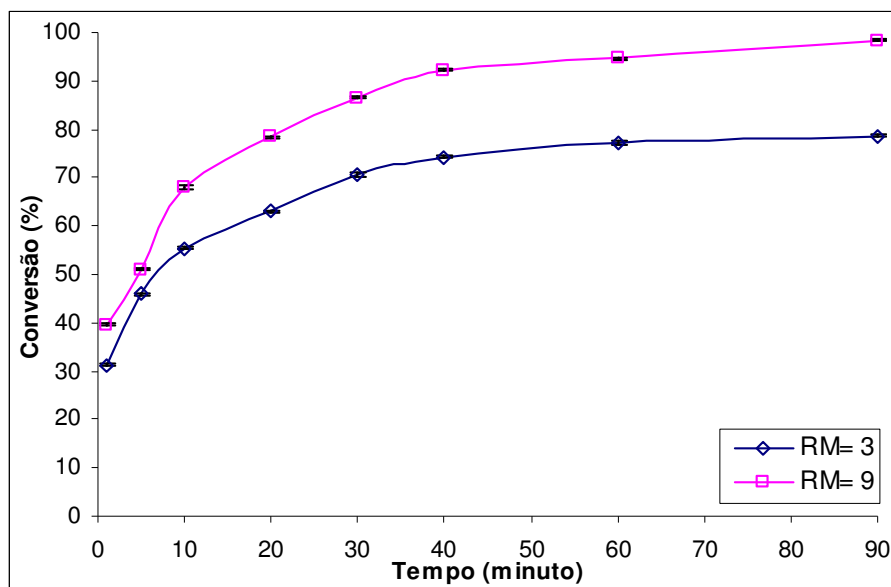


Figura 5.2 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 2 % e temperatura igual a 90 °C.

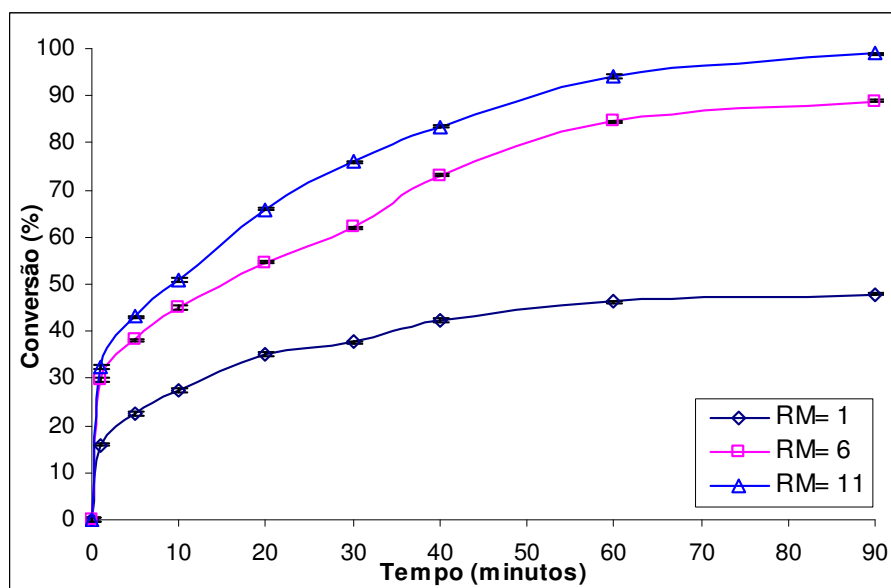


Figura 5.3 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 1,25% e temperatura igual a 60 °C.

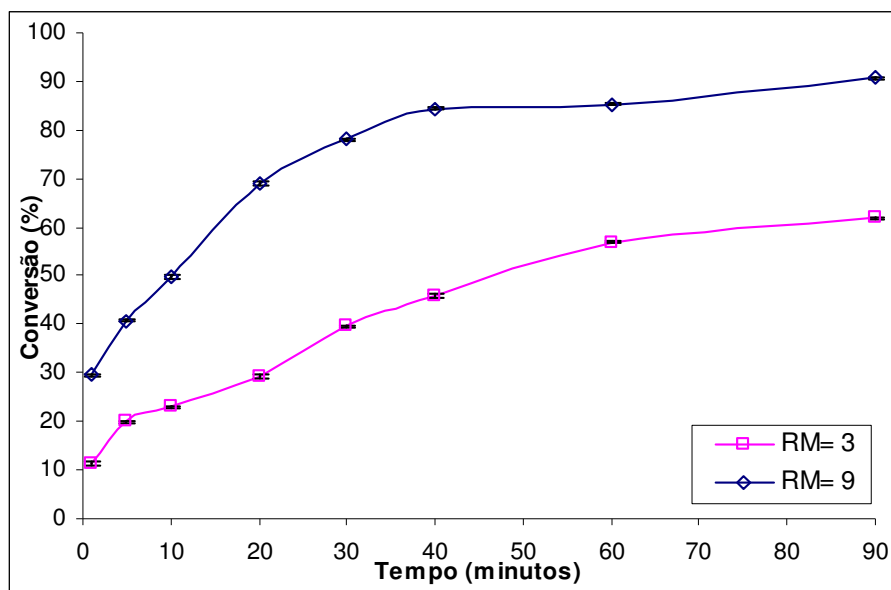


Figura 5.4 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 0,5% e temperatura igual e 90 °C.

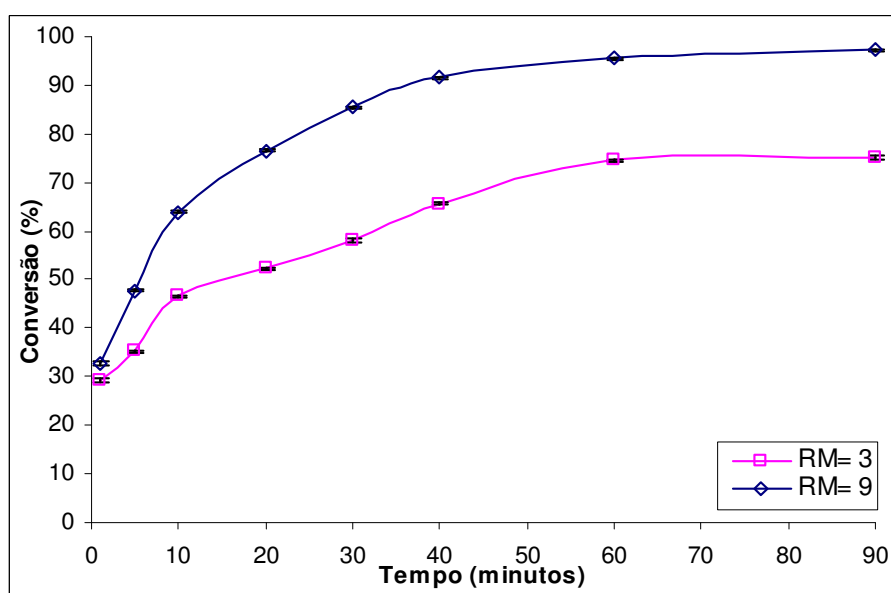


Figura 5.5 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 2 % e temperatura igual e 30 °C.

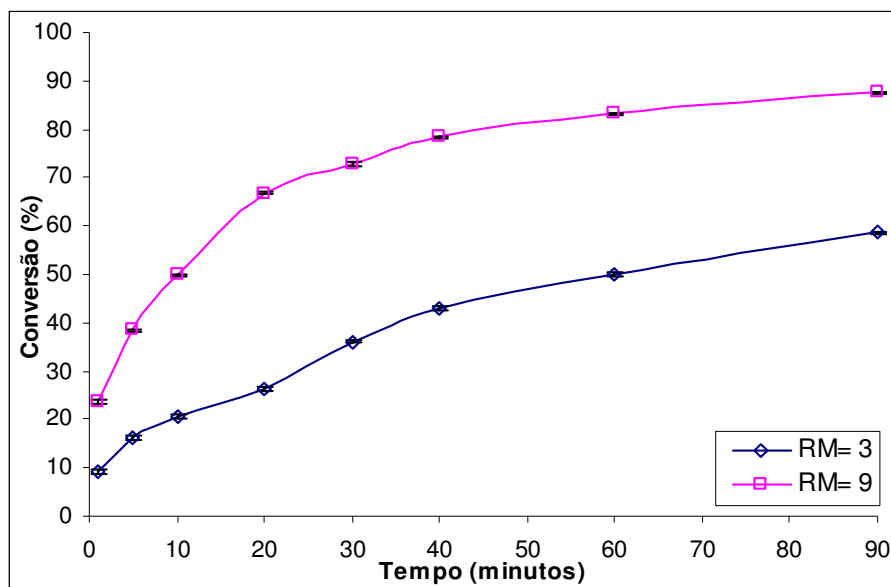


Figura 5.6 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de catalisador igual a 0,5 % e temperatura igual e 30 °C.

O efeito da razão molar foi extremamente positivo, verificando que o aumento da razão molar álcool:ácido de 3:1 para 9:1, aumenta a conversão em 28,98%. A razão molar de 9:1 favoreceu conversões até 98,39%.

A concentração do catalisador foi a segunda variável de maior influência na conversão reacional para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe (Figuras 5.7 a 5.11). O fato do catalisador não apresentar influencia na reação tanto quanto a razão molar metanol:ácido, pode ter sido causado pelo fato de as cavitações geradas pelo ultra-som forneceu energia suficiente à reação, minimizando a influência do catalisador utilizado.

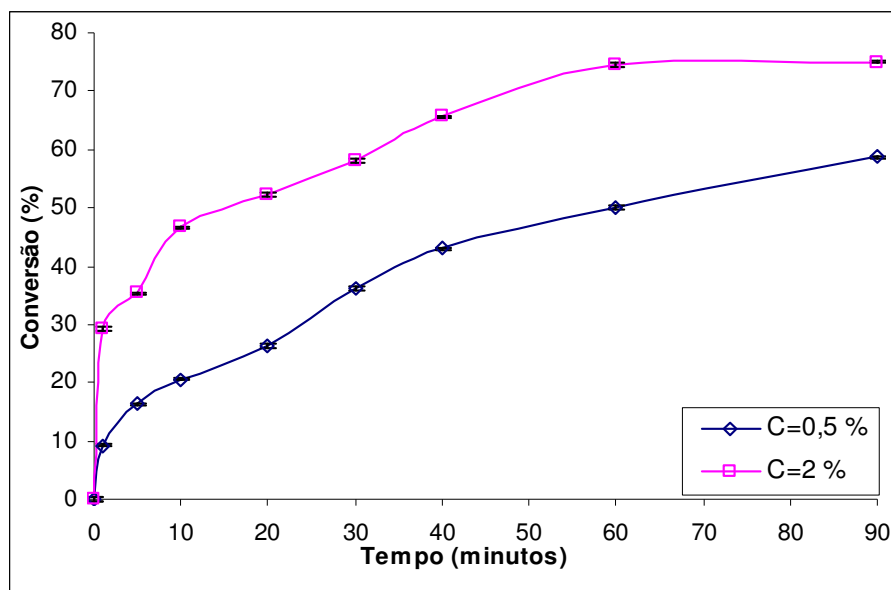


Figura 5.7 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e temperatura igual e 30 °C.

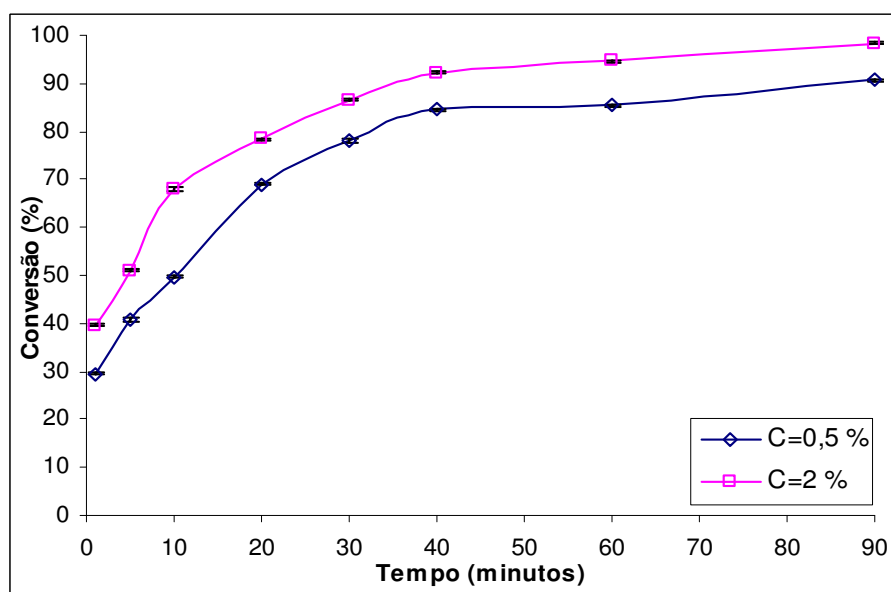


Figura 5.8 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e temperatura igual e 90 °C.

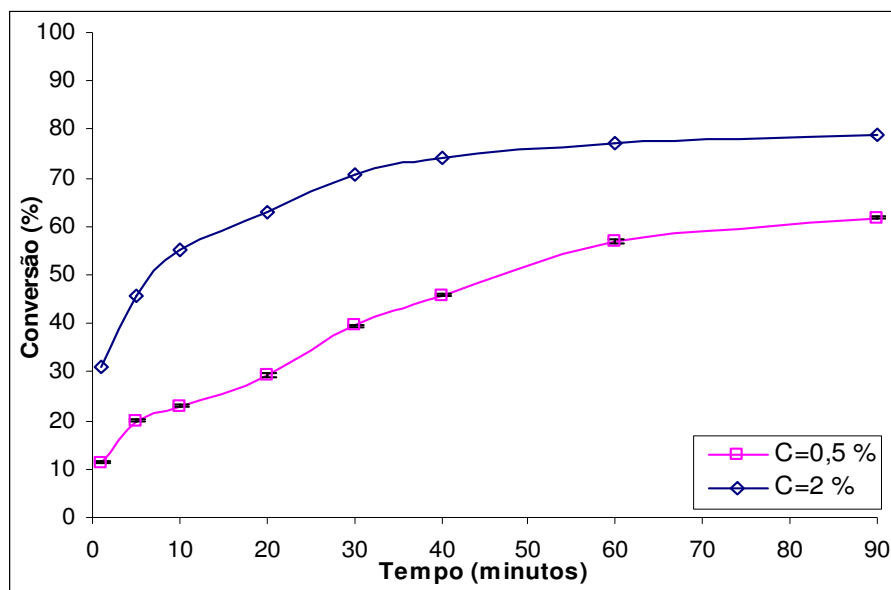


Figura 5.9 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e temperatura igual a 90 °C.

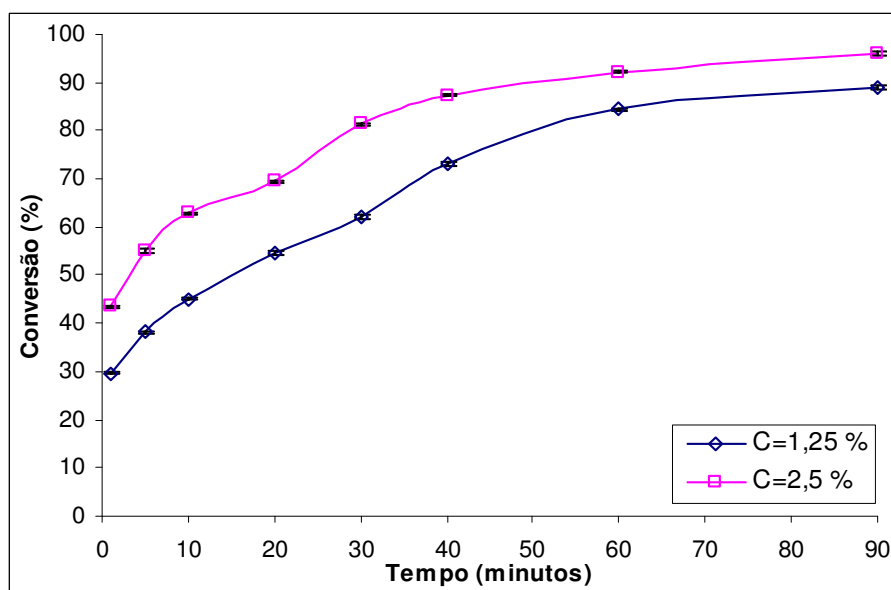


Figura 5.10 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 6 e temperatura igual a 60 °C.

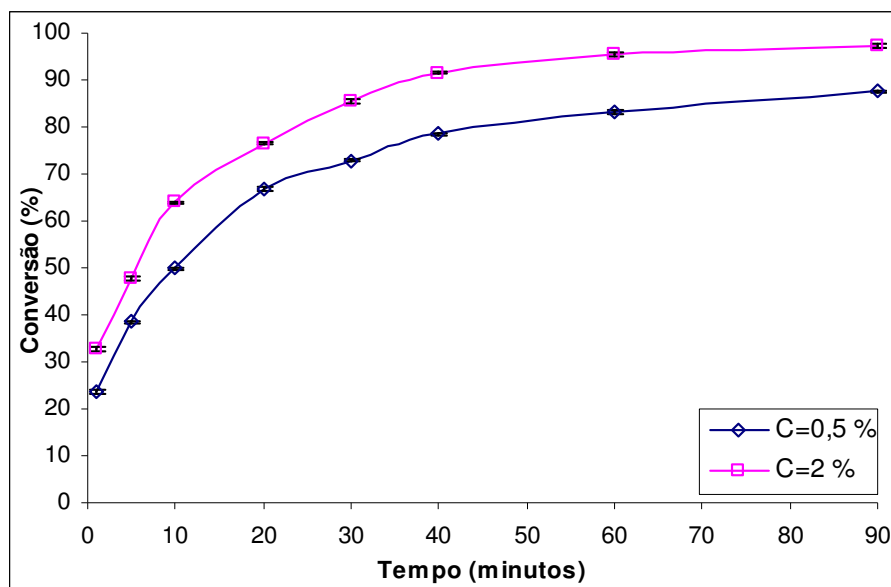


Figura 5.11 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e temperatura igual a 30 °C.

Marchetti *et al.* (2006) em seus estudos de esterificação de ácidos graxos de óleos de soja residuais de fritura avaliaram a influência da temperatura reacional no processo, quando fixa a quantidade de catalisador em 2 %, a razão molar em 6,128 e variada a temperatura em 30, 45 e 55°C. Estes resultados levaram a concluir que a temperatura apresenta influência positiva significativa na conversão dos ácidos graxos em ésteres.

Para a reação com o auxílio do ultra-som, a temperatura foi a variável que apresentou menor influencia na conversão dos ácidos graxos do óleo de peixe, como mostrado nas Figuras 5.12 a 5.16.

A pouca influência da temperatura pode ser atribuída às cavitações geradas pelo ultra-som, as quais fornecem a pontual necessária para a reação, sendo, portanto, de menor importância o aumento desta variável no meio, a não ser que se tratasse de fluidos altamente viscosos, onde a alta temperatura diminuiria a viscosidade favorecendo a cavitação.

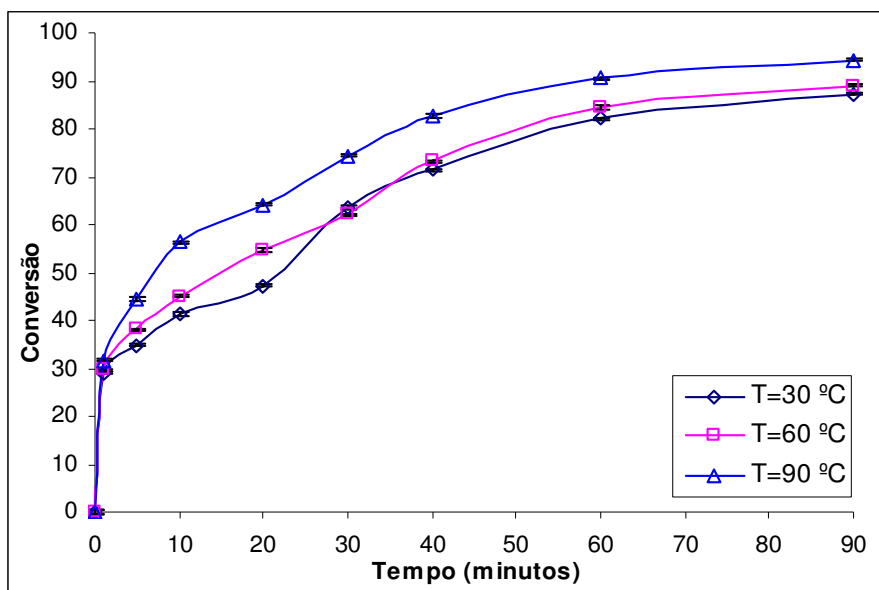


Figura 5.12 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 1,25 %.

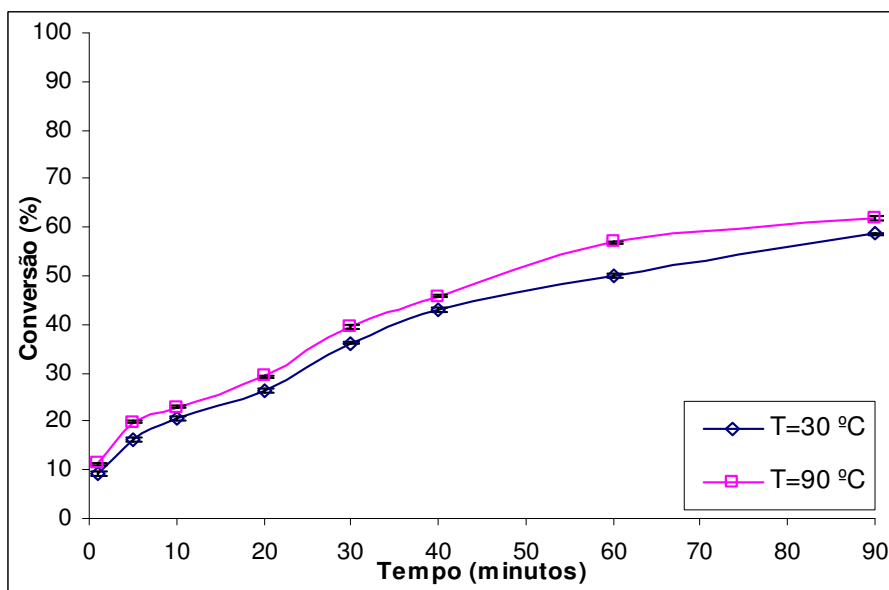


Figura 5.13 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 0,5 %.

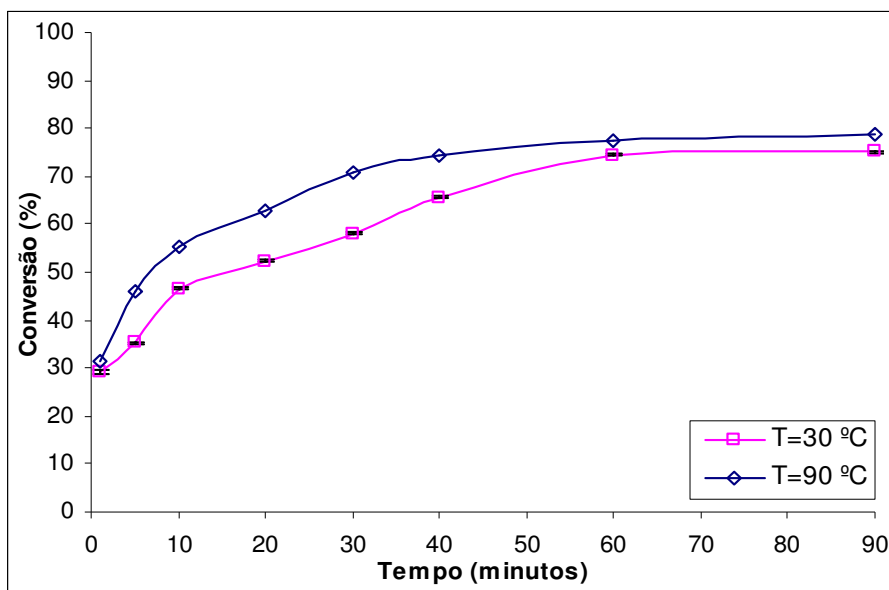


Figura 5.14 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 3 e catalisador igual a 2 %.

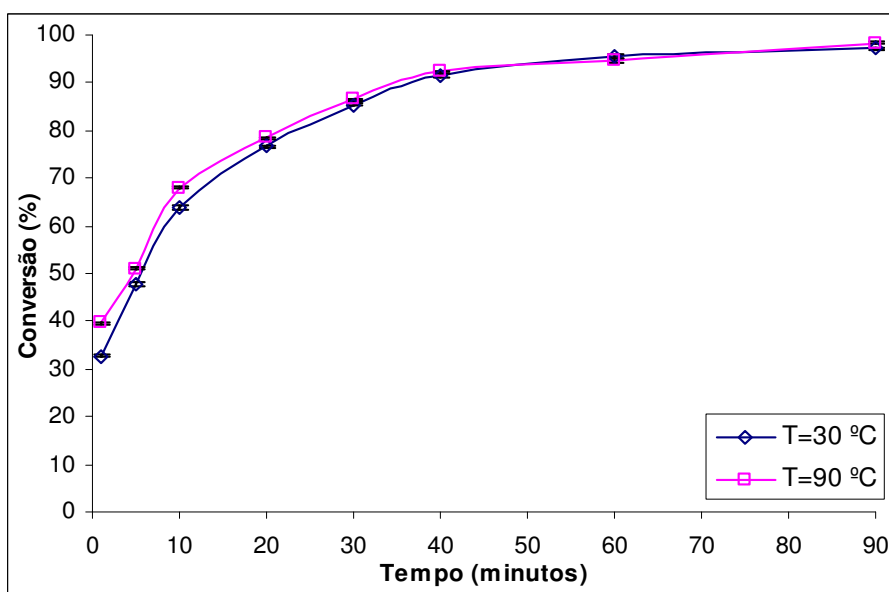


Figura 5.15 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e catalisador igual a 2 %.

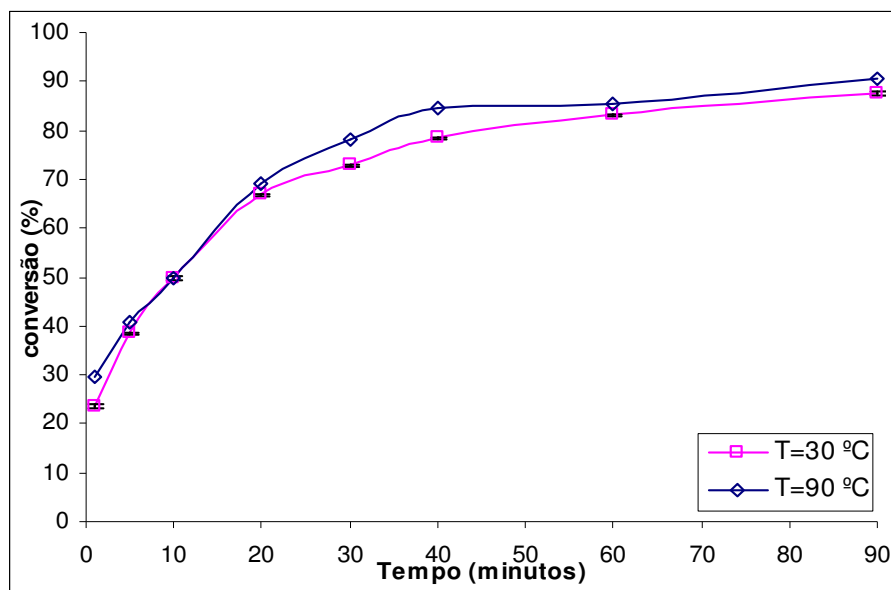


Figura 5.16 – Avaliação do efeito da temperatura na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe para quantidade fixa de razão molar igual a 9 e catalisador igual a 0,5 %.

As curvas cinéticas, observa-se que nas condições RM= 3, C= 2, T= 90; RM= 9, C= 0,5, T= 90 e RM= 9, C= 2, T= 30 a conversão em 40, 60 e 90 minutos é praticamente constante, podendo portanto para estas condições, o tempo final de reação ser de 40 minutos. A diminuição do tempo reacional irá trazer importantes benefícios, tais como maior produção e economia energética.

Para efeito comparativo entre reações com e sem o auxílio do ultra-som, foram conduzidas a temperatura constante de 30 °C. As condições reacionais foram escolhidas conforme a Figura 5.17, para 90 minutos de reação.

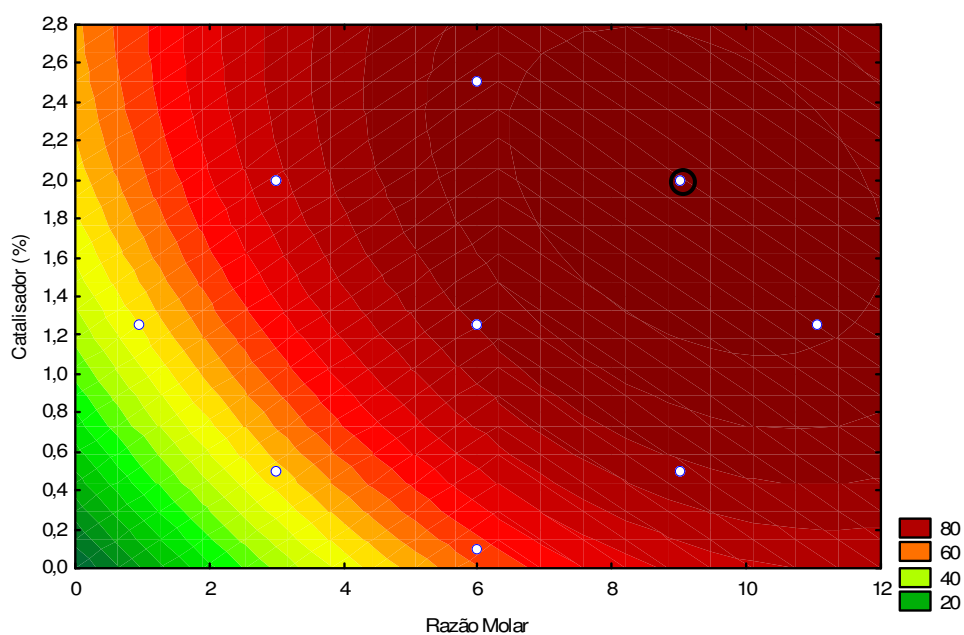


Figura 5.17 – Curva de resposta para a determinação da região de maior conversão na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

A análise realizada permitiu identificar condições ótimas de razão molar (álcool:ácido graxo) de 9 e catalisador de 2%. Através da Figura 5.18, visualizamos o efeito do ultra-som na reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, indicando um efeito que se torna apreciável após 10 minutos do início da reação.

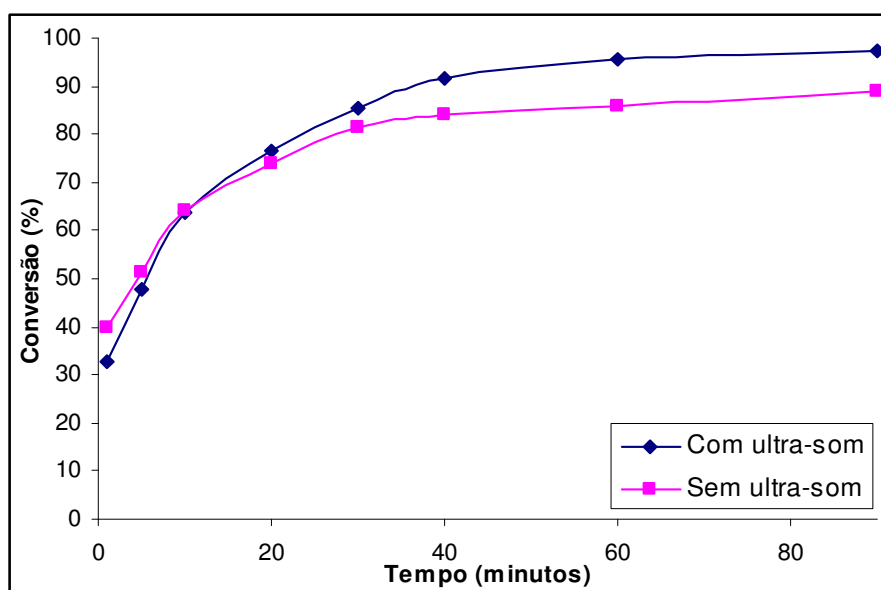


Figura 5.18 – Avaliação do efeito do uso do ultra-som na esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe (RM=9; C=2,0 %).

Na Figura 5.19, apresenta-se a cromatografia em camada delgada para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, observando-se a formação dos produtos, bem como a condição reacional em que há maior formação destes.

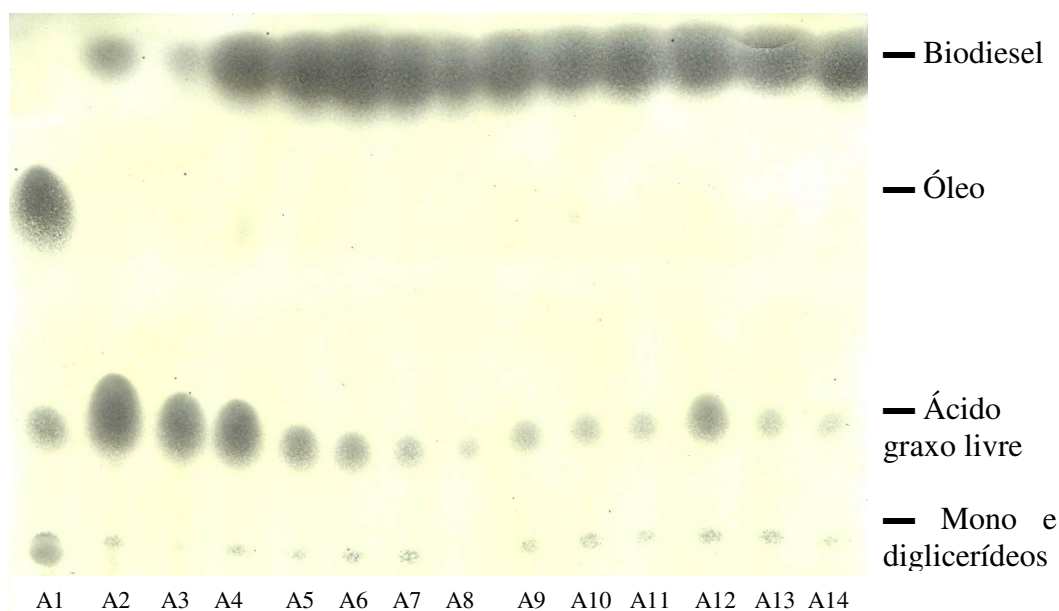


Figura 5.19 – Cromatografia em camada delgada da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe.

Através da placa, é visível que o óleo de peixe apresenta elevada porcentagem dos ácidos graxos. A descrição das amostras analisadas na placa bem como suas conversões determinadas por análises do índice de acidez, estão descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Descrição das amostras contidas nas cromatoplaças (TLC) para o óleo de peixe.

Corrida	Substância	Razão Molar	% Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)
A1	Óleo de Peixe	—	—	—	—
A2	Ácido graxo	—	—	—	—
A3	Ácido graxo	—	—	—	—
A4	Ácido graxo	0,95	1,25	60,0	47,8
A5	Ácido graxo	3,00	0,50	30,0	58,6
A6	Ácido graxo	3,00	2,0	30,0	75,0
A7	Ácido graxo	6,00	1,25	9,54	87,2
A8	Ácido graxo	6,00	1,25	60,0	88,9
A9	Ácido graxo	6,00	1,25	110,0	94,3
A10	Ácido graxo	6,00	2,51	60,0	96,1
A11	Ácido graxo	9,00	0,50	30,0	87,6
A12	Ácido graxo	9,00	0,50	90,0	90,7
A13	Ácido graxo	9,00	2,00	30,0	97,2
A14	Ácido graxo	11,00	1,25	60,0	99,0

5.1.2. Ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura

A matriz do planejamento experimental foi gerada, pelo software STATISTICA, versão 7.0, na forma randomizada. A partir deste planejamento, os experimentos foram executados no laboratório. Na Tabela 5.4, apresentam-se os dados experimentais obtidos para o planejamento composto central para as reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Tabela 5.4 – Resultados do planejamento composto central para as reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

E	RM	C	Conversão (%)						
			1 min	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	60 min
1	5	0,5	12,1	21,2	30,3	44,5	54,4	58,4	63,4
2	5	3,5	57,9	68,1	76,1	84,3	88,5	91,2	95,9
3	9	0,5	18,6	31,0	48,3	62,1	71,4	76,5	80,9
4	9	3,5	64,9	77,9	85,0	91,4	96,5	98,1	99,8
5	4,2	2	32,3	41,5	57,1	69,4	76,4	78,2	83,2
6	9,8	2	44,7	57,4	72,8	87,4	94,1	97,1	98,9
7	7	0,1	14,4	24,5	39,9	48,1	61,9	66,7	71,4
8	7	4,1	52,9	70,6	84,2	91,7	98,5	99,4	99,9
9(C)	7	2	37,7	55,3	68,0	76,1	83,8	86,5	89,7
10(C)	7	2	39,1	54,8	65,8	79,3	83,7	87,3	90,7

E=experimento, RM=razão molar álcool/ácido graxo e C=quantidade de catalisador (% m/m).

A Tabela 5.5 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. Estes valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta: conversão reacional, a um nível de 95% de significância.

Tabela 5.5 – Análises da influência das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura em biodiesel para um tempo de reação de 60 minutos.

Variável independente	Efeito	Erro padrão	t	p
Significância *	90,48683	1,512536	59,82460	0,000000
RM *	10,95455	1,527568	7,17123	0,002002
RM ²	-0,65574	2,012547	-0,32583	0,760888
C *	24,21479	1,572064	15,40318	0,000104
C ² *	-7,95455	2,171911	-3,66246	0,021534
RM x C *	-6,80000	2,149479	-3,16356	0,034068

* Significância a 95 %. RM – razão molar álcool:ácido graxo, C – quantidade de catalisador (%).

O elevado valor do efeito significa que para uma pequena mudança na variável independente produz-se uma significativa mudança na variável dependente. O valor positivo do efeito significa que para um aumento da variável independente irá aumentar o valor das variáveis dependentes, enquanto que um valor de efeito negativo, implica que para um aumento no valor da variável independente irá diminuir o valor das variáveis dependentes. Do ponto de vista de um processo, variáveis com valor elevado provocam mudanças significativas no processo, sendo assim consideradas as variáveis

mais importantes. A coluna **p** denota a probabilidade de que uma variável independente não produzir qualquer efeito sobre as variáveis dependentes. Em outras palavras, os baixos valores de **p** significa haver uma elevada probabilidade de que uma mudança na variável independente irá produzir uma mudança significativa na variável dependente.

A análise do valor de **p** mostrou que para significância de 95% as variáveis razão molar álcool:ácido, quantidade de catalisador (linear e quadrática), e o efeito de interação entre a razão molar e quantidade de catalisador são as variáveis estatisticamente interferentes no processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Pode ser claramente observado que os efeitos principais que apresentaram maior influência (sendo esta positiva) na esterificação dos ácidos graxos do óleo soja pós-fritura foram, em ordem decrescente, a concentração de catalisador (C) seguida da razão molar metanol/ácido graxo (RM). Isto se deve, pois com o aumento da quantidade de catalisador, concomitantemente ter-se-á maior quantidade de sítios ativos.

O modelo de regressão, obtido através dos valores dos coeficientes de regressão calculados para a conversão (η) obtida na reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura em 60 minutos fornecem a equação 5.1.

$$\eta = 31,936244 + 4,042884 \cdot RM + 25,615684 \cdot C - 2,21185 \cdot C^2 - 1,128644 \cdot RM \cdot C$$

Eq. 5.2

A adequação deste modelo para o tempo de 60 minutos da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura pode ser qualitativamente observada, através da proximidade dos dados à linha reta, mostrados nos gráficos dos valores observados versus preditos (Figura 5.20).

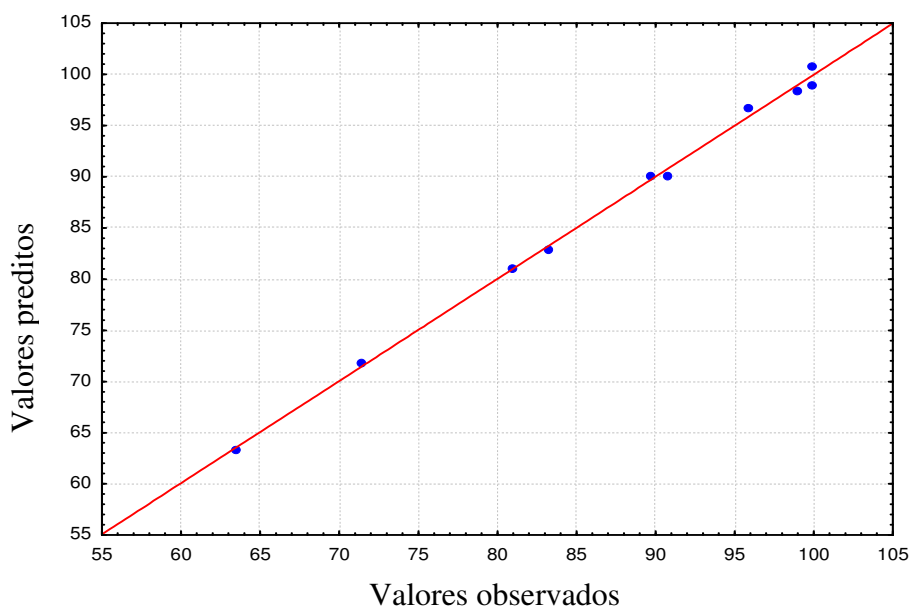


Figura 5.20 – Gráfico de valores observados versus preditos para a esterificação dos ácidos graxos do óleo soja pós-fritura para um tempo reacional de 60 minutos.

A adequação deste modelo aos dados, pode também ser constatada através da observação do coeficiente de determinação (R^2) neste caso igual a 0,98701.

Nas reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura, a maior conversão encontrada deu-se para o uso de razão molar 7 e 4,12% de catalisador, com a conversão de 99,95%.

Através das Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 se avaliou o efeito da razão molar álcool:ácido graxo do óleo de soja pós-fritura, para uma quantidade fixa de catalisador, constatando a razão molar igual a 9 é a melhor condição, haja visto que com essa condição, a reação se completará em 40 minutos. O desvio padrão calculado foi de 0,70711, e em todas as figuras referentes ao efeitos das variáveis interferentes no processo mostra-se a barra de erros Y.

Confrontando-se as curvas cinéticas, com as condições RM=9, C=3,5 e RM=7 C=4,12 observa-se que a conversão em 40 e 60 minutos é praticamente constante, podendo portanto adotar-se o tempo final de reação ser de 40 minutos. A diminuição do tempo reacional irá trazer importantes benefícios, tais como maior produção e economia energética.

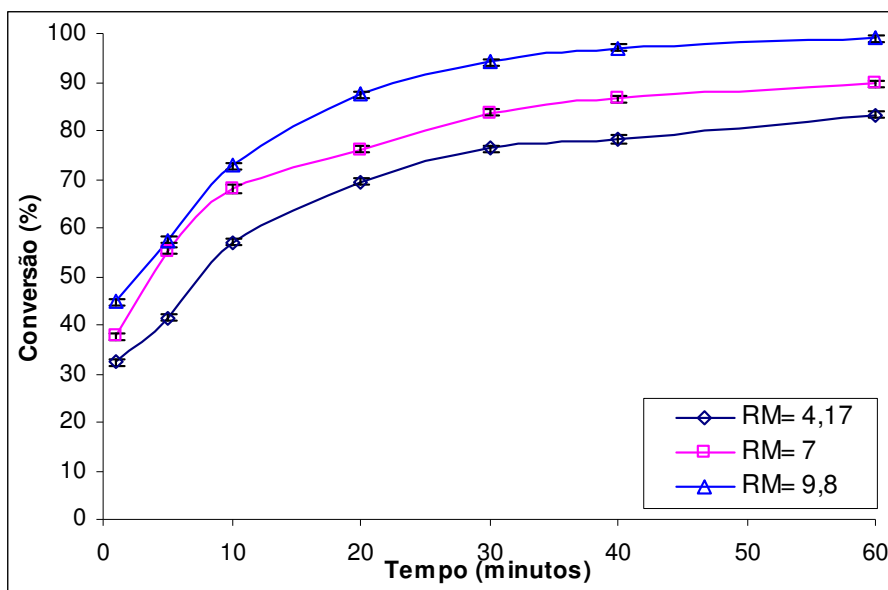


Figura 5.21 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 2 %.

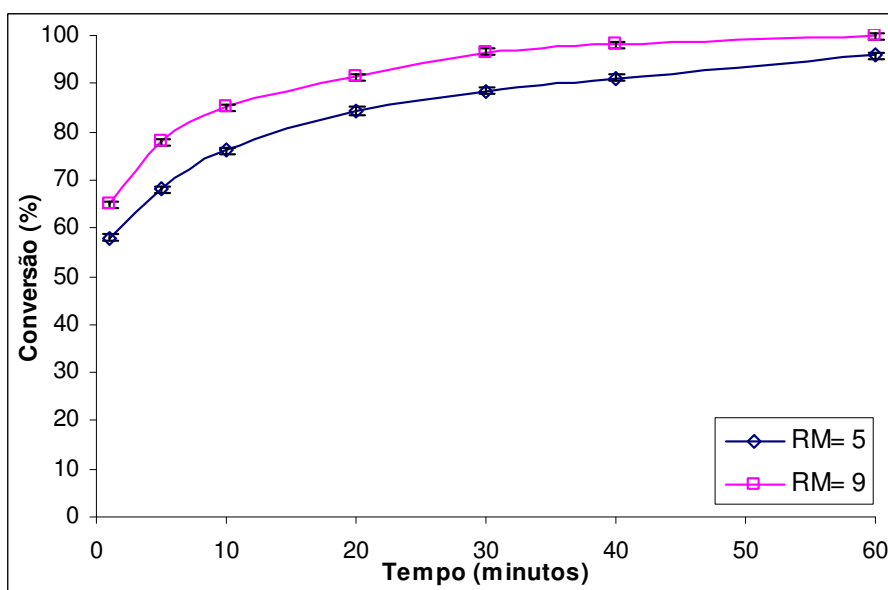


Figura 5.22 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 3,5 %.

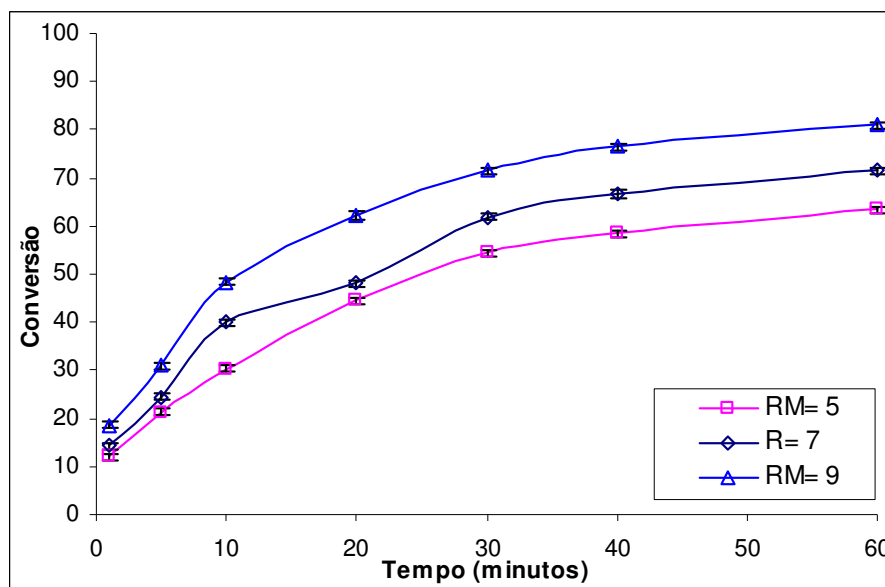


Figura 5.23 – Avaliação do efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma quantidade fixa de catalisador de 0,5 %.

O aumento da razão molar álcool:ácido tem efeito positivo no aumento da conversão devido ao deslocamento do equilíbrio, conforme o Princípio de Le Chatelier.

A concentração de catalisador foi estatisticamente a variável de maior influência na conversão reacional, sendo 4,12% a quantidade de catalisador que proporciona maiores conversões dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura em biodiesel, correspondendo a uma conversão de 99,95%. Nas Figuras 5.24, 5.25 e 5.26 avalia-se os efeitos da quantidade de catalisador nas reações de conversão dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura, onde se mostra que conforme o aumento da quantidade de catalisador aumenta-se a conversão, no qual na Figura 5.26, o aumento da quantidade de catalisador de 3%, proporcional um aumento de conversão em 32,46%.

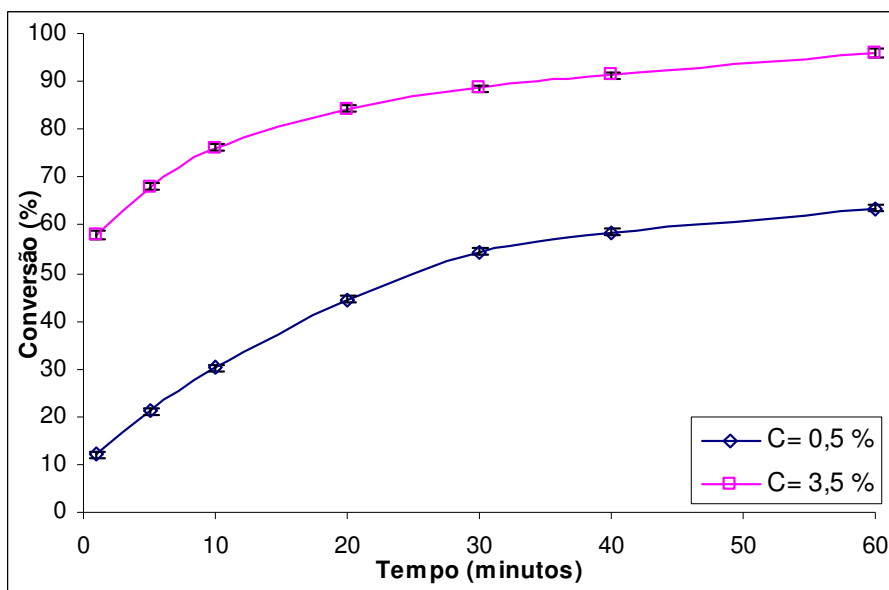


Figura 5.24 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 5.

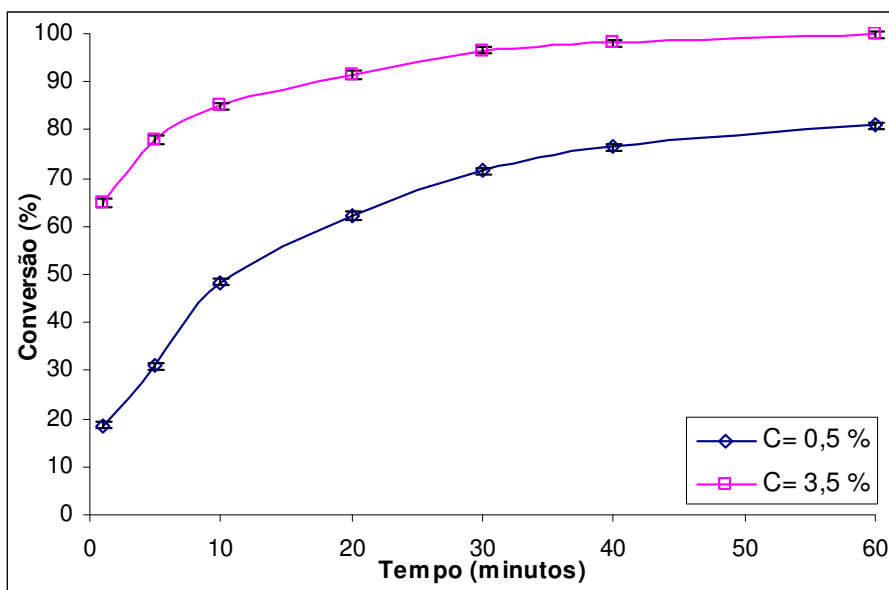


Figura 5.25 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 9.

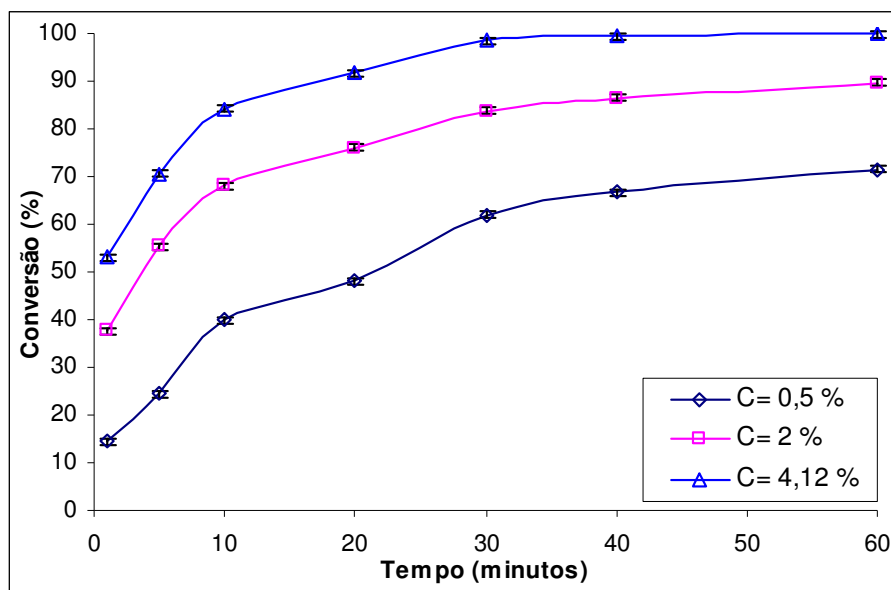


Figura 5.26 – Avaliação do efeito do catalisador na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura para uma razão molar fixa igual a 7.

Para efeito comparativo, entre as reações com e sem o auxílio do ultra-som, verificou-se a região de maior conversão, através da Figura 5.27 gerada pelo STATISTICA 7.0 em que se relaciona a conversão em função da razão molar e porcentagem de catalisador. A condição experimental utilizada para a comparação do efeito causado pelo ultra-som de baixa frequência foi a de razão molar (álcool: ácido graxo) 9:1 e 3% de catalisador (condição marcada por um círculo).

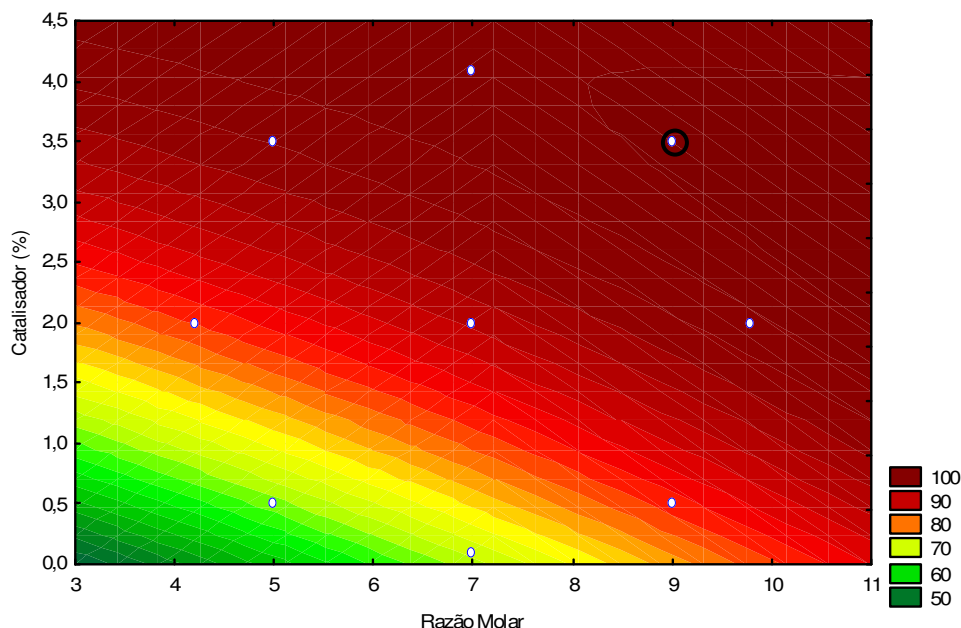


Figura 5.27 – Curva de resposta para a determinação da região de maior conversão na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Na Figura 5.28, observa-se que para a reação com auxílio do ultra-som houve uma conversão 8,28% superior ao processo convencional (sem ultra-som), confirmando-se o efeito positivo do uso do ultra-som para a reação de esterificação. Constata-se na figura 5.9 que nos dez primeiros minutos reacionais, não é visível diferença na conversão entre as reações assistidas ou não por ultra-som, isto se deve, ao fato de que no início do processo as conversões são altíssimas para ambos os processos.

É importante frisar que no caso da reação assistida por ultra-som, depois de 40 minutos de reação, uma conversão de 99% é obtida, podendo-se, portanto, parar a reação neste momento, implicando assim em uma maior produção de biodiesel devido a uma maior quantidade possível de bateladas por dia.

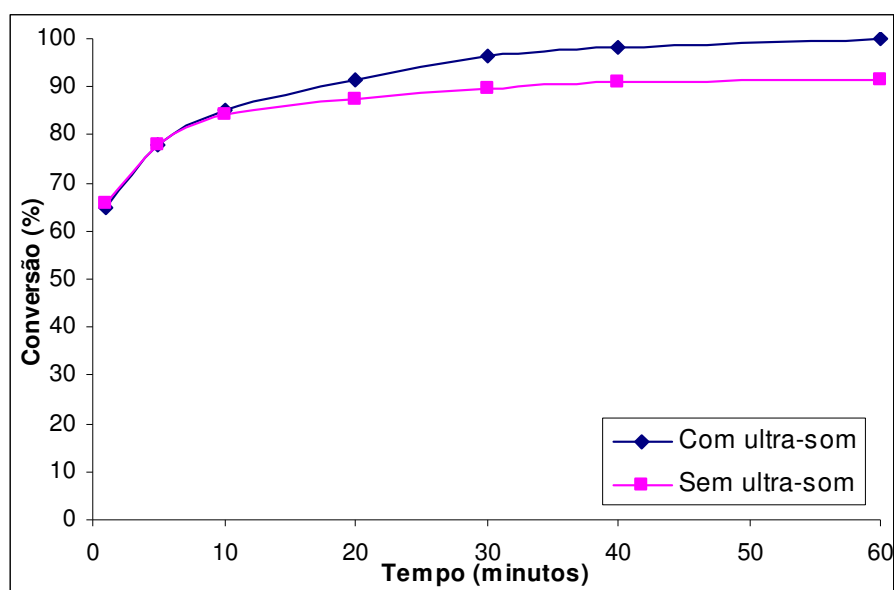


Figura 5.28 – Avaliação do efeito do uso do ultra-som na esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura (RM=9; C=3,5 %).

Através de análise por cromatografia em camada delgada foi possível a observar a conversão de ácidos graxos em biodiesel.

A descrição das amostras analisadas na placa, bem como suas conversões analisadas pelo método do índice de acidez, são descritas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Descrição das amostras contida nas cromatoplasas (TLC) para o óleo de soja pós-fritura.

Corrida	Substância	Razão Molar	% Catalisador	Conversão (%)
A1	Óleo in natura	—	—	—
A2	Óleo de soja pós-fritura	—	—	—
A3	Ácido graxo	—	—	—
A4	Ácido graxo	5,00	0,50	63,4
A5	Ácido graxo	5,00	3,50	95,9
A6	Ácido graxo	9,00	0,50	80,9
A7	Ácido graxo	9,00	3,50	99,8
A8	Ácido graxo	4,17	2,00	83,2
A9	Ácido graxo	9,83	2,00	98,9
A10	Ácido graxo	7,00	0,50	71,4
A11	Ácido graxo	7,00	4,12	99,9
A12	Ácido graxo	7,00	2,00	89,7

Na Figura 5.29, apresenta-se a cromatografia de camada delgada da esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura, na qual se observa a formação dos produtos, bem como a condição reacional em que há maior formação destes.

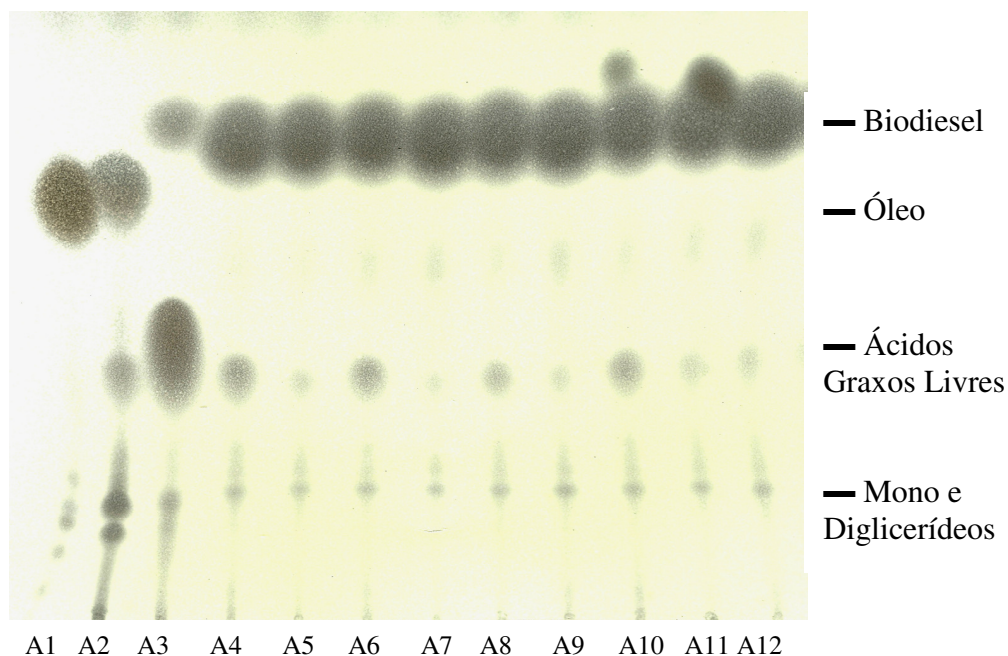


Figura 5.29 – Cromatografia em camada delgada para a esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura.

Através da análise da cromatografia em camada delgada fica bem visível a conversão do óleo em ácido graxo, assim como deste em biodiesel mediante as diversas condições reacionais. Vale ressaltar que no processo por cocção do óleo já ocorre a formação de ácido (A2), e que no processo de conversão do óleo em ácido graxo, uma parte do óleo já está convertido em biodiesel, como pode ser observado na parte superior da coluna A3.

5.2 Transesterificação do óleo de soja¹

A matriz do planejamento foi gerada pelo software STATISTICA versão 7.0 na forma randomizada. A partir deste planejamento, os experimentos foram executados no laboratório. Na Tabela 5.7, estão apresentados os dados experimentais obtidos para o planejamento de composto central para a reação de transesterificação óleo de soja.

Tabela 5.7 – Resultados do planejamento de composto central para a reação de transesterificação do óleo de soja.

E	RM	C	Conversão (%)
1	3,00	0,20	58,0
2	3,00	0,60	68,7
3	9,00	0,20	98,0
4	9,00	0,60	76,9
5	1,75	0,40	51,9
6	10,24	0,40	99,0
7	6,00	0,12	90,8
8	6,00	0,68	91,5
9 (C)	6,00	0,20	87,6
10 (C)	6,00	0,20	88,1

E= nº do experimento, RM = razão molar álcool/óleo e C= quantidade de catalisador (% m/m).

Na Figura 5.30, apresenta-se a cromatografia em camada delgada da transesterificação do óleo de soja, observando-se a formação dos produtos, bem como a condição reacional em que há maior formação destes.

¹ Os dados referentes à transesterificação do óleo de soja foram publicados na revista Fuel Processing Technology, com o título: Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis.

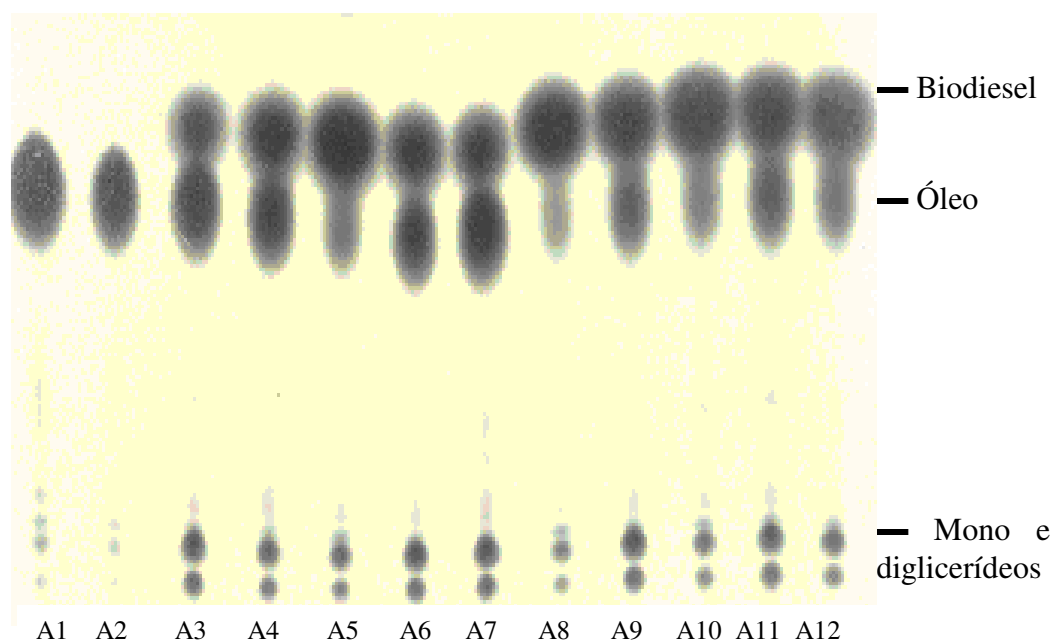


Figura 5.30 – Cromatografia em camada delgada para a produção do biodiesel de óleo de soja via transesterificação.

A partir da análise da cromatografia em camada delgada foi possível determinar a conversão do óleo de soja em biodiesel. A análise quantitativa foi realizada através do programa SigmaScan Pro 5, baseado em análises de imagem. Após a digitalização da imagem, esta é tratada separando as regiões correspondentes a cada reação, bem como as regiões que representam as matérias primas e produtos. Em seguida, as regiões são quantificadas através do software, possibilitando o cálculo de conversão.

A descrição das amostras analisadas na placa bem como suas conversões analisadas pelo programa Sigma Scan Pro 5, estão descritas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Descrição das corridas realizadas na placa de TLC para transesterificação do óleo de soja.

Corrida	Substância	Razão Molar (RM)	% Catalisador	Conversão (%)
A1	Óleo de soja	–	–	–
A2	Óleo de soja	–	–	–
A3	Óleo de soja	3,0	0,20	58,0
A4	Óleo de soja	3,0	0,60	76,9
A5	Óleo de soja	9,0	0,20	98,0
A6	Óleo de soja	9,0	0,60	68,7
A7	Óleo de soja	1,7	0,40	51,9
A8	Óleo de soja	10,2	0,40	99,0
A9	Óleo de soja	6,0	0,12	90,8
A10	Óleo de soja	6,0	0,70	91,5
A11	Óleo de soja	6,0	2,00	85,1
A12	Óleo de soja	6,0	2,00	90,5

A Tabela 5.9 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações no planejamento experimental para a transesterificação do óleo de soja. Estes valores se referem à influência das variáveis sobre a resposta: conversão reacional (η), a um nível de 95% de significância.

Tabela 5.9 – Análises da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão do óleo de soja em biodiesel (t= 60 minutos).

Variável independente	Efeito	Erro padrão	t	p
Mean *	88,033	6,025	14,611	0,0001
RM *	24,754	5,996	4,128	0,0145
RM ²	-15,367	7,791	-1,973	0,1198
C	-2,884	6,059	-0,476	0,6589
C ²	-0,955	8,118	-0,118	0,9120
RM x C *	-25,100	8,525	-2,944	0,0422

* Significância em 95 %. RM – razão molar álcool:óleo, C – catalisador (%).

O modelo de regressão, para a conversão obtida na reação de transesterificação do óleo de soja em 60 minutos está apresentado a equação 5.3.

$$\eta = -16,681 + 22,737 \cdot RM - 0,854 \cdot RM^2 + 127,840 \cdot C - 11,936 \cdot C^2 - 20,917 \cdot RM \cdot C \quad \text{Eq. 5.3}$$

A adequação deste modelo para o tempo de 60 minutos da transesterificação do óleo de soja pode ser qualitativamente observada, através da proximidade dos dados à linha reta, mostrados nos gráficos dos valores observados versus preditos (Figura 5.31).

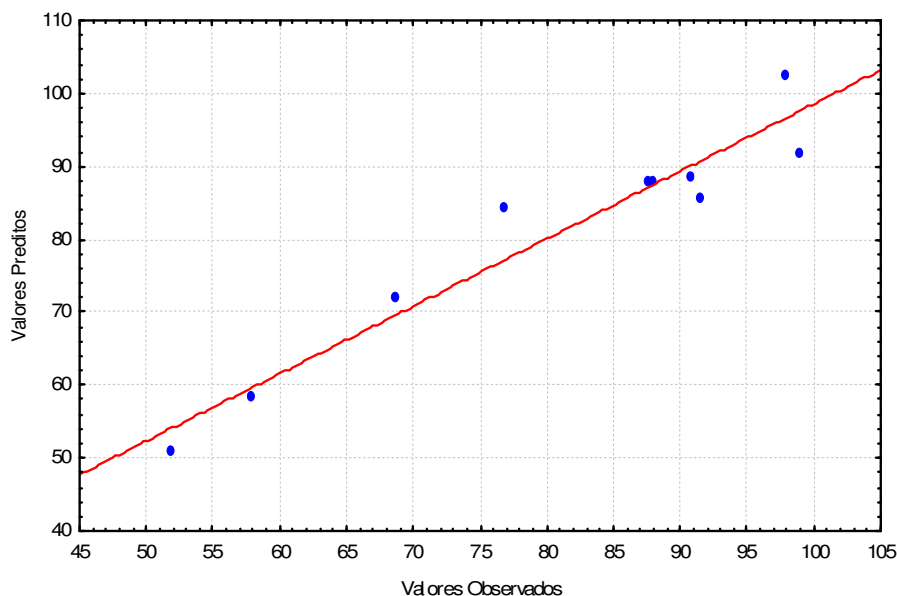


Figura 5.31 – Gráfico de valores observados versus preditos para a transesterificação do óleo soja para um tempo reacional de 60 minutos.

A adequação deste modelo aos dados, pode também ser constatada através da observação do coeficiente de determinação (R^2) neste caso igual a 0,9251.

A análise mostrou efeito positivo da razão molar, o que era esperado devido a maior concentração de álcool acelerar a reação e desviar a reação de equilíbrio em direção aos produtos. O efeito negativo do termo quadrático da razão molar indica que o efeito desta variável é maior para menores quantidades da razão molar álcool:óleo do que para altos valores de razão molar. A análise do valor de p mostrou que a razão molar foi a variável mais importante para o processo (menor valor de p). A quantidade de catalisador mostrou pouca significância estatística, mas a relação entre a razão molar e a quantidade de catalisador foi estatisticamente significativa. O efeito negativo deste significa que a relação entre razão molar e quantidade de catalisador é importante e que o efeito na variável resposta terá redução diante da variação combinada de RM x C.

6. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o ultra-som é uma tecnologia que acelera as reações químicas, em especial a produção de biodiesel. Com o auxílio do ultra-som foi possível a obtenção de ácidos graxos com aceleração de 75% do tempo necessário para a saponificação dos óleos utilizados (etapa que precede a hidrólise, obtendo-se o biodiesel), além do que no processo convencional é necessário grande quantidade de energia.

A conversão de óleos vegetais ou animais em ácidos graxos e sua conseqüente esterificação constitui-se em uma excelente opção de produção, haja vista, que deste modo obtêm-se biodiesel a partir de qualquer matéria-prima (independente de seu teor de umidade e acidez), adicionada à facilidade na separação do glicerol obtida no processo de formação dos ácidos graxos hidrólise.

O óleo de peixe e o óleo de soja pós-fritura demonstraram ser uma excelente matéria-prima para a produção de biodiesel, não somente em termos econômicos, devido ao seu baixo custo, mas também como no caso do óleo de peixe proveniente das vísceras, pela facilidade de sua extração e por ser um óleo de baixa viscosidade.

Os modelos empíricos gerados a partir da análise estatística dos planejamentos de compósito central, traçados para cada processo, apresentaram resultados bastante satisfatórios, possibilitando constatar as variáveis mais significativas para a conversão das matérias-primas em biodiesel. Vale ressaltar que para o processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, a temperatura é uma variável significativa somente no seu termo linear. A menor importância da temperatura no processo utilizando-se ultra-som ocorre porque as cavitações geradas fornecem enorme quantidade de energia pontual, não havendo assim grande interferência da temperatura do meio. O aumento de temperatura do meio será de maior relevância quando tratar-se de fluidos muito viscosos em que o aumento dessa propriedade diminuirá a viscosidade favorecendo a formação das cavitações.

O método analítico utilizando cromatografia em camada delgada (TLC) evidenciou-se em um bom método qualitativo e quantitativo para a verificação da conversão em biodiesel, uma vez que são facilmente visíveis na placa as marcações referentes a cada substância.

Através das curvas cinéticas foi possível visualizar a influência das variáveis envolvidas no processo de produção do biodiesel. Diante da análise estatística do planejamento tipo composto central e das placas de cromatografia em camada delgada constatou-se que a melhor condição para o processo de esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja pós-fritura foi para a razão molar metanol/ácido graxo 7,0 e 4,1% de catalisador, já para a esterificação dos ácidos do óleo de peixe a melhor condição foi de razão molar metanol/ácido graxo 11,0 com 1,25 % de catalisador. Para a transesterificação do óleo de soja, as condições ideais ocorrem para uma de razão molar álcool:óleo 9:1 e 0,2% de catalisador a condição que proporcionou conversões de 99% do óleo em biodiesel.

De posse destas informações assume-se que os processo para produção de biodiesel assistidos por ultra-som vem a ser uma promissora alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel. Uma vez que pode favorecer elevadas conversões reacionais, menor tempo de reação, menor gasto de energia e na separação entre os ácidos graxos e o glicerol. O processo descrito para a produção de ácidos graxos utilizando ultra-som superou as expectativas, obtendo-se materiais de elevada acidez, trazendo como vantagem o fato de poder ser realizado com matérias-primas de baixo valor agregado, eliminando os impasses observados com a especulação nos preços de mercado das matérias primas utilizadas em processos de produção de biodiesel.

6.1 Artigos publicados e aceitos para publicação.

6.1.1. Optimization of the Production of Biodiesel from Soybean Oil by Ultrasound Assisted Methanolysis. In Fuel Processing Technology.

6.1.2. Optimization of Production of Ethyl Esters by Ultrasound Assisted Reaction of Soybean Oil and Ethanol. In Brazilian Journal of Chemical Engineering.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo cinético para o processo de produção de ácidos graxos.
- Uso de ultra-som tipo sonda.
- Estudos de recuperação e purificação da glicerina formada.
- A realização de um estudo da viabilidade econômica da utilização do processo de esterificação e transestrificação usando ultra-som em comparação com o processo de mediante agitação mecânica.
- Utilização de álcool etílico.
- Estudos do uso de outros óleos residuais tais como o de coco, algodão dentre outros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Oil Chemists Society, AOCS. **Official Method Cd-3d-63 Acid Value**, 1997.2p.

American Oil Chemists Society, AOCS. **Official Method Cd-1-25 Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method**, 1997.4p.

Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, <http://www.anp.gov.br>, acessado em Março, 2008.

ARMENTA R.E.; VINATORU M.;BURJA A.M.; KRALOVEC J.A.;BARROW C.J. Transesterification of Fish Oil to Produce Fatty Acid Ethyl Esters Using Ultrasonic Energy. **J Am Oil Chem Soc.** v. 84, p. 1045–1052, 2007.

BONOMI, A. **Biocombustíveis: A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável**. Salvador: AEA, 2004.

BOSCOLO, W.R. **Farinha de resíduos da indústria de filetagem de tilápia na alimentação da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*.)** Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, 2003.

BOUDJOUK, P., Synthesis with ultrasonic waves, **Journal of Chemical Education**, v. 63, nº 5 p. 427-429, 1986.

BARBOZA, J.C.S.; SERRA, A.A. Influência do ultra-som na química, **Química Nova**, v. 15, nº 4 p. 302-316, 1992.

CARRAMENHA F. **Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel em escala industrial no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais). Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2007.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. Dissertação

(Mestrado em Engenharia de Produção) Universidade Federal de Santa Maria – RS. 2008.

CHANG, C.C.; WAN, W. S. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial Engineering Chemical**. v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, **Biomass and Bioenergy**, v. 31, nº 8, p. 563-568, 2007.

DAMYANOVA, B.N. Lipids analysis by TLC, **Encyclopedia of chromatography**, Update Supplement (J. Cazes Ed.). Marcel Dekker, New York, p. 1-3, 2004.

DAVIDSON, R. S. Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry; **The Royal Society of Chemistry**, cap. 6, p. 69, 1990.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**. v. 35, nº 9 p. 4661-4670, 2007.

DOMINGOS, A. K; RAMOS, L. P.; JUCEK, K. T.; WILHELMI, H. M. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnológica Ciência e Desenvolvimento**. 31ª Edição. 2003.

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

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transterification kinectis of soybean oil. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 63, p. 1375-1379, 1986.

GERPEN, J.H.V.; MONYEM, A. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, nº 20, p. 317-325, 2001.

GERPEN, J.V., Biodiesel Processing and Production, **Fuel processing Technology**, v. 86, nº10, p. 1097-1107, 2005.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETAY, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. **Catalist Today**. v. 5, nº 4, p. 533-544, 1989.

HAAS, M.J.; MCALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 671-678, 2006.

HAYASHI, C.; BOSCOLO, W.R.; SOARES, C.M.. **Uso de diferentes graus de moagem dos ingredientes em dietas para a tilápia do Milo (*Oreochromis niloticus*) na fase de crescimento**. Acta Scientiarum, v. 21,n.3, p. 733-737,1999.

HILDSORF, A.W.S. **Genética e cultivo de tilápias vermelhas, uma revisão**. Boletim Instituto de Pesca, v. 22, n.1, p. 73-78, 1995.

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

IPEA (Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas), 2001. Acompanhamento do IPC-FIPE. <http://www.ipea.gov.br>, Acessado em março de 2008.

JI, J.; WANG, J., LI, Y.; YU, Y.; XU, Z., Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**. v. 44, p. 411-414. 2006.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel usig acoustic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 15, p. 188-194. 2008.

KLADT, F. Inovação na tecnologia de fabricação de biodiesel, tendências mundiais. In: SEMINÁRIO DE BIODIESEL, Porto Alegre, 2005.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHH, J.; RAMOS, L. P. Ramos (Eds.) **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

KOCSISOVÁ T, CVENGROŠ J, LUTIŠAN J. High temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure. **Europe Journal Lipid Science Technology**. v. 107, p. 87–92, 2005

LIMA, L.L. **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

LIU Y.; LOTERO E.; GOODWIN J. G., A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**. p. 278-286, 2006.

LOTERO E.; LÓPEZ D. E.; GOODWIN, J.G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, nº 2 p. 97-105, 2005.

LUCENA, I. L. **Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção de água durante a reação de esterificação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2008.

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

MANO, E.B.; SEABRA, A.P. **Práticas de Química Orgânica**. EDART, 1987

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11 p. 1300-1311, 2007.

MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R., JÚNIOR, M.J.; O efeito do ultra-som em reações químicas, **Química Nova**, v. 23, nº 2, São Paulo-SP, 2000.

MASON, T.J., Ultrasound in synthetic organic chemistry. **Chemical society reviews**, v. 26, p. 443-451. 1997.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P., **Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Ed. Wiley-VCH, 2002.

MENDES, R. de A. **Diagnóstico, Análise de Governança e proposição de Gestão para a Cadeia Produtiva do Biodiesel da Mamona (cp/bdma): o caso do Ceará**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Universidade Federal do Ceará, 2005.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Biodiesel. O novo combustível do Brasil. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. p. 1-12, 2004. www.mme.gov.br, acessado em maio de 2008.

NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República). **Biocombustíveis**, 2005. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/secom/nae/docs/cnae_bio.pdf. Acesso em janeiro de 2008.

NASCENTES, C. C., et al. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, ed. 1, 2001.

NYE M. J.; WILLIAMSON T.W.; DESHPANDE S.; SCHRADER J.H.; SNIVELY W.H.; YURKEWICH T.P. Conversion of used frying oil to diesel by transesterification: Preliminary Tests. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 71, p. 1323, 1992.

OLIVEIRA, L. B. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de gases do efeito estufa**. Dissertação de mestrado. Programa de Planejamento Energético. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. RJ, 2001.

OLIVEIRA, A. J.; R. J. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2ª ed. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

PENTEADO, M.C.P.S. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva), Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, São Paulo, 2005.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. 2005.

PORTAL FORP.USP. www.forp.usp.br. Acessado em abril de 2008.

PORTAL HIELSCHER. www.hielscher.com. Acessado em abril de 2008.

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

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, **Fuel**, 2007.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, Passo Fundo, Brasil, v. 14, ed. Especial, p. 81-107, 2006.

RÖNNBACK, 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, n° 19, p. 3369-3381, 1997.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE V.; JANULIS P. Solubility of multi-component biodiesel fuel systems. **Bioresource Technology**. v. 95, n° 5, p. 611-616, 2004.

SILVA, F. **Estudo e otimização do processo de biodiesel etílico, obtido pela transesterificação do óleo vegetal de babaçu (Orbignya Martiana)**. Monografia de graduação em Química. Universidade Federal do Maranhão, 2004.

SILVA, T. O. M. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus Derivados**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre - RS 2008.

SHARMA, Y.C., SINGH, B., Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Fuel**, v. 87 n° 8 e 9, p. 1740–1742, 2008.

SOLOMONS, T.W.G. & FRYHLE, C. Química Orgânica, 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 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. **Química Nova**, v. 30, N.3, p. 667-676, 2007.

SUBRAMANIAN, K.A.; SINGAL, S.K.; SAXENA, Mukesh; SINGHAL, Sudhir. Utilization of liquid biofuels in automotive diesel engines: An Indian perspective. **Biomass and Bioenergy**. v. 29, p. 65-72, 2005.

SUSLICK, K. S.; **The Chemical Effects Of Ultrasound**, Scientific American, v. 2, New York, USA, 1989.

SUZUKI, David. **The Sacred Balance: rediscovering our place in nature**. Vancouver: Greystone Books. 2002.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y., Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 12, p. 367-372. 2005.

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

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.

VIANNA, F.C. – **Análise de ecoeficiência: avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel** - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2006

VIDOTTI, R. M., GONÇALVES, G. S. **Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal** - Centro Avançado de Pesquisa Tecnológica do Agronegócio do Pescado Continental Instituto de Pesca - APTA – SAA, 2006.

VISENTAINER, J. V.; SOUZA, N. E.; MAKOTO M.; HAYASHI, C.; FRANCO, M. R. B. Influence of diets enriched with flaxseed oil on the α -linolenic, eicosapentaenoic

and docosahexaenoic fatty acid in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Food Chemistry**. v. 90, n° 4, p. 557-560, 2006.

ZHANG Z.; YOUNG W.; SHIYI O.; PENGZHAN L.; Preparation of biodiesel from wast cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**. v. 48, n° 1, p. 184-188, 2007.

ZHANG, J.; JIANG L. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8995–8998, 2008.

ZHU, S.; WU, Y.; YU, Z.; ZHANG, WANG, C.; YU, F.; JIN, S.; ZHAO, Y.; TU, S.; XUE, Y. Simultaneous saccharification and fermentation of microwave/ alkali pretreated rice straw to ethanol. **Biosystems Engineering** v. 92 n° 2, p. 229-235, 2005.