

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

**LARISSA PINTO DE LIMA**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ASSISTIDA POR ULTRASSOM**  
**VISANDO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**FORTALEZA - CE**  
**2010**

**LARISSA PINTO DE LIMA**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ASSISTIDA POR ULTRASSOM VISANDO  
À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

**Orientador:** Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

**Fortaleza - Ceará  
2010**

L696p Lima, Larissa Pinto de  
Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom visando à produção de biodiesel/ Larissa Pinto de Lima, 2010.  
90 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes  
Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Bicomcombustíveis 2. Saponificação 3. Óleos vegetais I. Fernandes, Fabiano André Narciso (orienta.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 660

**LARISSA PINTO DE LIMA**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ASSISTIDA POR ULTRASSOM VISANDO  
À PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

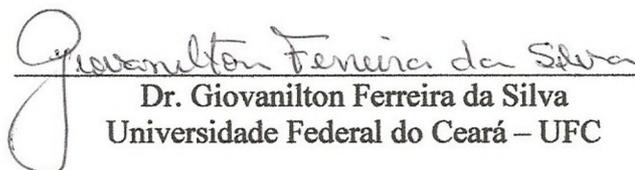
Aprovada em 25/02/2010

**BANCA EXAMINADORA**



---

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



---

Dr. Giovanilton Ferreira da Silva  
Universidade Federal do Ceará – UFC



---

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

*A minha mãe, Marta.*

*A minha avó, Lili.*

*Ao meu tio, Erasmo Jorge.*

*Com meu eterno carinho e amor.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora, por estarem sempre presentes na minha vida, iluminando o meu caminho e me dando forças para seguir em frente.

A minha mãe, Marta, pelo amor e dedicação, por todos os sacrifícios e renúncias feitas ao longo de sua vida e por sempre estar presente em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Leandra e Mateus, pela convivência diária, pelo incentivo e pelo amor e carinho que dedicam a mim.

A minha família, em especial a minha avó Lili e ao meu tio Erasmo Jorge, pelo carinho e pelo estímulo de crescimento pessoal e profissional durante toda a minha vida.

A madrinha Morena (*in memorian*), por continuar ajudando até hoje a mim e a minha família.

Ao Enio Costa, por me influenciar a me inscrever na seleção do mestrado, por sua colaboração e incentivo para a realização deste trabalho e pelo seu amor e paciência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por ter me “amparado” na hora que eu mais precisei, pela confiança que depositou em mim, pelas críticas e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho, pelas conversas descontraídas e pela amizade conquistada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus amigos de laboratório, Leonardo, Francielle, Jader, Gabrielly e Edson, pela ajuda e disponibilidade nos experimentos e pelas conversas descontraídas.

As minhas amigas de pós-graduação, Myrella e Yguatyara, pelas horas de estudo, pelas conversas do dia-a-dia e pelo apoio transmitido.

Ao Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo, por permitir a realização das análises cromatográficas em seu laboratório.

A Maria, secretária da pós-graduação, pela ajuda, apoio e paciência durante o mestrado e pelas conversas descontraídas.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem mais se atreve. E a vida é muito para ser insignificante..”*

Charles Chaplin

## RESUMO

A produção de biodiesel por reação de transesterificação é realizada geralmente usando óleos com baixo índice de acidez, restringindo o método ao uso de uma pequena variedade de óleos vegetais. Matérias primas com elevado índice de acidez podem ser utilizadas como rota alternativa para a produção de biodiesel. O objetivo desta dissertação foi produzir ácidos graxos a partir de óleos residuais (com percentual de ácidos graxos superior a 1%) por saponificação assistida por ultrassom, seguida por hidrólise ácida. A aplicação de ondas ultrassônicas teve o intuito de acelerar o processo de produção de ácidos graxos, diminuindo o tempo da reação de saponificação. Os ácidos graxos foram produzidos a partir do óleo de fritura de palma e do óleo de peixe por reação de saponificação assistida por ultrassom seguida de hidrólise ácida. Um planejamento experimental foi realizado para avaliar as condições operacionais razão molar álcool:óleo, concentração de KOH e temperatura para o óleo de fritura e razão molar álcool:óleo, concentração de KOH para o óleo de peixe, uma vez que a temperatura não mostrou ser uma variável estatisticamente significativa. Para as reações com o óleo de fritura, a maior conversão obtida foi de 97,3% a uma temperatura de 60°C, com razão molar 3:1 e concentração de KOH de 0,3%. Para as reações com o óleo de peixe, empregando as mesmas condições reacionais para o álcool e para o KOH, apenas 78,5% de conversão em ácidos graxos foi alcançado. Essa conversão um pouco menor para o óleo de peixe, quando comparada com o óleo de fritura, está relacionada com sua alta viscosidade, que acaba por impedir uma melhor miscibilidade entre os reagentes. Um estudo comparativo entre as reações de saponificação do óleo de fritura foi realizado usando o método convencional de refluxo e o assistido por ultrassom. O resultado apresentou uma diferença satisfatória para a reação assistida por ultrassom, com uma diferença de 39,2% de conversão nos cinco primeiros minutos de reação quando comparada com a reação submetida ao refluxo. Depois de produzidos, os ácidos graxos foram esterificados com álcool metílico na presença de ácido sulfúrico como catalisador. No planejamento experimental realizado para as reações de esterificação dos ácidos graxos, as variáveis razão molar álcool:ácido e concentração de catalisador foram significativas estatisticamente. Através dos experimentos, as curvas cinéticas foram construídas. A produção de biodiesel a partir de ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom obteve conversões superiores a 96% (especificação exigida pela ANP). Ao aplicar a metodologia descrita no respectivo trabalho (aplicação do ultrassom na reação de saponificação), uma alta conversão de ácidos graxos é alcançada em tempos reacionais reduzidos, mostrando ser uma ótima matéria prima para a produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** saponificação, ácidos graxos, ultrassom, esterificação, biodiesel.

## ABSTRACT

The production of biodiesel by means of transesterification reaction is usually carried out using oils with low acid index. As such, the direct use of this method is restricted to a small number of oils. But raw materials with high acid index still can be used for biodiesel production. The objective of this study is to produce biodiesel from waste oils, with more than 1% of free fatty acids, by means of saponification followed by acid hydrolysis and esterification. The process will be carried out by ultrasound technology. The use of ultrasound aimed increasing the reaction rate and to diminish the total time of reaction. The free fatty acids were produced from waste palm oil and fish oil (Nile tilapia oil). An experimental planning based on response surface methodology was carried out to evaluate the main operating conditions: alcohol to oil molar ratio, KOH concentration and temperature. The highest yield of free fatty acids from waste palm oil, 97.3%, was obtained operating at 60°C, alcohol to oil molar ratio of 3 and 0.3% KOH. The highest yield of free fatty acids from fish oil, 78.5%, was obtained operating at 30°C, alcohol to oil molar ratio of 3 and 0.3% KOH. The lower yield observed for fish oil was related to the higher viscosity of the oil during processing, which prevents good miscibility between the components. A comparative study between the conventional method and the ultrasound technology on the production of biodiesel from waste palm oil showed that the application of ultrasound increased by 39.2% the conversion of oil into free fatty acids during the first 5 min of reaction. The free fatty acids were esterified with methanol using sulfuric acid as catalyst. An experimental planning based on response surface methodology was carried out to evaluate the main operating conditions of the esterification of the free fatty acids: alcohol to free fatty acids molar ratio and catalyst concentration. A dynamic study was also carried out for the production of biodiesel from free fatty acids. The yield of biodiesel from palm free fatty acids was higher than 96%, lower limit specified by ANP for the commercialization of biodiesel. The methodology developed in this study showed that high yield of free fatty acids was obtained at short reaction times being a good methodology to produce biodiesel.

**Keywords:** saponification, free fatty acids, ultrasound, esterification, biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	A evolução dos biocombustíveis no Brasil.	21
<b>Figura 2.2</b>	Zoneamento agrícola brasileiro.	23
<b>Figura 2.3</b>	Reação de transesterificação.	27
<b>Figura 2.4</b>	Mecanismo da reação de transesterificação.	28
<b>Figura 2.5</b>	Rendimento de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) avaliando as seguintes condições reacionais: (A) temperatura de reação; (B) concentração de catalisador; (C) razão molar metanol/sebo; (D) tempo reacional.	30
<b>Figura 2.6</b>	Reação de esterificação.	30
<b>Figura 2.7</b>	Mecanismo da reação de esterificação.	31
<b>Figura 2.8</b>	Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.	33
<b>Figura 2.9</b>	Formação da molécula de triglicerídeo.	34
<b>Figura 2.10</b>	Reação de saponificação.	35
<b>Figura 2.11</b>	Reação de hidrólise ácida.	35
<b>Figura 2.12</b>	Crescimento de bolha e implosão em um líquido irradiado com ultrassom.	37
<b>Figura 2.13</b>	Alquilação do Indol.	39
<b>Figura 2.14</b>	Efeito da presença do ultrassom na reação de esterificação de ácidos graxos de palma destilado (PFAD).	42
<b>Figura 2.15</b>	Banho ultrassônico.	44
<b>Figura 2.16</b>	Ponteira ultrassônica.	44
<b>Figura 3.1</b>	Degradação ambiental em função do descarte das vísceras de peixe.	47
<b>Figura 3.2</b>	Cuba de ultrassônica.	49
<b>Figura 3.3</b>	Saponificação de triglicerídeos seguida de hidrólise ácida obtendo ácido graxo como produto final.	49
<b>Figura 3.4</b>	Aparato experimental: (A) balão de reação; (B) chapa aquecedora; (C) condensador de refluxo; (D) termômetro de controle da temperatura reacional; (E) termômetro de controle da temperatura da água.	50
<b>Figura 3.5</b>	Representação esquemática da análise de cromatografia de camada delgada.	57

<b>Figura 4.1</b>	Cromatograma obtido por CG/MS para o óleo de fritura de palma.	58
<b>Figura 4.2</b>	Cromatograma obtido por CG/MS para o óleo de peixe.	59
<b>Figura 4.3</b>	Gráfico dos valores observados e previstos da conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	63
<b>Figura 4.4</b>	Superfície de resposta para a conversão de óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	63
<b>Figura 4.5</b>	Gráfico dos valores observados e previstos da conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	66
<b>Figura 4.6</b>	Superfície de resposta para a conversão de óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	66
<b>Figura 4.7</b>	Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 2:1, concentração de KOH igual a 0,03% e temperatura a 30°C.	67
<b>Figura 4.8</b>	Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 2:1, concentração de KOH igual a 0,2% e temperatura a 30°C.	68
<b>Figura 4.9</b>	Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 3:1, concentração de KOH igual a 0,3% e temperatura a 30°C.	68
<b>Figura 4.10</b>	Cromatografia de camada delgada para uma melhor visualização dos estudos comparativos da produção de ácidos graxos.	70
<b>Figura 4.11</b>	Gráfico dos valores observados e previstos da conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.	73
<b>Figura 4.12</b>	Superfície de resposta para a conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.	74
<b>Figura 4.13</b>	Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 0,8% de catalisador.	75
<b>Figura 4.14</b>	Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos fritura assistida por ultrassom com 2% de catalisador.	75
<b>Figura 4.15</b>	Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 3,2% de catalisador.	76
<b>Figura 4.16</b>	Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 4:1 de razão molar.	77
<b>Figura 4.17</b>	Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 6:1 de razão molar.	77
<b>Figura 4.18</b>	Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 8:1 de razão molar.	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Características de culturas oleaginosas no Brasil com potencial de uso energético.	22
<b>Tabela 2.2</b>	Média de emissões de B100 e B20 (em %) em relação ao Diesel.	25
<b>Tabela 2.3</b>	Composição dos óleos vegetais e gorduras animais em termos de ácidos graxos.	34
<b>Tabela 2.4</b>	Efeito de ultrassom em relação à atividade catalítica da platina sob agitação magnética em diferentes reações.	40
<b>Tabela 2.5</b>	Conversões de metil ésteres utilizando NaOH como catalisador.	41
<b>Tabela 2.6</b>	Conversões de metil ésteres utilizando KOH como catalisador.	41
<b>Tabela 2.7</b>	Vantagens e desvantagens do banho ultrassônico e ponteira ultrassônica.	43
<b>Tabela 3.1</b>	Condições de operação do cromatógrafo.	48
<b>Tabela 3.2</b>	Níveis para a determinação das condições experimentais da reação de saponificação do óleo de fritura de palma.	52
<b>Tabela 3.3</b>	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a reação de saponificação do óleo de fritura de palma.	53
<b>Tabela 3.4</b>	Níveis para a determinação das condições experimentais da reação de saponificação do óleo de peixe.	53
<b>Tabela 3.5</b>	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a reação de saponificação do óleo de peixe.	54
<b>Tabela 3.6</b>	Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos obtidos a partir do óleo de fritura de palma.	54
<b>Tabela 3.7</b>	Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação do ácido graxos obtidos a partir do óleo de fritura de palma.	55
<b>Tabela 4.1</b>	Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de fritura de palma.	59
<b>Tabela 4.2</b>	Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de fritura de peixe.	60
<b>Tabela 4.3</b>	Resultados do planejamento experimental $2^3$ para a conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	61

<b>Tabela 4.4</b>	Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	62
<b>Tabela 4.5</b>	Resultados do planejamento experimental $2^2$ para a conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	64
<b>Tabela 4.6</b>	Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.	65
<b>Tabela 4.7</b>	Comparação de rendimento e de velocidade de reação de saponificação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultrassom.	70
<b>Tabela 4.8</b>	Descrição das amostras da placa de cromatografia de camada delgada.	71
<b>Tabela 4.9</b>	Resultados do planejamento $2^2$ para conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel.	72
<b>Tabela 4.10</b>	Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.	72
<b>Tabela 4.11</b>	Resultados do planejamento de compósito central para as reações de esterificação dos ácidos de peixe.	79
<b>Tabela 4.12</b>	Análises da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão do ácido graxo de peixe em biodiesel (t = 60 minutos).	80

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	18
<b>2.1. Biocombustíveis</b>	18
2.1.1. Biocombustíveis no Brasil	19
<b>2.2. Biodiesel</b>	21
2.2.1. Matéria prima	22
2.2.2. Aspectos Ambientais	24
2.2.3. Aspectos socioeconômicos	26
2.2.4. Processos de produção	26
2.2.4.1. Transesterificação	27
2.2.4.2. Esterificação	30
<b>2.3. Ácidos Graxos Livres</b>	32
2.3.1. Processo de obtenção	34
<b>2.4. Ultrassom</b>	35
2.4.1. Sonoquímica - o ultrassom nos processos químicos	38
2.4.2. O ultrassom na produção de biodiesel	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	45
<b>3.1. Materiais</b>	45
3.1.1. Óleo de fritura de palma	45
3.1.2. Óleo de peixe	46
3.1.3. Análise da composição química dos óleos	47
<b>3.2. Aparato experimental</b>	48
<b>3.3. Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom</b>	49
3.3.1. Estudo comparativo da produção de ácidos graxos	50
<b>3.4. Reações de esterificação</b>	51
<b>3.5. Planejamento experimental</b>	51
<b>3.6. Análises químicas dos produtos</b>	55

3.6.1. Índice de acidez	56
3.6.2. Cromatografia de camada delgada (TLC)	57
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>58</b>
<b>4.1. Análise da composição química dos óleos</b>	<b>58</b>
<b>4.2. Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom</b>	<b>61</b>
4.2.1. A partir do óleo de fritura de palma	61
4.2.2. A partir do óleo de peixe	64
<b>4.3. Estudo comparativo da produção de ácidos graxos</b>	<b>67</b>
<b>4.4. Reações de esterificação</b>	<b>71</b>
4.4.1. A partir dos ácidos graxos do óleo de fritura de palma	71
4.4.2. A partir dos ácidos graxos do óleo de peixe	78
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>82</b>
<b>5.1. Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>84</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novos combustíveis renováveis para a substituição de derivados de petróleo cresce a cada ano devido às mudanças climáticas que o nosso planeta enfrenta na atualidade e uma possível instabilidade no mercado internacional de petróleo. Diante desse cenário, o Brasil, experiente em fontes renováveis de energia como o uso do etanol em substituição à gasolina ou misturado à mesma, investiu em uma nova alternativa para a sua matriz energética, o biodiesel (Martinelli, 2008). No dia 13 de janeiro de 2005 o Governo Federal introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Na primeira etapa, foi considerada a mistura de biodiesel na proporção de 2% (B2) ao diesel de petróleo, para uso em veículos automotores, em todo o território nacional. Hoje esse percentual está em 4% (B4).

O biodiesel se tornou um produto de grande interesse entre leigos e cientistas, sendo fonte de inúmeras pesquisas e do desenvolvimento em vários países do mundo, inclusive no Brasil.

Diferentes processos são propostos para a produção de biodiesel, tais como microemulsão, pirólise, reação de transesterificação e reação de esterificação. Dentre esses, a reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise alcalina, é o processo mais utilizado para a obtenção de biodiesel. Esse processo consiste na reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador (NaOH ou KOH), produzindo mono-ésteres alquílicos e glicerol (Meher *et al.*, 2006). Entretanto, a reação de transesterificação exige que os óleos vegetais estejam isentos de umidade e que o percentual de ácidos graxos livres não exceda a 1%, uma vez que em condições alcalinas os ácidos graxos reagem com o catalisador básico, produzindo sabão e água, o que dificulta a separação e a purificação do biodiesel (Freedman *et al.*, 1984). A formação de sabão restringe o processo de transesterificação ao uso de uma pequena variedade de óleos vegetais.

O desenvolvimento de processos que viabilizem a utilização de matérias primas de elevada acidez (sebo animal e óleos residuais) é primordial para a redução de custos

na produção de biodiesel, tornando-o economicamente viável. Atualmente, a reciclagem de resíduos vem ganhando espaço cada vez maior, mas a maior parte destes óleos ainda prevalece sem qualquer proposta de destinação final adequada ou solução definitiva (Castellanelli, 2008). Uma alternativa para o uso dessas matérias primas está baseada na conversão dos triglicerídios presentes no óleo em ácido graxos. Com o ácido graxo produzido, o processo de esterificação é realizado a fim de obter como produto o biodiesel livre de glicerina. A reação de esterificação é a rota de produção de biodiesel que utiliza matérias primas com elevada acidez, que consiste na reação entre um álcool e um ácido graxo catalisada por ácidos fortes (Solomons & Fryhle, 2002).

A obtenção de biodiesel por esterificação possui diversas vantagens, não só pelo uso de matérias primas de baixo valor agregado, mas também por apresentar redução de custos na etapa de purificação, uma vez que a água é o co-produto formado no processo (Lucena, 2008). Já a desvantagem do processo está no grande tempo necessário para a obtenção dos ácidos graxos.

Neste sentido, pode ser avaliado o estudo da aplicação do ultrassom para acelerar a formação dos ácidos graxos. A substituição do processo convencional de aquecimento e agitação vigorosa utilizada nas reações por ultrassom possui várias vantagens, como o aumento da miscibilidade entre os reagentes, a redução do tempo de reação, a redução da quantidade de reagentes e o aumento do rendimento e da seletividade da reação (Stavarache *et al.*, 2007).

Desta forma, esta dissertação tem como objetivo geral estudar a produção de ácidos graxos a partir de óleos residuais (óleo de fritura de palma e óleo de vísceras de peixe) por saponificação, seguida por uma hidrólise ácida assistido por ultrassom. Diante do exposto acima, foram abordados os seguintes aspectos específicos:

- Caracterizar os óleos utilizados para a produção dos ácidos graxos;
- Produzir ácidos graxos substituindo o aquecimento e o condensador de refluxo por ultrassom;
- Avaliar a influência da razão molar álcool:óleo, da concentração de KOH e da temperatura na reação de saponificação;

- Realizar um estudo comparativo das cinéticas de produção dos ácidos graxos quando submetido ao processo convencional e quando assistido por ultrassom;
- Produzir ésteres metílicos a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos na etapa anterior, utilizando ácido sulfúrico como catalisador;
- Estudar a influência das variáveis de processo (concentração de catalisador e razão molar entre os reagentes) na conversão da reação de esterificação;
- Realizar estudos cinéticos da reação de esterificação ao longo da reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biocombustíveis

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2009).

A partir dessa definição, podemos concluir que o biocombustível sempre existiu. A lenha é utilizada como combustível desde que o homem descobriu o fogo. Nos tempos pré-históricos, a lenha era instrumento fundamental para afastar as temperaturas extremas do inverno, afugentar animais ferozes e incrementar o preparo dos alimentos.

Com o início da Revolução Industrial, a exploração das fontes de energia sofreu uma de suas mais importantes guinadas. A mecanização dos sistemas de produção e o desenvolvimento de novas tecnologias motivaram a busca de novos combustíveis, sendo o carvão mineral a principal fonte de energia, o que o tornou indispensável para o funcionamento dos primeiros motores movidos a vapor.

Depois do apogeu do carvão, chegou a vez do apogeu do petróleo. A descoberta do petróleo, bem como o desenvolvimento da sua destilação, a partir de 1860, presenteou a humanidade com uma nova fonte de energia fóssil, que se expandiu de maneira avassaladora.

A combinação da utilidade com a abundância propiciou impressionante surto de exploração. Os primeiros 200 bilhões de barris foram extraídos e consumidos em 109 anos, de 1859 a 1968. Em seguida, apenas 10 anos (1968-1978) foram suficientes para a extração e o consumo de mais de 200 bilhões de barris (Faria, 1999).

Contudo, a era do petróleo pode estar chegando ao fim. Alguns estudos indicam que o pico de produção do petróleo está próximo de ser atingido. Outros, mais pessimistas, garantem que a fonte já se encontra no lado descendente da chamada “*Curva do Sino de Hubbert*”, demonstrando que mais da metade das reservas recuperáveis já foi descoberta e o mundo passará por uma mudança que trará novos

atores para a cena principal da geopolítica da energia mundial (Castellanelli, 2008).

Em virtude do exposto anterior, o interesse em exploração de fontes de energias alternativas se tem aumentado gradativamente, ficando evidente que a economia mundial está preocupada em reduzir a dependência do petróleo.

A idéia de aproveitar os óleos vegetais como matéria prima para combustíveis não é nova, visto que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram conduzidas com óleo de amendoim. Em 1900, Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor acionado com óleo de amendoim na Exposição Universal de Paris. Mas, naquela época, a abundância da oferta de petróleo e o preço acessível determinaram que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo fossem os combustíveis preferidos.

Na década de 30, o governo francês incentivava as experiências com o óleo de amendoim visando conquistar a independência energética. Durante a II Guerra Mundial, o combustível de origem vegetal foi utilizado extensamente em vários países, incluindo a China, a Índia e a Bélgica. Em 1941 e 1942, havia uma linha de ônibus entre Bruxelas e Louvain, que utilizava combustível obtido a partir do óleo de palma (Knothe *et al.*, 2006).

Já na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1º e 2º Choques do Petróleo. Em resposta 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).

### **2.1.1. Biocombustíveis no Brasil**

Com a crise do petróleo, no começo da década de 70, a procura por fontes alternativas de energia aumentou no mundo todo. Mas foi apenas o Brasil que, em 1975, lançou um programa de biocombustíveis, o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). O Brasil passou a produzir álcool em grande escala e, em 1979, quase que 80% da frota de veículos produzida no país eram com motores a álcool. A partir de 1986, o preço do petróleo caiu muito. Os preços deixaram de criar pressão para economizar energia e

aumentar a produtividade, assim para as políticas governamentais e por pressões internacionais o pró-álcool foi ficando de lado até ser paralisado.

As primeiras experiências com biodiesel no Brasil surgiram na década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia já estudava e testava projetos de óleos vegetais como combustíveis alternativos e renováveis. Mas foi na década de 70, na Universidade Federal do Ceará, que se desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel. Embora tenham sido realizados vários testes com biocombustíveis, dentre os quais com o biodiesel puro e com uma mistura de 70% de óleo diesel e de 30% de biodiesel (B30), cujos resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial, economicamente, no entanto, a produção de biodiesel não vingou.

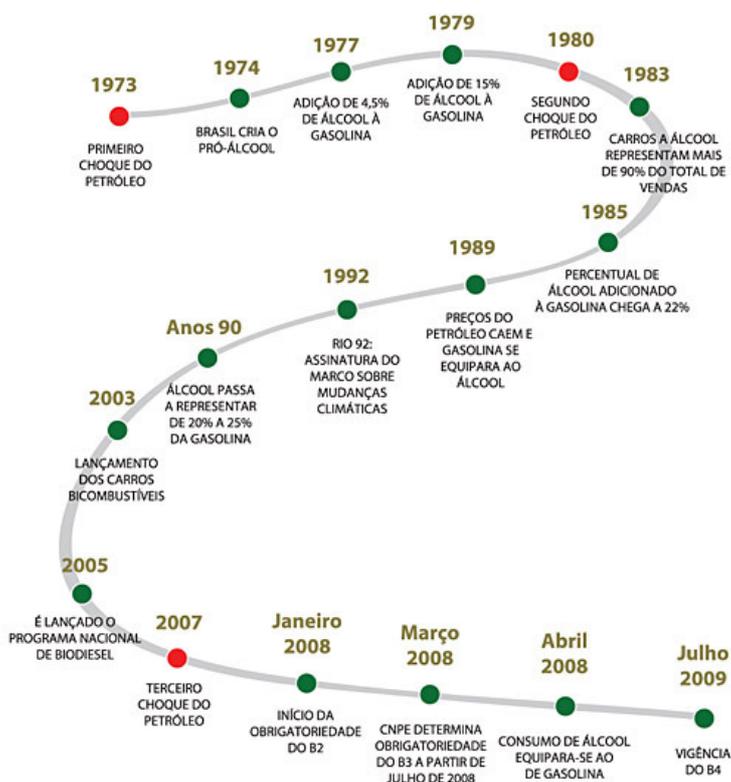
A crise do petróleo em 2008, ocasionada pelo aumento da demanda e falta de estoques, e com as crescentes preocupações ambientais no tocante às emissões de gases de efeito estufa, levou ao surgimento do biodiesel como uma alternativa ao óleo diesel. (Sharma *et al.*, 2008)

Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira (MME, 2009). Um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral completa o marco regulatório.

A mistura mínima de volume de biodiesel em diesel começou com 2% (B2) tornando-se obrigatória a partir de janeiro de 2008, em julho de 2008 a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel passou para 3% (B3), a partir de julho de 2009 essa adição aumentou para 4% (B4) e desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel (B5) conforme a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no

uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2009).

A Figura 2.1 tem a finalidade de ilustrar a evolução histórica dos biocombustíveis no Brasil a partir do primeiro choque do petróleo (1973) até a vigência do B4 (2009).



**Figura 2.1** - A evolução dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2010).

## 2.2. Biodiesel

Quimicamente o biodiesel é definido como um mono-álquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa produzidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais (Lou *et al.*, 2008).

O biodiesel é um combustível alternativo, renovável e menos poluente. Pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel de origem fóssil, em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (Lima, 2004). O Biodiesel é biodegradável e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos.

### 2.2.1. Matéria prima

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais.

Óleo de mamona, óleo de soja, óleo de dendê, óleo de girassol, óleo de algodão, óleo de amendoim e óleo de pinhão manso são os principais exemplos de óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel. A Tabela 2.1 apresenta algumas características de culturas dessas oleaginosas.

**Tabela 2.1** - Características de culturas oleaginosas no Brasil com potencial de uso energético.

Espécie	Produtividade (ton./ha)	Porcentagem de óleo (%)	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (ton. óleo/há)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	3,0 - 6,0
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mecanizada	1,3 – 1,9
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	Mão-de-obra intensiva	0,1 -0,3
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, PR e RS	Mecanizada	0,5 – 1,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	Mão-de-obra intensiva	0,5 – 0,9
Pinhão manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	Mão-de-obra intensiva	0,5 – 0,9
Soja	2 a 3	17 a 40	Anual	MT, GO, MS, MG, PR, RS e SP	Mecanizada	0,2 – 0,4

Fonte: SEBRAE, 2007.

A Figura 2.2 permite uma melhor visualização da distribuição dessas oleaginosas no território brasileiro.



**Figura 2.2** - Zoneamento agrícola brasileiro (SEBRAE, 2007).

Dentre as várias alternativas citadas acima, as que merecem destaque são a soja, cujo óleo representa 90% da produção brasileira de óleos vegetais; o dendê, o coco e o girassol, pelo expressivo rendimento em óleo; e a mamona, pela resistência à seca (Christoff, 2006).

Entre os óleos e gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco. Os óleos e as gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial, também podem ser utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel.

O aproveitamento de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo no Brasil com propostas de metodologias de reciclagem apropriadas, destacando-se, entre

outros, a produção de biodiesel (Wust, 2004). Essas matérias primas, por possuírem grandes quantidades de ácidos graxos livres na sua composição, favorecem a reação de saponificação, logo não são recomendadas na produção de biodiesel por transesterificação, mas sim pela reação de esterificação, que é catalisada por ácidos inorgânicos fortes (Gerpen *et al.*, 2001).

Christoff (2006) citou três vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria prima para produção de biodiesel:

- a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo;
- a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido;
- a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas.

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. A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores (Christoff, 2006). No entanto, a produção de biodiesel requer apoio governamental no sentido de regulamentar e incentivar seu crescimento industrial.

### **2.2.2. Aspectos ambientais**

A redução das emissões de gases de efeito estufa tornou-se um passo importante e fundamental no cumprimento das exigências legais no âmbito do Protocolo de Quioto. Entre os vários tipos de combustíveis alternativos produzidos a partir de recursos

renováveis, o biodiesel, que é derivado de óleos e gorduras vegetais e animais, está tendo um rápido crescimento no mercado desses combustíveis (Park *et al.*, 2010).

Vários estudos têm demonstrado que a substituição do diesel de petróleo por biodiesel reduziria a quantidade de CO<sub>2</sub> introduzida na atmosfera, uma vez que, diferentemente do combustível fóssil, o CO<sub>2</sub> proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera (Ramos *et al.*, 2003).

Peterson e Hustrulid (1998) estimam que a redução máxima na produção de CO<sub>2</sub>, devido ao uso global de biodiesel, será de aproximadamente 113-136 bilhões de kg por ano.

De acordo com Loreto *et al.* (2005) uma mistura de biodiesel com diesel pode reduzir significativamente as emissões em relação ao diesel, mesmo quando utilizado como componente menor de uma mistura de combustível. A Tabela 2 apresenta os perfis típicos de emissão do B100 (100% biodiesel) e do B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel), tendo as emissões de diesel como referência.

**Tabela 2.2** - Média de emissões de B100 e B20 (em %) em relação ao Diesel.

<b>Emissão</b>	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Monóxido de carbono	- 48	- 12
Hidrocarbonetos	- 67	- 20
Particulados	- 47	- 12
Óxidos de Nitrogênio	+10	+2
Sulfatos	- 100	- 20
Gases tóxicos	- 60 a - 90	- 12 a - 20

Ramos *et al.* (2003) e Loreto *et al.* (2005) 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 óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Christoff (2006) relata que o aumento observado nas emissões desse poluente tem sido confirmado por muitos estudos e sua atenuação tem sido sugerida pelo uso de aditivos e alterações de cunho

técnico nos motores. No entanto, a ausência de enxofre e de compostos aromáticos confere ao biodiesel a vantagem de não apresentar emissões de gases sulfurados e poluentes, normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

### **2.2.3. Aspectos socioeconômicos**

Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. A produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo, de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário (ANP, 2009).

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 se alicerçar ao programa. Um exemplo de sistema produtivo com base 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 (Santos, 2009).

### **2.2.4. Processos de produção**

Os dois processos mais utilizados na produção de biodiesel são a transesterificação e a esterificação, embora existam outros processos que também possam ser utilizados, como por microemulsões e por pirólise. O objetivo desses processos é diminuir a viscosidade do óleo vegetal assim como melhorar o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel (Camargos, 2005).

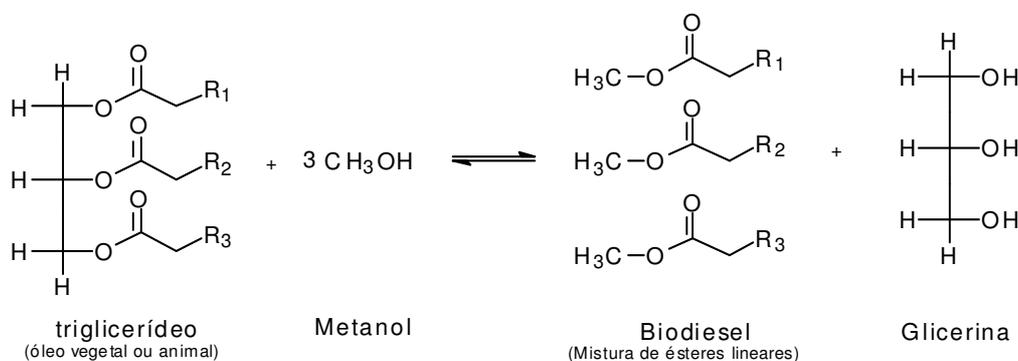
Microemulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a

150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos, normalmente imiscíveis, e por um ou mais ambifílicos iônicos ou não iônicos. A microemulsão de óleo vegetal com solventes, como etanol, metanol e 1-butanol, foi estudada e apresentou resultados satisfatórios no conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizaram a sua utilização (Ma e Hanna, 1999).

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com a fonte do óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas, resíduos de carbono e ponto de orvalho (Ma e Hanna, 1999).

### 2.2.4.1. Transesterificação

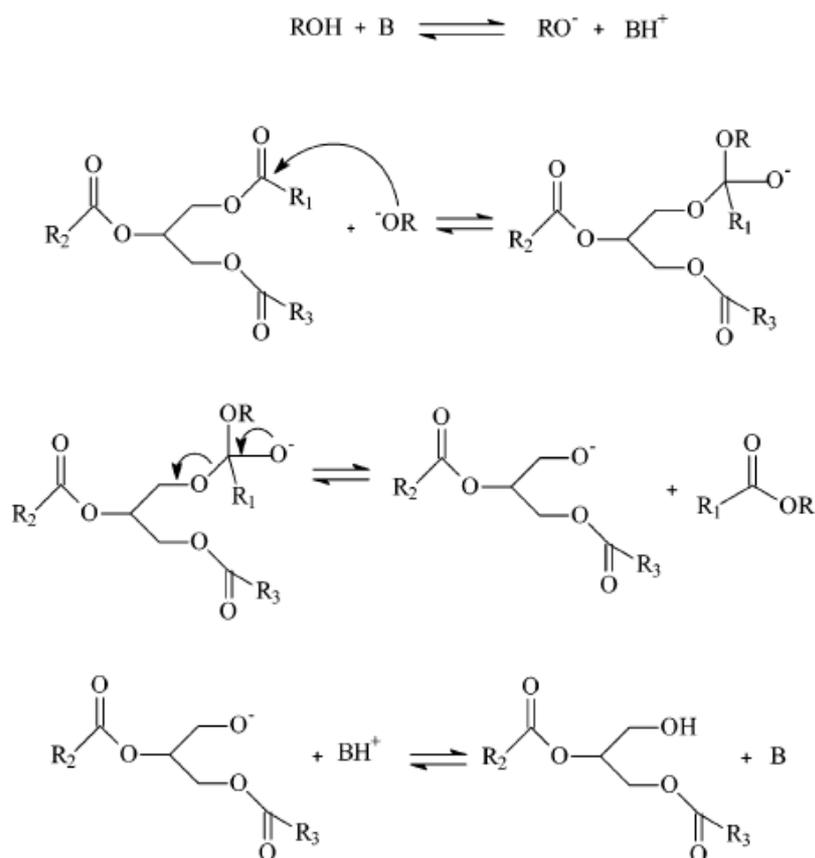
Na transesterificação, também conhecida como álcoolise, ocorre a reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador (básico ou enzimático) produzindo monoésteres de ácidos graxos e glicerol (Ma e Hanna, 1999 e Gerpen *et al.*, 2001). A Figura 2.3 apresenta a reação de transesterificação metílica.



**Figura 2.3** - Reação de transesterificação.

Pode-se observar na figura anterior que, para cada molécula de triglicerídeo, são necessárias três moléculas de metanol, produzindo três moléculas de éster e uma molécula de glicerol. Entretanto, com a reversibilidade da reação é necessário adicionar álcool em excesso ao meio reacional de modo a deslocar a reação para o sentido de formação dos produtos, promovendo um aumento no rendimento da reação.

A reação de transesterificação ocorre em etapas. O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcoóxido. Depois, os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, produzindo uma molécula de éster de ácido graxo em cada etapa (Freedman *et al.*, 1984). A Figura 2.4 apresenta o mecanismo da reação.



B: catalisador básico

$R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ : cadeias carbônicas de ácidos graxos.

R: grupo alquil do álcool.

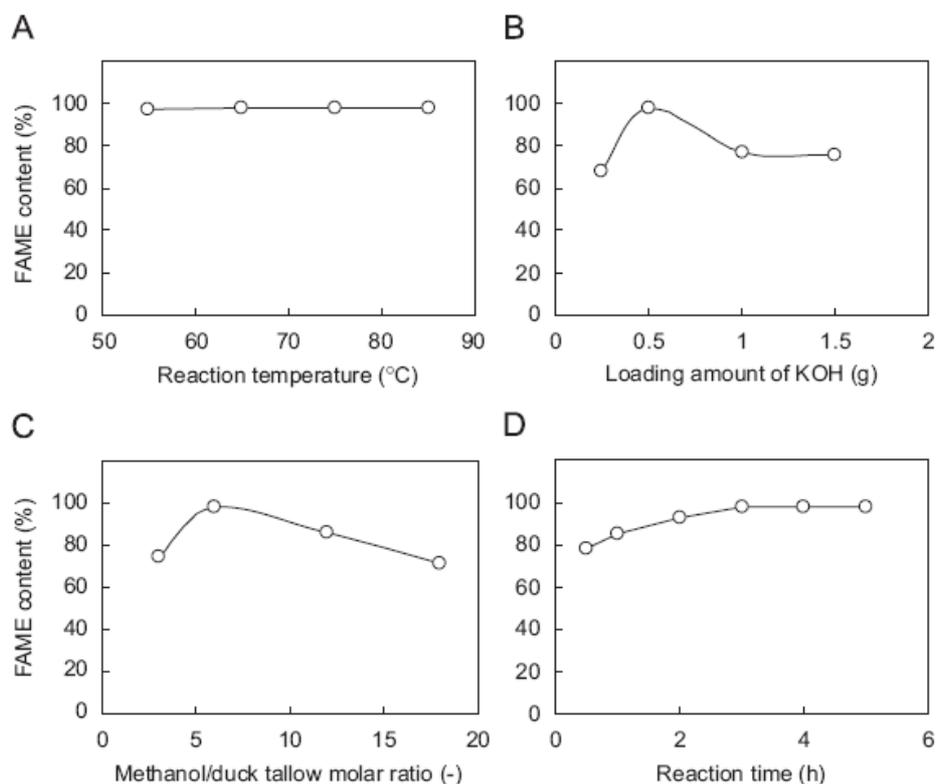
**Figura 2.4** - Mecanismo da reação de transesterificação (Loreto *et al.*, 2005).

Os catalisadores de natureza química mais utilizados nas reações de transesterificação são as bases, dentre essas o hidróxido de sódio e de potássio. Entretanto, catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são altos, acima de 1 % e 0,5 % respectivamente. Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador formando sabões. O mesmo ocorre quando os óleos vegetais e as gorduras animais apresentam uma quantidade considerável de água, uma vez que este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes, sendo posteriormente convertidos a sabões. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Freedman *et al.*, 1984; Camargos, 2005; Garcia, 2006 e Lucena, 2008). Dessa forma, a produção de biodiesel fica restrita ao uso de óleos vegetais refinados de elevada qualidade e custo.

O tipo de álcool utilizado na reação de transesterificação são álcoois simples de cadeia curta, sendo os principais o metanol e o etanol. Do ponto de vista técnico, o uso preferencial pelo metanol se deve às suas propriedades físico-químicas (cadeia curta e polaridade), o que permite uma separação mais fácil do glicerol. Do ponto de vista econômico, a rota metílica é mais viável nos EUA, pois o custo do metanol é cinco vezes inferior ao do etanol. No Brasil, atualmente, uma das vantagens da rota etílica frente à metílica, pode ser considerada a oferta desse álcool em todo território nacional, já que o país é um grande produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar (Parente, 2003). Do ponto de vista ambiental, o metanol tem uma toxicidade elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. Já o etanol derivado da cana-de-açúcar apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável (Lima, 2004).

A utilização de matérias primas de baixo valor agregado, como óleos de plantas oleaginosas com alto índice de acidez, óleos residuais pós-fritura, gordura animal e resíduos gordurosos, vêm sendo incentivada na produção de biodiesel, tornando-se uma alternativa na redução de custos da produção.

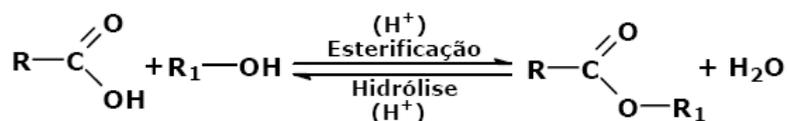
Chung *et al.* (2009) avaliaram o efeito da temperatura reacional, da concentração de catalisador, da razão molar de álcool e do tempo reacional na produção de biodiesel por transesterificação metílica de sebo de pato utilizando KOH como catalisador (Figura 2.5).



**Figura 2.5** - Rendimento de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) avaliando as seguintes condições reacionais: (A) temperatura de reação; (B) concentração de catalisador; (C) razão molar metanol/sebo; (D) tempo reacional. (Chung *et al.*, 2009).

### 2.2.4.2. Esterificação

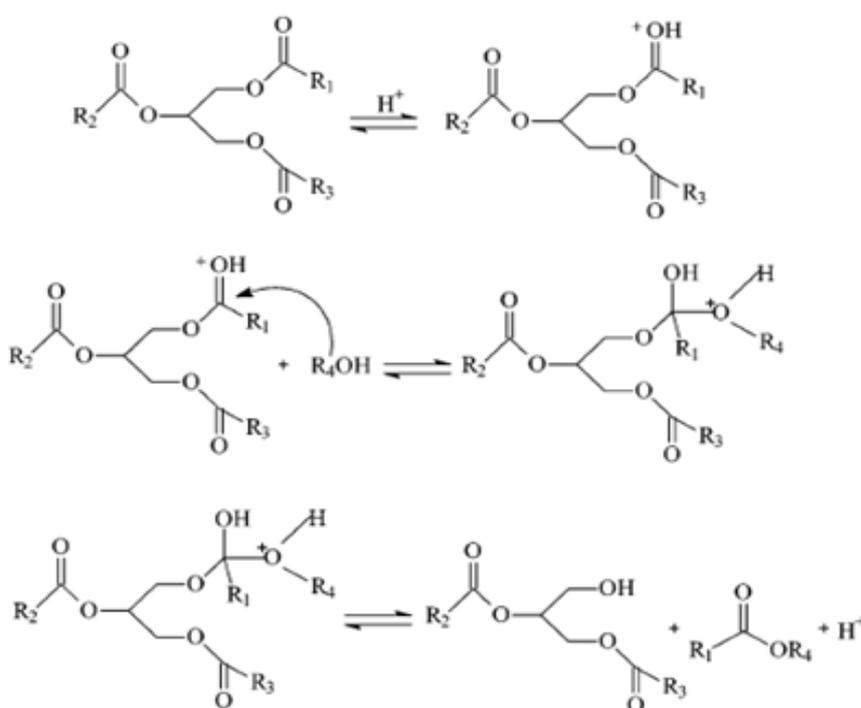
Esterificação é o processo de obtenção de ésteres formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR), ou seja, é uma reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool produzindo éster e água catalisada por ácidos (Solomons & Fryhle, 2002). Reações de esterificação são exemplos de reações reversíveis, sendo a reação inversa conhecida como hidrólise (Figura 2.6).



**Figura 2.6** - Reação de esterificação.

Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de grande interesse comercial e recentemente se tem tornado uma das principais rotas de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, residuais e gorduras animais com alto teor de ácidos graxos livres (Barcza, 2009).

A Figura 2.7 ilustra o mecanismo da reação de esterificação. A velocidade de formação dos ésteres depende do ácido (catalisador) e do álcool utilizado. O aumento da temperatura do meio reacional também facilita a viabilidade da reação.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>: cadeia carbônica de ácidos graxos.

R<sub>4</sub>: grupo do álcool.

**Figura 2.7** - Mecanismo da reação de esterificação (Loreto *et al.*, 2005).

A reação inicia com a adição nucleofílica do álcool no átomo de carbono da carbonila. Este ataque inicial é promovido pela protonação da carbonila, que aceita um próton do catalisador. Após a adição do álcool ao grupo carbonila, um intermediário tetraédrico é formado. Esse novo composto sofre desprotonação e leva à regeneração da ligação dupla carbono-oxigênio a partir da eliminação de água.

A esterificação é uma reação reversível, e o limite de conversão dos reagentes é determinado pelo equilíbrio químico. De acordo com Araújo (2007) a cinética da reação é representada pela Equação 2.1.

$$r_A = k_f C_A^\alpha C_B^\beta - k_r C_C^\delta C_D^\gamma \quad (2.1)$$

Onde  $C_A$  é a concentração de ácidos graxos livres,  $C_B$  é a concentração de álcool,  $C_C$  é a concentração de éster,  $C_D$  é a concentração de água,  $r_A$  é a velocidade da reação,  $k_f$  é a constante da reação direta,  $k_r$  é a constante da reação reversa. A ordem da reação é dada por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , e  $\gamma$  para os componentes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , respectivamente.

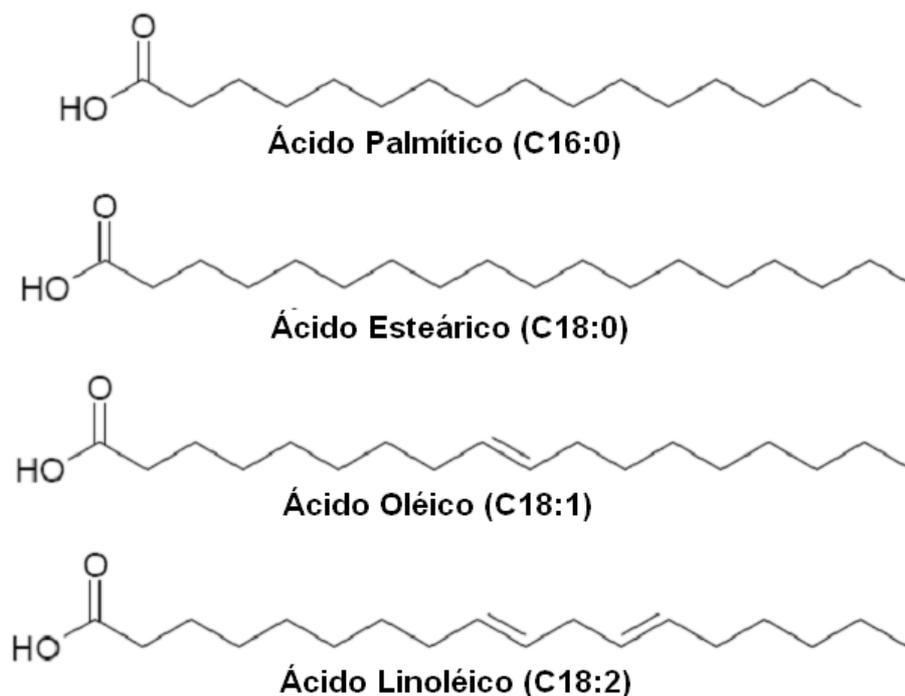
Lucena (2008) relata que somente alcoóis de cadeia curta, tal como metanol, são aplicados no processo de esterificação, pois apresentam maior reatividade química e menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, uma vez que grupos grandes próximos ao sítio de reação reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume ocupado pelas moléculas. O catalisador mais amplamente utilizado na reação de esterificação de ácidos graxos é o ácido sulfúrico pelo fato de ser um ácido de baixo custo, relativamente abundante, de alta reatividade e isento de água, fator essencial para evitar baixo rendimento do processo.

Um exemplo do uso do metanol e ácido sulfúrico na reação de esterificação são os estudos de Chongkhong *et al.* (2007). Os autores avaliaram o efeito da razão molar de álcool, do tempo reacional, da temperatura reacional e da quantidade de catalisador na esterificação de ácido graxo de palma. A melhor conversão foi obtida na razão de 4,3:1. O tempo reacional ótimo deu-se em 90 minutos, a uma temperatura de 80°C altas conversões foram alcançadas, e a quantidade de catalisador 1,8% proporcionou a conversão máxima.

### 2.3. Ácidos Graxos Livres

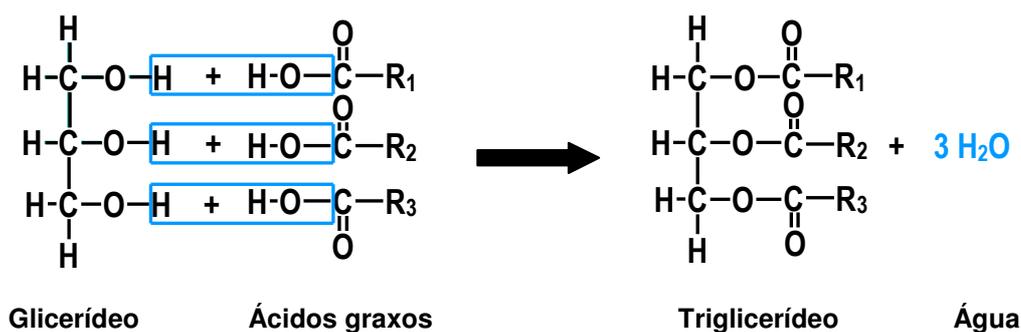
Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa. As diferenças entre os ácidos graxos estão no comprimento da cadeia, no número e na posição de duplas

ligações, na cadeia hidrocarbonada e na configuração (cis ou trans). Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais dupla ligações, respectivamente). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 2.8 (Silva, 2008).



**Figura 2.8** - Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural (Silva, 2008).

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 lipídios são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.9). 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 (Santos, 2009). A Tabela 2.3 mostra a composição típica de alguns óleos vegetais e gorduras animais mais comumente encontrados na literatura.



**Figura 2.9** - Formação da molécula de triglicerídeo.

**Tabela 2.3** - Composição dos óleos vegetais e gorduras animais em termos de ácidos graxos.

Ácidos graxos	Óleo de Algodão	Óleo de Girassol	Óleo de Palma	Óleo de Soja	Sebo bovino	Óleo de peixe
Mirístico	-	-	0,6	-	4,8	4,74
Palmítico	3,5	6,0	42,7	10,6	28,4	22,9
Palmitoléico	-	-	-	-	-	9,94
Esteárico	0,9	4,2	3,5	4,8	14,8	10,3
Oléico	64,4	18,7	43,4	22,5	44,6	28,6
Linoléico	22,3	69,3	9,1	52,3	2,7	16,3
Linolênico	8,2	-	-	8,2	-	3,1
Outros	0,7	1,8	0,8	1,6	4,7	4,1

Fonte: Adaptado de Tango *et al.*, (2004) e Lotero *et al.*, (2005).

### 2.3.1. Processo de produção

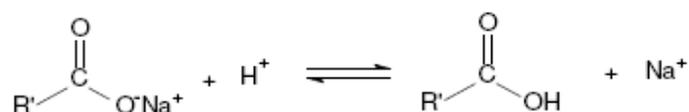
De acordo com Mano *et al.* (1987), o procedimento de extração de ácidos graxos a partir dos óleos vegetais e gorduras animais se divide em duas etapas, reação de saponificação seguida de hidrólise ácida.

Saponificação é a reação de um triglicerídeo com uma base forte, resultando na produção de sais de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.10). Como esses sais são sabões, a reação é denominada de saponificação.



**Figura 2.10** - Reação de saponificação.

Depois de produzido os sais de ácidos graxos, a adição de um ácido mineral (solução aquosa diluída ou concentrada) é feita ao meio reacional, produzindo, então, os ácidos graxos e um sal, dissolvido no meio aquoso (Figura 2.11).



**Figura 2.11** - Reação de hidrólise ácida.

O estudo da produção de ácidos graxos é muito pouco conhecido. Devido às poucas informações encontradas na bibliografia referente a esse assunto, vimos à necessidade de estudar mais detalhadamente o processo de produção de ácidos graxos. Estudos da produção desses ácidos substituindo o aquecimento e o condensador de refluxo (método convencional) por ultrassom, estudos da influência da razão molar álcool:óleo, da concentração de KOH e da temperatura na reação de saponificação e estudos da cinética de produção dos ácidos graxos passaram a ser os principais objetivos desta dissertação. Os resultados desses estudos serão apresentados mais a frente, no Capítulo 4.

## 2.4. Ultrassom

Ultrassons são ondas mecânicas com frequências situadas acima do limite audível para o ser humano (acima de 16 kHz) que se propagam em ciclos sucessivos de compressão e rarefação através de qualquer meio material. O símbolo internacional de ultra-som é )))

A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Jacques Curie estudando o efeito piezoeletrico, pois as ondas ultrassônicas são geradas por transdutores construídos desses materiais.

Piezoeletricidade é a propriedade que certos materiais apresentam quando a aplicação de uma voltagem nos eletrodos de sua superfície causa uma deformação mecânica numa certa direção. Esse é o chamado “efeito piezoeletrico direto”. Similarmente, existe o “efeito piezoeletrico inverso” quando a aplicação de uma força mecânica na superfície do material resulta no aparecimento de uma voltagem nos eletrodos.

Quartzo, turmalina, sal de Rochelle, titanato de bário, titanato zirconato de chumbo (PZT) são exemplos de materiais piezoeletricos (Biscegli, 2003).

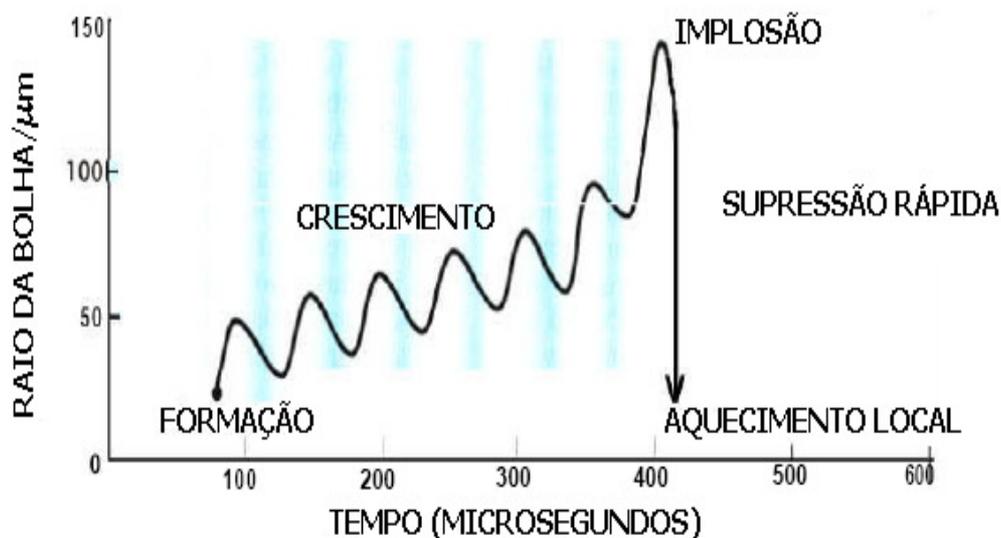
O ultrassom é um fenômeno físico que influencia no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas.

Uma fonte de vibração era gerada na propulsão de mísseis lançados por navios de guerra causando implosão de bolhas e/ou cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação (Martines *et al.*, 2000).

A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a fase de expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, absorvem energia e expandem-se, as moléculas do líquido também absorvem energia e evaporam. Durante a etapa de compressão esses gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. 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. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade. A cavidade, ao atingir um tamanho crítico, implode, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido. Tais etapas estão representadas na Figura 2.12 (Suslick, 1989 e Martines *et al.*, 2000).

Esse fenômeno é predominantemente evidenciado para ultrassom de baixa frequência, uma vez que o período de propagação da onda é suficientemente longo para permitir a formação das bolhas de cavitação. Assim, pode ser explicada a não

ocorrência da cavitação em meios líquidos irradiados com ultrassons de frequência superior a 1MHz. Além da frequência, outros fatores como pressão de vapor e condutividade térmica do solvente, presença de sólidos no meio exposto ao campo ultrassônico, temperatura, pressão externa, viscosidade e tensão superficial também influenciam na formação e colapso das bolhas de cavitação (Korn *et al.*, 2003).



**Figura 2.12** - Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom.

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 2.2 (Martines *et al.*, 2000):

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad (2.2)$$

com:  $\rho$  = densidade do meio;

$c$  = velocidade do som no meio.

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 ultrassônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, como consequência ocorre o abaixamento da energia dessas ondas. A atenuação é dada pela Equação 2.3:

$$I = I_0 \exp(-2al) \quad (2.3)$$

com:  $I$  = intensidade atenuada;

$I_0$  = intensidade da fonte de radiação;

$a$  = coeficiente de absorção;

$l$  = distância da fonte de radiação.

As ondas ultrassônicas geram pressão acústica ( $P_a$ ) no meio de propagação, que é dada pela Equação 2.4:

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (2.4)$$

com:  $P_a$  = pressão adicional à pressão hidrostática ( $P_h$ ) ambiente;

$P_A$  = pressão de amplitude máxima da onda;

$f$  = frequência da onda (> 16 kHz);

$t$  = tempo.

#### 2.4.2. Sonoquímica - o ultrassom nos processos químicos

Sonoquímica é um ramo da química que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos. A incidência do ultrassom pode resultar na aceleração de alguns processos químicos, bem como a geração de produtos (Mason *et al.*, 2002).

Em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. Esse 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).

Alguns exemplos nos quais o ultrassom desempenha papel importante estão citados a seguir.

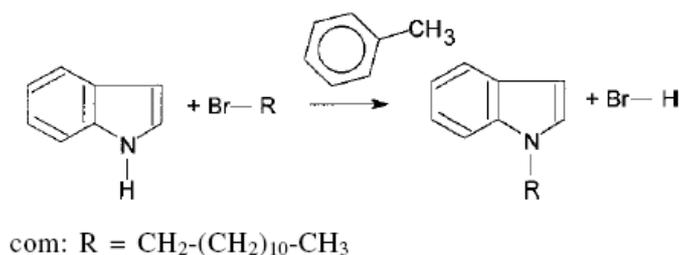
Redução de haletos metálicos binários resulta em pós metálicos finamente divididos, que são considerados mais reativos que pós disponíveis comercialmente. O ultrassom não apenas acelera a redução, mas também aumenta a reatividade do pó metálico produzido (Equação 2.5) (Martines *et al.*, 2000).



com:  $M_1 = \text{Mg, Ca, B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Pb, Ta e Pt}$ ;

$M_2 = \text{Li, Na e K}$ .

Em reações de alquilação do indol (Figura 2.13) o ultrassom favorece a interação entre as diferentes fases e a migração do nucleófilo para a fase orgânica, tornando o ataque mais fácil. A utilização de ultrassom 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 *et al.*, 2000).



**Figura 2.13** - Alquilação do Indol.

Na obtenção de compostos organometálicos, é muito importante a utilização de ultrassom. A metodologia clássica requer condições de temperatura e pressão altas, 160°C e 200 atm, respectivamente. Utilizando ultrassom, essas condições podem ser reduzidas para 10°C e 4,4 atm, respectivamente. Blanco *et al.* (1995) estudaram a preparação de platina negra, a partir de solução aquosa de sais de platina com formaldeído sob ultrassom, e verificaram que a platina negra possui uma atividade catalítica maior na hidrogenação de alcenos, decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de etanol, quando comparada com platina negra preparada sob agitação mecânica (Tabela 2.4).

**Tabela 2.4** - Efeito de ultrassom em relação à atividade catalítica da platina sob agitação magnética em diferentes reações.

Processo catalítico	Agitação magnética	Ultrassom	
		2MHz	20MHz
decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0	2,60	1,35
hidrogenação de 1-hexano	1,0	1,38	1,13
oxidação de etanol	1,0	1,40	0,74

Barboza *et al.* (1992) concluíram que a utilização do ultrassom em reações químicas possui algumas vantagens, entre elas a redução do tempo de reação, a redução da quantidade de reagentes, o aumento de rendimento, a seletividade e o favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

#### 2.4.2. O ultrassom na produção de biodiesel

Stavarache *et al.* (2005) estudaram a transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol e terc-butanol) e com razão molar álcool/óleo de 6:1 na presença de catalisadores básicos (NaOH e KOH) por meio de ultrassom de baixa frequência (28 e 40 kHz) para a obtenção de biodiesel e compararam com o processo tradicional em batelada sob agitação. Os autores observaram que, usando ultrassom, o tempo reacional foi menor quando comparado com a agitação mecânica. Os álcoois de cadeia normal

reagiram rápido, enquanto os álcoois secundários e terciários mostraram baixas ou nenhuma conversão. As melhores conversões foram observadas para o metanol utilizando catalisadores de NaOH (Tabela 2.5) e KOH (Tabela 2.6).

**Tabela 2.5** - Conversões de metil ésteres utilizando NaOH como catalisador.

Método	0,5% (m/m) NaOH		1,0% (m/m) NaOH		1,5% (m/m) NaOH	
	t (min)	Conv. (%)	t (min)	Conv. (%)	t (min)	Conv. (%)
Agitação Mecânica	60	80	10	91	10	35
Irradiação ultrassônica 28 kHz	40	98	10	95	10	75
Irradiação ultrassônica 40 kHz	20	98	10	91	10	68

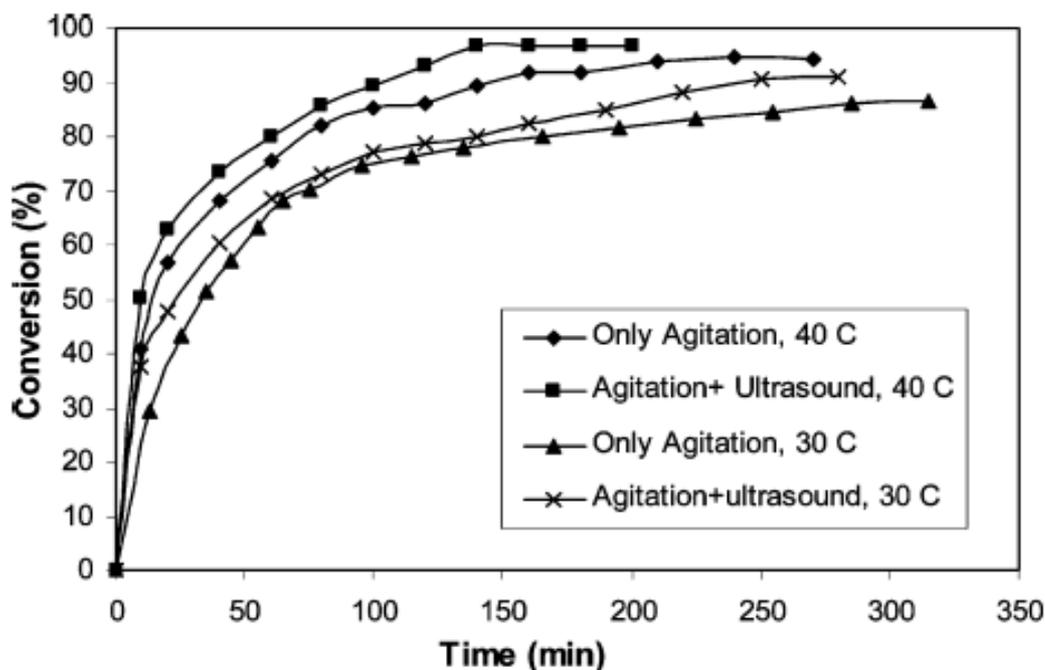
**Tabela 2.6** - Conversões de metil ésteres utilizando KOH como catalisador.

Método	0,5% (m/m) KOH		1,0% (m/m) KOH		1,5% (m/m) KOH	
	t (min)	Conv. (%)	t (min)	Conv. (%)	t (min)	Conv. (%)
Agitação Mecânica	60	86	40	85	20	83
Irradiação ultrassônica 28 kHz	40	95	40	93	40	93
Irradiação ultrassônica 40 kHz	20	96	40	92	20	90

De acordo com as tabelas 2.5 e 2.6, irradiações ultrassônicas a 40 kHz são muito mais eficientes na redução do tempo reacional. Já as irradiações ultrassônicas a 28kHz obtiveram conversões um pouco melhor (98-99%), em um tempo reacional maior. Segundo os autores, normalmente não existem diferenças importantes na formação das bolhas de cavitação em 28 e 40 kHz, logo eles não esperavam nenhuma diferença.

Deshmane *et al.* (2009) estudaram a esterificação de ácidos graxos de palma destilado (PFAD) com metanol utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado como catalisador na presença de irradiações de ultrassom de 22 kHz e 120 W. O efeito do ultrassom sobre a taxa de reação e conversão de equilíbrio foi investigada em duas temperaturas diferentes de 30 e 40°C. A razão molar (7:1) e concentração de catalisador (3% do PFAD) foram

mantidas constantes. Os resultados obtidos desses conjuntos de reações estão representados na Figura 2.14.



**Figura 2.14** - Efeito da presença do ultrassom na reação de esterificação ácidos graxos de palma destilado (PFAD).

Os autores observaram que as tendências reacionais foram semelhantes em ambas as temperaturas. Para dar uma idéia quantitativa sobre a intensificação observada devido ao uso do ultrassom, uma conversão próxima a 95% foi alcançada em 150 minutos a 40°C, enquanto que apenas com agitação mecânica foram necessários cerca de 300 minutos para o alcance de uma conversão de aproximadamente 93%.

Em laboratório, o biodiesel pode ser produzido em baixas intensidades com banho ultrassônico (Stavarache *et al.*, 2005; Kelkar *et al.*, 2008), como também com a ponteira ultrassônica (Ji *et al.*, 2006), sendo que as ponteiras resultam em menores perdas de potência e há possibilidade de ajuste da potência, podendo, assim, ser avaliada como parâmetro de análise experimental.

A Tabela 2.7 mostra as principais vantagens e desvantagens dos transdutores eletromecânicos. As Figuras 2.15 e 2.16 mostram os equipamentos (Santos, 2009).

**Tabela 2.7** - Vantagens e desvantagens do banho ultrassônico e ponteira ultrassônica.

---

### **BANHO ULTRASSÔNICO**

---

Vantagens:

- Equipamento ultrassônico mais amplamente disponível.
- Boa distribuição de energia através das paredes do vaso de reação.
- Não necessita de uma adaptação especial para reação.
- Permite fazer scale-up facilmente.

Desvantagens:

- Intensidade reduzida, se comparado à ponteira ultrassônica.
- Frequência fixa.
- A posição do vaso de reação em banhos afeta a intensidade de sonicação.

---

### **PONTEIRA ULTRASSÔNICA**

---

Vantagens:

- A ponteira pode suportar altas intensidades de ultrassom (10-1000 W/cm<sup>2</sup>).
- A intensidade pode ser controlada.

Desvantagens:

- Frequência fixa.
  - Dificuldade no controle da temperatura.
  - Pode ocorrer erosão, conduzindo à contaminação por partículas metálicas.
  - Não permite scale-up.
-

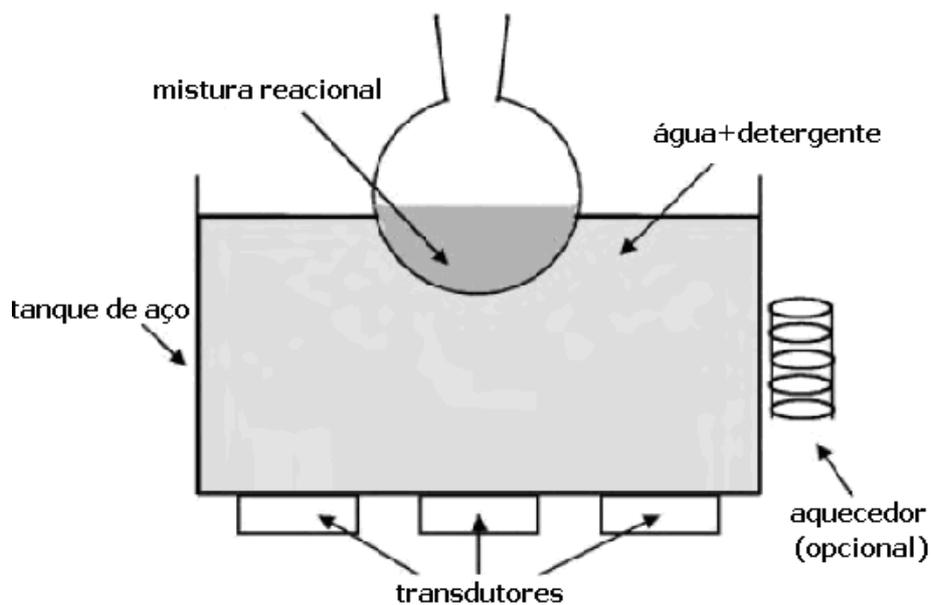


Figura 2.15 - Banho ultrassônico.

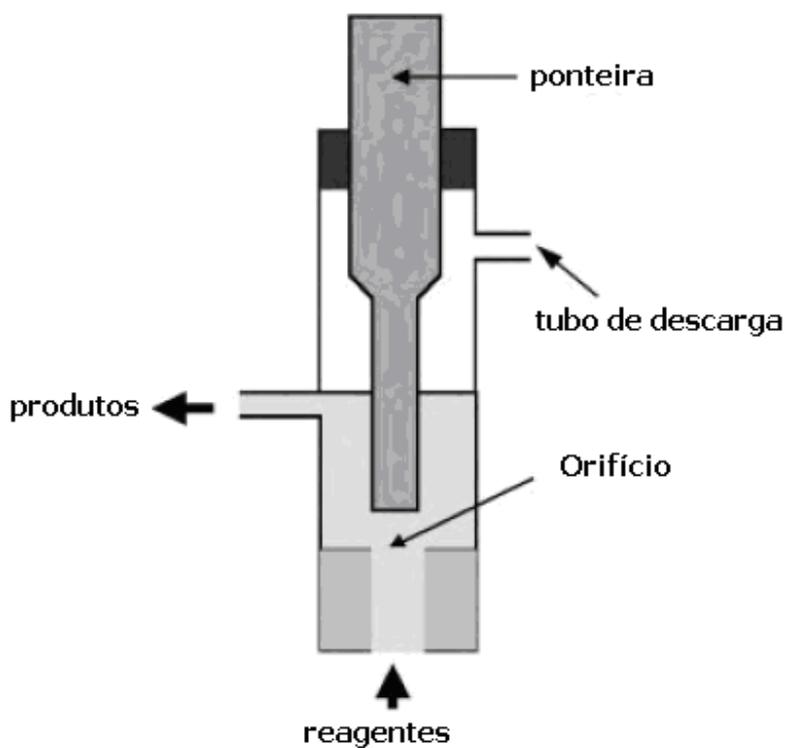


Figura 2.16 - Ponteira ultrassônica.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Serão descritos a caracterização dos óleos e dos ácidos graxos, os procedimentos experimentais envolvendo as etapas de produção de ácidos graxos e o emprego dessa matéria prima na reação de esterificação e o dispositivo experimental concebido para realização desses experimentos.

### 3.1. Materiais

Os óleos residuais utilizados para realização desse estudo foram o óleo pós-fritura, cedido pela Panificadora Costa Mendes, com índice de acidez inicial de 3,8 mgKOH/g e o óleo de peixe, com índice de acidez inicial de 43,24 mgKOH/g, cedido pelo NUTEC. Ambos cedidos em um único lote. A Panificadora Costa Mendes utiliza a Gordura de Palma 370 F da AGROPALMA para a fritura dos seus produtos.

A fim de se obter a completa remoção de materiais em suspensão e umidade presentes no óleo, foi realizado um pré-tratamento, no qual o óleo foi filtrado e desumidificado por aquecimento até atingir 110°C.

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

#### 3.1.1. Óleo de fritura de palma

A opção pelo uso do óleo de fritura deve-se primeiramente pelo fato de ele ter um elevado índice de acidez e de ser uma matéria prima barata e abundante.

Os óleos de fritura com índice de acidez elevado tornam-se matérias primas inadequadas para produção de biodiesel via reação de transesterificação (método tradicional), seu uso implica na inconveniente produção de sabão a partir da reação dos ácidos graxos livres presentes no óleo com o catalisador.

Os óleos residuais pós-fritura apresentam partículas em suspensão (resíduos provenientes dos alimentos fritos) e composição química alterada. A maior parte desses resíduos é descartada na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. Devido à baixa solubilidade em água, óleos e gorduras formam uma camada 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 (Christoff, 2006).

Atualmente, a reciclagem, de um modo geral, vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas, quer seja pelas ambientais. Hoje, no Brasil, parte dos óleos residuais oriundo do consumo humano é destinada à fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel.

### **3.1.2. Óleo de peixe**

A utilização da gordura do peixe para fabricação de biodiesel é uma alternativa a mais para a matriz energética, além de óleos vegetais, gorduras animais e outros.

O óleo de peixe utilizado nos experimentos foi obtido a partir das vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) por piscicultores do Açude Castanhão/CE. Esse manancial é o maior reservatório hídrico do estado do Ceará (6,3 bilhões de m<sup>3</sup>), 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. Essa produção corresponde cerca de 21% do potencial estimado para o estado que gira em torno de 166.667 t/ano (NUTEC, 2009).

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

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

Nesse contexto, extrair o óleo contido nas vísceras de peixe constitui uma excelente opção, uma vez que estas vísceras são em sua maioria descartadas, gerando contaminação do solo, do ar e do lençol freático (Figura 3.1), além de representar um complemento de renda para pescadores e de ser um agente impulsionador para a indústria do biodiesel, devido ao baixo custo do óleo extraído das vísceras de peixe (Santos, 2009).



**Figura 3.1** - Degradação ambiental em função do descarte das vísceras de peixe.

### **3.1.3. Análise da composição química dos óleos**

Para determinar a composição química dos óleos pós-fritura e de peixe, foi realizada a análise de cromatografia gasosa no Laboratório de Tecnologia Química do

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás da marca Thermo Focus GC acoplado a um espectômetro de massa, com uma coluna capilar BPX5. As dimensões da coluna foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme líquido. A Tabela 3.1 apresenta as condições operacionais do cromatógrafo. O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionando as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a equação 3.1.

$$X\% = \frac{\text{Área Pico}_{\text{Substância}}}{\text{Área Total}} \quad (3.1)$$

**Tabela 3.1** - Condições de operação do cromatógrafo.

Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	120°C
Temperatura Final do Forno	250°C
Temperatura do Injetor	250°C
Fluxo de Split	50 mL/min.
Tempo de Splitless	1 min.
Gás Hélio	1 mL/min.
Linha de Transferência	200°C

### 3.2. Aparato experimental

Algumas reações de saponificação e as reações de esterificação foram realizadas em um balão de 500 mL imerso em uma cuba de ultrassom (modelo Cristófoli Biosegurança) acoplado a um condensador (Figura 3.2). A cuba ultrassônica é equipada com transdutores no fundo do tanque, operando a uma potência de 160W e frequência de 42 kHz. O banho tem dimensões internas, em centímetros, de 26,4 (comprimento) x 16,4 (largura) x 8 (profundidade).

Detergente a uma proporção de 0.2% v/v foi adicionado à água do banho para reduzir a tensão superficial, facilitando a propagação das ondas e produzindo melhor cavitação, segundo recomendações de Nascentes *et al.* (2001).



Figura 3.2 - Cuba ultrassônica.

### 3.3. Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom

O procedimento experimental descrito por Mano *et al.* (1987) para extração de ácido graxo foi ajustado para o uso de ultrassom. Todos as reações de saponificação foram realizadas com 30g de óleo. No procedimento adotado, uma solução alcoólica (álcool etílico) de KOH foi adicionada ao óleo contido em um balão de fundo redondo de 500 mL. Esse foi mantido em banho ultrassônico por 45 minutos. Após o término da reação o material foi transferido para um béquer. 180 mL de água foi adicionado ao béquer, misturando-se com cuidado, para não formar espuma. Depois de dissolvido todo o sabão acrescentou-se uma solução de 6 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 20 mL de água para que houvesse a total libertação do ácido orgânico do seu sal. A mistura foi transferida para um funil de decantação e depois a camada aquosa foi separada da massa de ácido sobrenadante, que foi lavada três vezes com água a 40°C, agitando-se cautelosamente em movimento circulares. A massa de ácido graxo obtida foi aquecida até chegar aos 110°C para ser desumidificada. A equação geral da reação é mostrada na Figura 3.3.

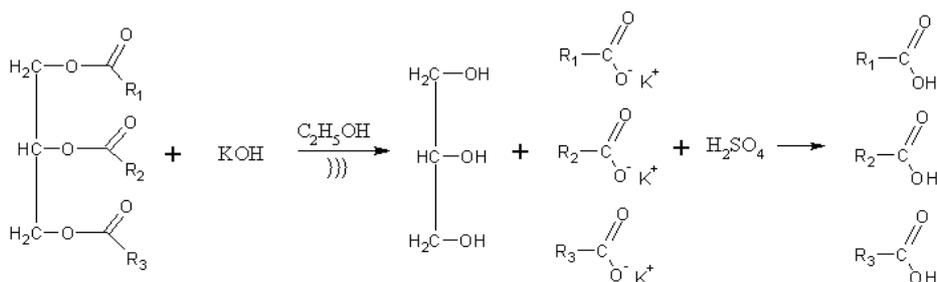


Figura 3.3 - Saponificação de triglicerídeo seguida de hidrólise ácida obtendo ácido graxo como produto final.

### 3.3.1. Estudo comparativo da produção de ácidos graxos

Depois de analisados os resultados da produção dos ácidos graxos assistida por ultrassom, viu-se a necessidade de um estudo comparativo dessa metodologia com a metodologia tradicional (aquecimento e uso do condensador de refluxo), a partir do que foram realizados novos experimentos. As condições reacionais (razão molar etanol:óleo e concentração de KOH) que apresentaram o melhor resultado, o resultado intermediário e o pior resultado, em termos de conversão, foram escolhidas para a realização desses novos experimentos. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (30°C), uma vez que, a partir dos resultados obtidos para a conversão do óleo de fritura de palma, a variação da temperatura não foi estatisticamente significativa.

Para cada condição reacional, duas reações foram realizadas simultaneamente, uma submetida ao aquecimento com o uso do condensador de refluxo e a outra submetida às ondas ultrassônicas, com variação no tempo de reação de 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A mesma metodologia descrita anteriormente foi adotada para realização desses experimentos, a única diferença está no aparato experimental. Dessa vez o balão de reação ficou imerso em água aquecida com temperatura controlada e monitorada acoplado a um condensador de refluxo (Figura 3.4).



**Figura 3.4** - Aparato experimental: (A) balão de reação; (B) chapa aquecedora; (C) condensador de refluxo; (D) termômetro de controle da temperatura reacional; (E) termômetro de controle da temperatura da água.

### 3.4. Reações de esterificação

Em todos os experimentos de reação de esterificação, utilizou-se o ácido sulfúrico como catalisador e o álcool metílico como solvente da reação. Os ácidos graxos utilizados nas reações foram obtidos a partir do óleo de fritura de palma. O acompanhamento do progresso da reação se deu pela determinação do índice de acidez ao longo da reação, em intervalos de tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Para a realização dos experimentos, avaliou-se a influência da razão molar e concentração de catalisador. As reações foram realizadas a temperatura ambiente (30°C). A agitação mecânica foi nula, atuando somente a agitação ultrassônica. Após o fim da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação onde descansou durante 4 horas. As fases foram então separadas.

### 3.5. Planejamento experimental

Desenvolvimento e otimização de processos, bem como identificação de problemas decorrentes destes processos e avaliação de novos materiais são exemplos de aplicação do planejamento experimental dentro da química. Esse método permite resolver, eficientemente, problemas durante os estágios iniciais do processamento do produto, diminuindo o custo global do produto, reduzindo o tempo de desenvolvimento e aumentando a produtividade. Eles também são úteis para medir efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo.

O estudo da produção de ácidos graxos é muito pouco conhecido. As variáveis que podem influenciar na etapa da reação de saponificação são os reagentes, álcool e hidróxido de potássio, e a temperatura. Um estudo das variáveis que influenciam na etapa da reação de saponificação foi feito. Dois planejamentos experimentais foram realizados para a produção de ácidos graxos assistida por ultrassom, um para o óleo de fritura, avaliando o efeito da razão molar, concentração de KOH e temperatura, e o outro para óleo de peixe, variando apenas a razão molar, e a concentração de KOH.

A variação da temperatura reacional nas reações de saponificação do óleo de peixe não foi estudada, porque, de acordo com estudos de Santos (2009), a pouca

influência da temperatura se deve as cavitações geradas pelo ultrassom, que fornecem energia pontual necessária para as reações, sendo, portanto, de pouca influência o aumento da temperatura no meio reacional. As reações de saponificação do óleo de peixe foram realizadas a temperatura ambiente (30°C).

Como citado anteriormente, na literatura praticamente não há estudos para a produção de ácidos graxos. Para um melhor conhecimento desse processo, o nível assumido pelo ponto central do planejamento experimental foi fundamentado no procedimento experimental descrito por Mano *et al.* (1987). A partir daí, pequenas variações para mais e para menos compuseram a faixa de valores assumidos pelas variáveis.

Para esses dois planejamentos, o tipo escolhido foi o de compósito central. As faixas de valores foram determinadas segundo critério descrito anteriormente. Nos experimentos do tipo  $2^K$ , os níveis dos fatores são codificados em -1 (valor mais baixo da variável), 0 (valor central) 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). A utilização de repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e conseqüentemente a verificação do ajuste do modelo.

A Tabela 3.2 apresenta os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas para a reação de saponificação na produção de ácidos graxos a partir do óleo de fritura e, na Tabela 3.3, encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições descritas.

**Tabela 3.2** - Níveis para a determinação das condições experimentais da reação de saponificação do óleo de fritura de palma.

Variáveis	-1	0	+1
Razão molar etanol:óleo	1:1	2:1	3:1
Concentração de KOH (%)	0,1	0,2	0,3
Temperatura (°C)	30	45	60

**Tabela 3.3** - Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a reação de saponificação do óleo de fritura de palma.

Experimental	Razão Molar	Concentração de KOH (%)	Temperatura (°C)
1	1:1	0,1	30
2	1:1	0,1	60
3	1:1	0,3	30
4	1:1	0,3	60
5	3:1	0,1	30
6	3:1	0,1	60
7	3:1	0,3	30
8	3:1	0,3	60
9	0,3:1	0,2	45
10	3,7:1	0,2	45
11	2:1	0,03	45
12	2:1	0,37	45
13	2:1	0,2	20
14	2:1	0,2	70
15 (C)	2:1	0,2	45
16 (C)	2:1	0,2	45

A Tabela 3.4 apresenta os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas para a reação de saponificação na produção de ácidos graxos a partir do óleo de peixe e, na Tabela 3.5, encontra-se o número total de experimentos realizados nas condições descritas.

**Tabela 3.4** - Níveis para a determinação das condições experimentais da reação de saponificação do óleo de peixe.

Variáveis	-1	0	+1
Razão molar etanol:óleo	1:1	2:1	3:1
Concentração de KOH (%)	0,1	0,2	0,3

**Tabela 3.5** - Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a reação de saponificação do óleo de peixe.

Experimental	Razão Molar	Concentração de KOH (%)
1	1:1	0,1
2	1:1	0,3
3	3:1	0,1
4	3:1	0,3
5	3,4:1	0,2
6	0,6:1	0,2
7	2:1	0,06
8	2:1	0,34
9 (C)	2:1	0,2
10 (C)	2:1	0,2

Para o planejamento experimental da produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura, foram escolhidas as variáveis razão molar álcool:ácido e a concentração de catalisador. Mais uma vez a variação da temperatura reacional não foi estudada, pelos mesmos motivos explicados para as reações de saponificação do óleo de peixe. O tipo de planejamento escolhido também foi composto central com dois níveis de fatores.

Os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas para a esterificação dos ácidos graxos a partir do óleo de fritura se encontram na Tabela 3.6. O número total de experimentos realizados nas condições descritas está apresentado na Tabela 3.7.

**Tabela 3.6** - Níveis para a determinação das condições experimentais da esterificação dos ácidos graxos obtidos a partir do óleo de fritura de palma.

Variáveis	-1	0	+1
Razão molar etanol:óleo	4:1	6:1	8:1
Concentração de KOH (%)	0,8	2,0	3,2

**Tabela 3.7** - Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a esterificação do ácido graxos obtidos a partir do óleo de fritura de palma.

Experimental	Razão Molar	Concentração de KOH (%)
1	4:1	0,8
2	4:1	3,2
3	8:1	0,8
4	8:1	3,2
5	3,2:1	2
6	8,8:1	2
7	6:1	0,3
8	6:1	3,7
9 (C)	6:1	2
10 (C)	6:1	2

Segundo os estudos de Santos (2009), para obtenção de conversões significativas de ácidos graxos em ésteres metílicos, a faixa de concentração de catalisador deve assumir um valor entre 0,5 a 3,5% de ácido sulfúrico em relação à massa de ácidos graxos para as reações de esterificação. Enquanto que a menor razão molar entre o álcool e os ácidos graxos é de 3:1, visto que a inserção de ondas de baixa frequência propõe favorecimento da reação, podendo melhor avaliar os efeitos do ultrassom na conversão dos ácidos graxos em biodiesel.

### 3.6. Análises químicas dos produtos

Para o acompanhamento da produção de ácidos graxos e do progresso da reação de esterificação, foram empregados o método analítico de determinação do índice de acidez, metodologia oficial da American Oil Chemists Society (A.O.C.S.), e o método de cromatografia de camada delgada.

### 3.6.1. Índice de acidez

O índice de acidez corresponde à quantidade necessária de uma base, em miligramas, para neutralizar acidez livre de um grama de amostra. As metodologias para determinação do índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres são sugeridas pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) métodos oficiais Cd 3d-63. No presente trabalho, foi utilizada a respectiva norma com modificações. Descrita por Moreto e Fett (1998), o método para determinação do índice de acidez consta das seguintes etapas:

- Inicialmente, álcool etílico absoluto comercial é neutralizado, titulando-o com solução de NaOH de normalidade 0,1 N e usando 3 gotas de fenolftaleína como indicador.
- Em frascos Erlenmeyer de 250 mL, pesa-se 2 g da amostra;
- Adiciona-se à amostra 25 mL do álcool etílico neutralizado e três gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1% em álcool etílico;
- 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 reações realizadas neste trabalho, utilizou-se uma solução de NaOH de normalidade 0,8 N.

O índice de acidez foi determinado de acordo com a equação 3.2.

$$IA = \frac{V \times f \times N \times 56,11}{m} \quad (3.2)$$

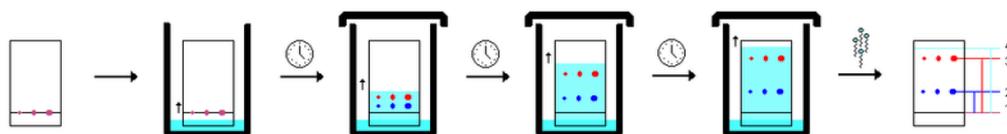
Sendo que  $IA$  é o índice de acidez (mgKOH/g);  $V$  é o volume gasto de solução de NaOH na titulação da amostra (mL),  $f$  é o fator de correção da solução de NaOH;  $N$  é a normalidade da solução de NaOH (mol/L) e  $m$  a massa da amostra (g). O valor do fator de correção da solução de NaOH variou de acordo com a solução utilizada. Contudo, esse valor sempre ficou próximo de 1. As respostas finais foram analisadas em função da porcentagem de conversão. O cálculo da conversão é definido na Equação 3.3.

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{C_{A0} - C_{AT}}{C_{A0}} \times 100\% \quad (3.3)$$

com:  $C_{A0}$  = valor do índice de acidez do meio reacional no tempo zero (mgKOH/g);  
 $C_{AT}$  = valor do índice de acidez do meio reacional em um tempo t da reação (mgKOH/g).

### 3.6.2. Cromatografia de Camada Delgada (TLC<sup>1</sup>)

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. O TLC foi escolhido 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 12 amostras de 1µL foram analisadas na placa, sendo duas amostras de óleo, uma com diluição 9:1 (9µL de hexano e 1µL de óleo), outra com diluição 27:1 (27µL de hexano e 1µL de óleo) e dez amostras de ácidos graxos, cada uma com diluição 9:1 (9µL de hexano e 1µL de ácido). Uma mistura de hexano, etil éter e ácido acético glacial (80:20:2 v/v/v) foi usada como fase de arraste. Após o período de arraste, a placa foi colocada para secar por um período de 2 horas. A detecção foi obtida por pulverização da placa com solução alcoólica de ácido fosfomolibdico 5% e aquecimento por 10 minutos a 180°C com circulação de ar em forno Fanem model 520 A. A Figura 3.5 representa um esquema simplificado das etapas da análise de cromatografia de camada delgada.



**Figura 3.5** - Representação esquemática da análise de cromatografia de camada delgada.

<sup>1</sup>Thin-Layer Chromatography

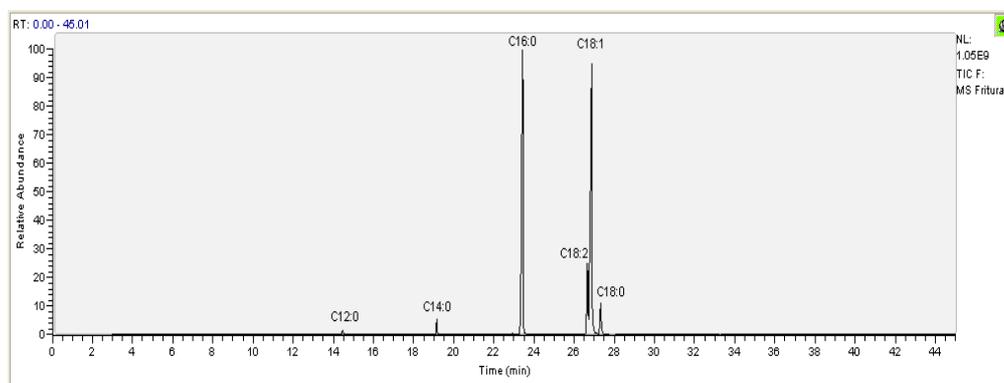
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as discussões referentes aos experimentos realizados.

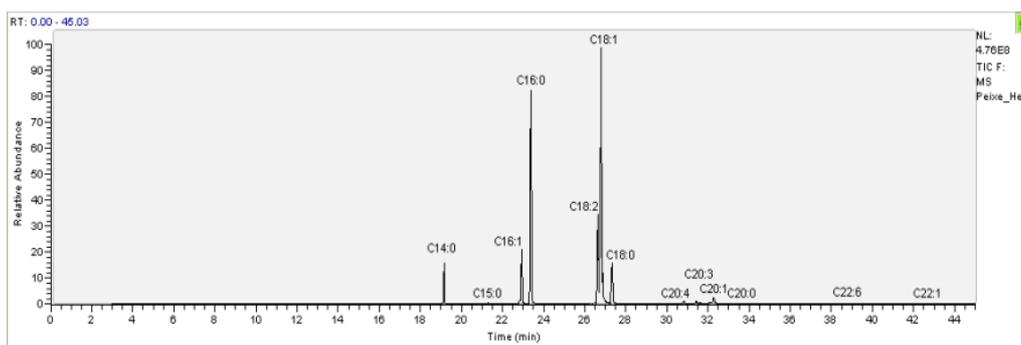
Inicia-se por apresentar a caracterização dos óleos estudados na produção de ácidos graxos assistida por ultrassom. Posteriormente, apresentam-se os resultados do planejamento experimental realizado para a produção de ácidos graxos a partir do óleo de fritura de palma e do óleo de peixe, onde são apresentadas as variáveis de maior interferência dessas reações. Depois, é apresentado o estudo comparativo das reações de produção dos ácidos graxos de palma. E, finalmente, apresentam-se os resultados das reações de esterificação.

### 4.1. Análise da composição química dos óleos

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram, respectivamente, os perfis cromatográficos da composição química do óleo de fritura e do óleo de peixe a partir da análise de cromatografia gasosa (CG/MS).



**Figura 4.1** – Cromatograma obtido por CG/MS para o óleo de fritura de palma.



**Figura 4.2** – Cromatograma obtido por CG/MS para o óleo de peixe.

O cromatograma do óleo de fritura de palma (Figura 4.1) revela dois picos intensos e bem definidos, um para o ácido palmítico (C16:0) e o outro para o ácido oléico (C18:1), cujos tempos de retenção ( $t_R$ ) são 23,44 e 26,80 minutos, respectivamente. A análise por CG/MS identificou outros picos na composição química do óleo de fritura: ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido linoléico (C18:2) e ácido esteárico (C18:0). Na Tabela 4.1 estão listados os percentuais desses ácidos graxos no óleo de fritura de palma.

**Tabela 4.1** – Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de fritura de palma.

Ácido Graxo	Composição (%)
C12:0	0,61
C14:0	1,17
C16:0	39,78
C18:0	4,14
C18:1	39,49
C18:2	12,11
Outros	2,70

Usando os percentuais médios dos ácidos graxos no óleo de fritura de palma, calculou-se que a massa molar média de seus ácidos graxos é de 271,98 g/mol.

O cromatograma do óleo de peixe (Figura 4.2) também revelou os dois picos mais intensos e bem definidos para o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oléico (C18:1), cujos tempos de retenção ( $t_R$ ) são 23,37 e 26,79 minutos, respectivamente. No entanto, observou-se uma quantidade maior de compostos quando comparado com o cromatograma do óleo de fritura. Ácido pentadecanóico (C15:0), ácido palmitoléico (C16:1), ácido araquidônico (C20:4), ácido araquídico (C20:0) são alguns compostos do óleo de peixe que diferenciam da composição do óleo de fritura. A Tabela 4.2 apresenta a composição completa dos ácidos graxos obtidos para o óleo de peixe, seguida dos seus percentuais.

**Tabela 4.2** – Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de peixe.

Ácido Graxo	Composição (%)
C14:0	3,55
C15:0	0,17
C16:0	26,76
C16:1	6,28
C18:0	6,0
C18:1	37,29
C18:2	12,43
C20:0	0,19
C20:1	1,96
C20:3	0,86
C20:4	0,66
C22:1	0,18
C22:6	0,50
Outros	3,17

Usando os percentuais médios dos ácidos graxos no óleo de peixe, calculou-se que a massa molar média de seus ácidos graxos é de 265,66 g/mol.

## 4.2. Produção dos ácidos graxos assistida por ultrassom

### 4.2.1. A partir do óleo de fritura de palma

Um planejamento experimental foi gerado pelo software STATISTICA (versão 7.0) na forma randomizada. A partir desse planejamento, os experimentos foram executados no laboratório. A Tabela 4.3 apresenta os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial  $2^3$  realizado para avaliar a reação de saponificação do óleo de fritura assistida por ultrassom para a produção de ácidos graxos.

**Tabela 4.3** - Resultados do planejamento experimental  $2^3$  para a conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

Experimento	Razão molar etanol:óleo	Concentração de KOH (%)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	1:1	0,1	30	28,8
2	1:1	0,1	60	39,4
3	1:1	0,3	30	38,9
4	1:1	0,3	60	39,9
5	3:1	0,1	30	35,2
6	3:1	0,1	60	38,8
7	3:1	0,3	30	95,1
8	3:1	0,3	60	97,3
9	0,3:1	0,2	45	80,1
10	3,7:1	0,2	45	83,2
11	2:1	0,03	45	9,9
12	2:1	0,2	20	56,0
13	2:1	0,2	70	82,7
14 (C)	2:1	0,2	45	78,5
15 (C)	2:1	0,2	45	80,7

Os melhores resultados obtidos foram 97,3 e 95,1% de conversão para 0,3% de KOH e razão molar etanol:óleo igual 3:1, comprovando a influência desses fatores na produção dos ácidos graxos.

A Tabela 4.4 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. Esses valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta (conversão reacional) a um nível de 90% de significância.

A análise do valor de  $p$  para um nível de significância de 90% mostrou que as variáveis, razão molar etanol:óleo e concentração de KOH (linear e quadrático), bem como o efeito cruzado dessas duas são as variáveis estatisticamente significantes na produção dos ácidos graxos. Pode-se, ainda, observar que a variável concentração de KOH quadrática apresenta uma maior influência na reação.

Já a variação de temperatura não foi significativa para esse nível de significância, uma vez que o uso do ultrassom gera cavitações que fornecem grandes quantidades de energia pontual, não havendo interferência da temperatura do meio reacional.

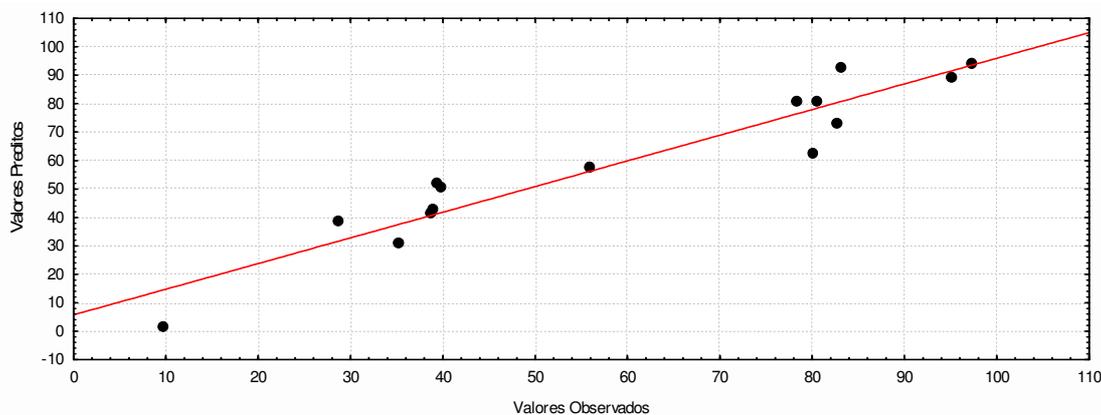
**Tabela 4.4** - Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

Variável independente	Efeito	Erro Padrão	$p$
Média*	80,25	10,17	0,000526
RM*	18,09	7,76	0,067159
RM <sup>2</sup>	-2,01	9,48	0,840350
C*	28,59	9,64	0,031348
C <sup>2</sup> *	-37,83	11,21	0,019810
T	9,13	7,83	0,295937
T <sup>2</sup>	-11,07	9,83	0,311004
RM x C*	26,95	10,19	0,045706
RM x T	-1,45	10,19	0,892396
C x T	-2,75	10,19	0,798032

\*Efeitos significativos a 90%; RM - razão molar etanol:óleo; C - concentração de KOH; T - temperatura (°C).

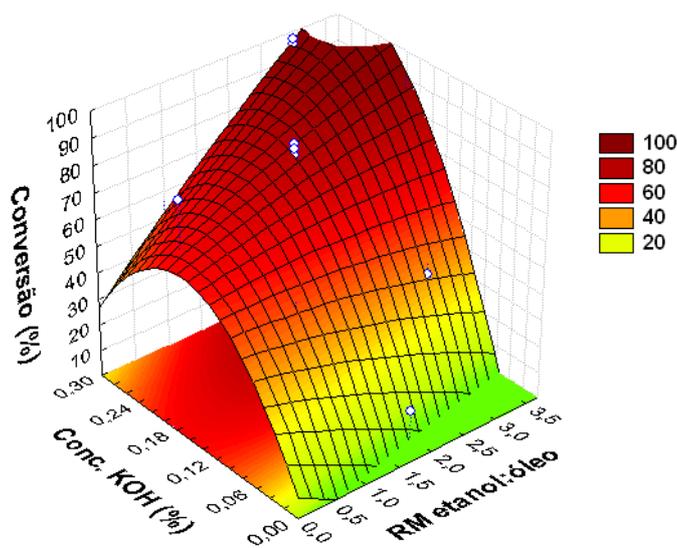
A Equação 4.1 apresenta o modelo de regressão. A adequação desse modelo pode ser observada pela proximidade dos pontos à reta, como mostrado na Figura 4.3, bem como pelo valor do coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9027$ .

$$\eta = 7,777 - 13,879*RM + 630,083*C - 1891,621*C^2 + 134,75*RM*C \quad (4.1)$$



**Figura 4.3** - Gráfico dos valores observados e previstos da conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

A Figura 4.4 mostra a superfície de resposta para variável dependente conversão em função da razão molar etanol:óleo e da concentração de KOH. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar que os maiores valores de conversão são obtidos com o acréscimo em conjunto da razão molar etanol:óleo e da concentração de KOH.



**Figura 4.4** - Superfície de resposta para a conversão de óleo de fritura de palma em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

### 4.2.2. A partir do óleo de peixe

Para as reações de saponificação do óleo de peixe assistida por ultrassom, um planejamento fatorial  $2^2$  foi gerado (software STATISTICA, versão 7.0). A Tabela 4.5 apresenta os resultados. Nesses experimentos as reações foram realizadas a temperatura ambiente ( $30^\circ\text{C}$ ). De acordo com os resultados obtidos anteriormente, a temperatura não é uma variável estatisticamente significativa na produção de ácidos graxos assistida por ultrassom. Segundo estudos de Lyczko *et al.* (2002) para experiências com ultrassom, o efeito predominante foi identificado como um efeito específico do ultrassom e não um efeito da temperatura do meio reacional, uma vez que a reação assistida por ultrassom gera cavitações que fornecem grandes quantidades de energia pontual.

**Tabela 4.5** - Resultados do planejamento experimental  $2^2$  para a conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

Experimento	Razão molar etanol:óleo	Concentração de KOH (%)	Conversão (%)
1	1:1	0,1	20,6
2	1:1	0,3	66,2
3	3:1	0,1	17,6
4	3:1	0,3	78,5
5	3,4:1	0,2	58,5
6	0,6:1	0,2	43,1
7	2:1	0,06	3,1
8	2:1	0,34	75,9
9(C)	2:1	0,2	59,1
10(C)	2:1	0,2	60,0

Os melhores resultados obtidos foram 78,5 e 75,9 de conversão para 0,3% de KOH e razão molar etanol:óleo igual 3:1 e 0,341% de KOH e razão molar etanol:óleo igual 3:1, respectivamente, comprovando a maior influência da concentração de KOH na produção dos ácidos graxos.

Comparando os resultados da Tabela 4.5 com os resultados da Tabela 4.3 observa-se que as conversões do óleo de peixe em ácidos graxos foram menores do que

as obtidas com o óleo de fritura de palma. Esse resultado já era esperado, uma vez que, visualmente, o óleo de peixe é mais viscoso do que o óleo de fritura de palma, o que dificulta a geração de cavitações que, conseqüentemente, diminuem o fornecimento de energia pontual para a catálise da reação. Dessa forma, o ultrassom tem sua ação minimizada, necessitando de tempos maiores de reação para que sejam atingidas conversões semelhantes.

A Tabela 4.6 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 90% de significância.

**Tabela 4.6** - Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

Variável independente	Efeito	Erro Padrão	<i>p</i>
Média*	59,533	1,681	0,000004
RM*	7,793	1,690	0,009942
RM <sup>2</sup> *	-8,468	2,253	0,019796
C*	52,631	1,690	0,000006
C <sup>2</sup> *	-19,998	2,253	0,000890
RM x C*	7,650	2,362	0,032363

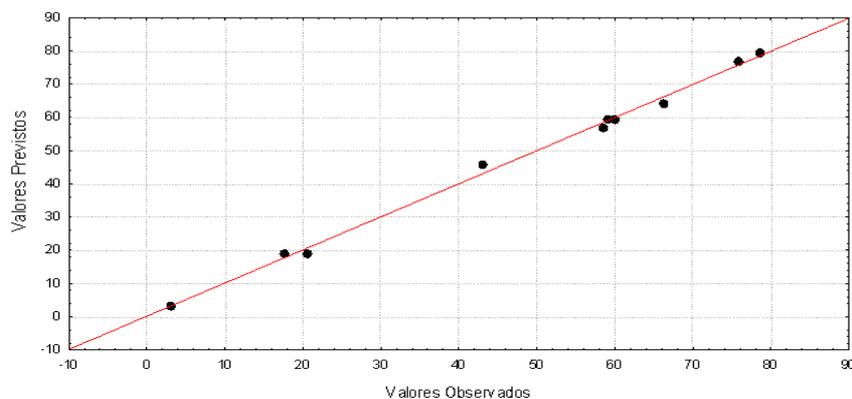
\*Efeitos significativos a 90%; RM - razão molar etanol:óleo; C - concentração de KOH.

A análise do valor de *p* para um nível de significância de 90% mostrou que tanto a variável razão molar etanol:óleo, quanto à variável concentração de KOH, bem como os efeitos dessas duas, são estatisticamente significantes na produção dos ácidos graxos. Pode-se, ainda, observar que a variável concentração de KOH apresenta maior influência na reação, seguida pela razão molar etanol:óleo.

A Equação 4.2 representa o modelo de regressão.

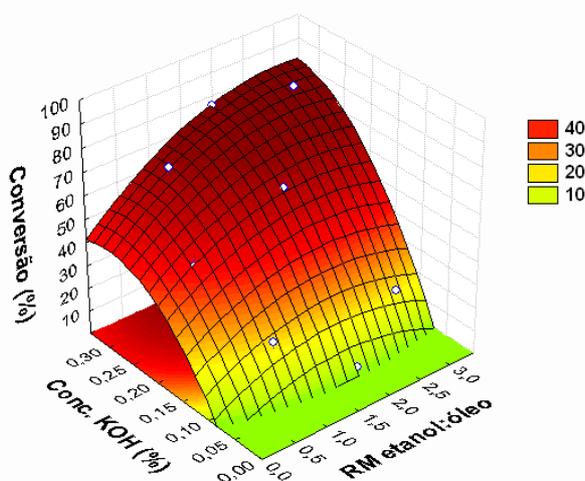
$$\eta = - 42,102 + 13,256*RM - 4,254*RM^2 + 583,271*C - 993,935*C^2 + 38,250*RM*C \quad (4.2)$$

A adequação desse modelo pode ser observada pela proximidade dos pontos à reta, como mostrado na Figura 4.5, bem como pelo valor do coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9964$ .



**Figura 4.5** - Gráfico dos valores observados e previstos da conversão do óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

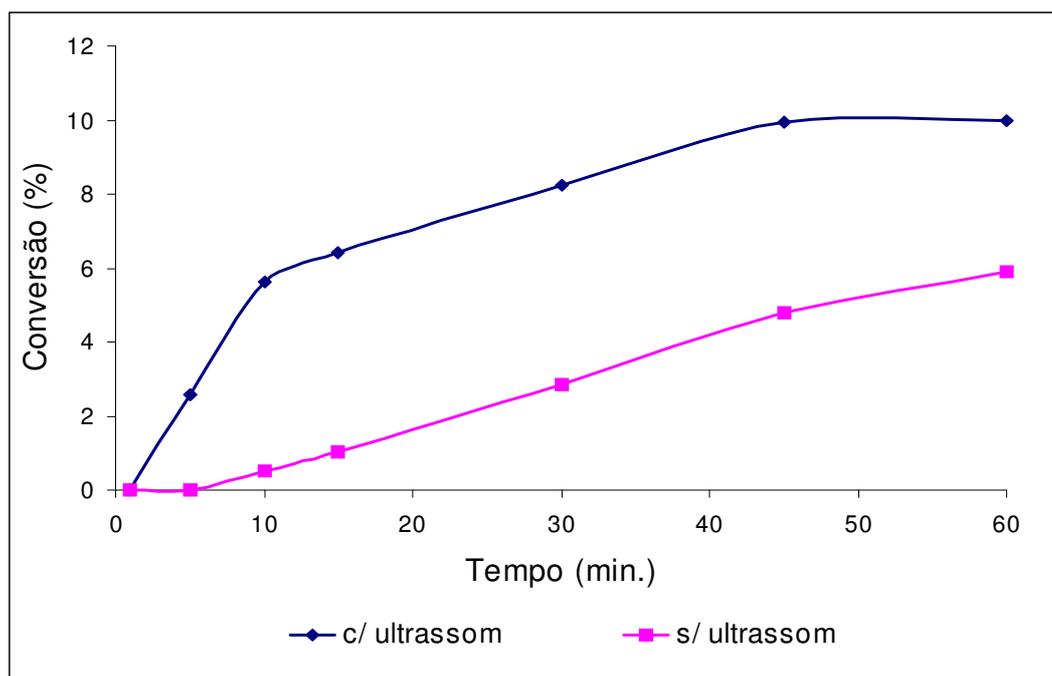
A Figura 4.6 mostra a superfície de resposta para variável dependente conversão em função da razão molar etanol:óleo e da concentração de KOH. Através da análise da superfície de resposta, é possível perceber que altos valores de conversão são obtidos para elevadas concentrações de KOH. Também é fácil concluir que para razões molares etanol:óleo superiores a 2:1, a conversão torna-se aproximadamente constante, sendo influenciada apenas pela concentração de KOH.



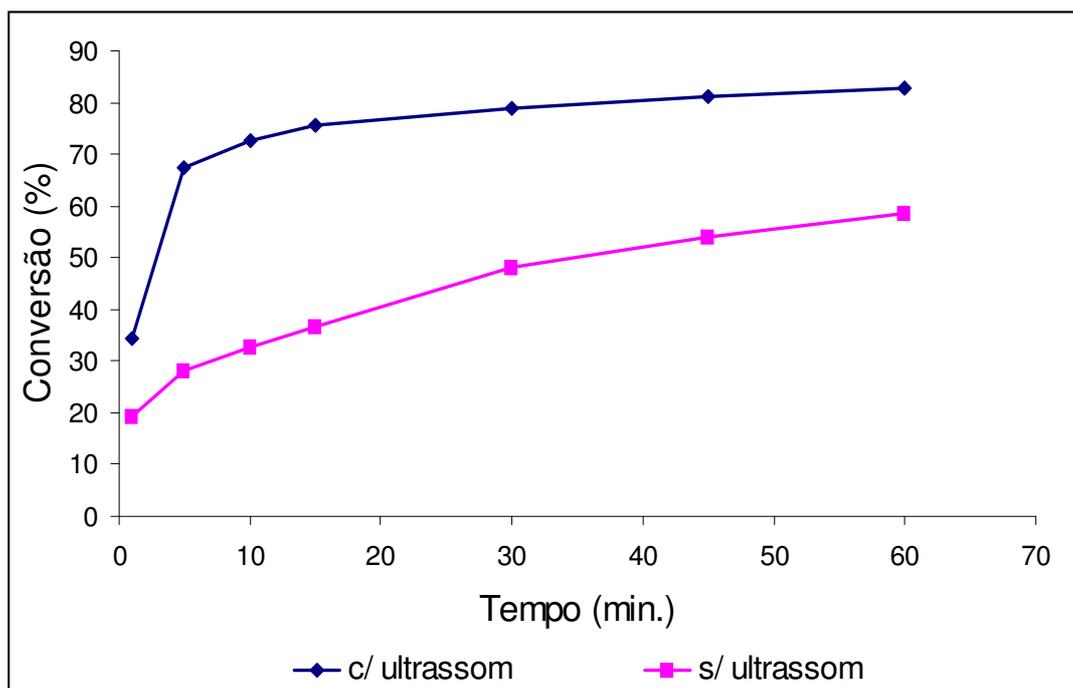
**Figura 4.6** - Superfície de resposta para a conversão de óleo de peixe em ácidos graxos em um tempo de 45 minutos.

### 4.3. Estudo comparativo da produção de ácidos graxos

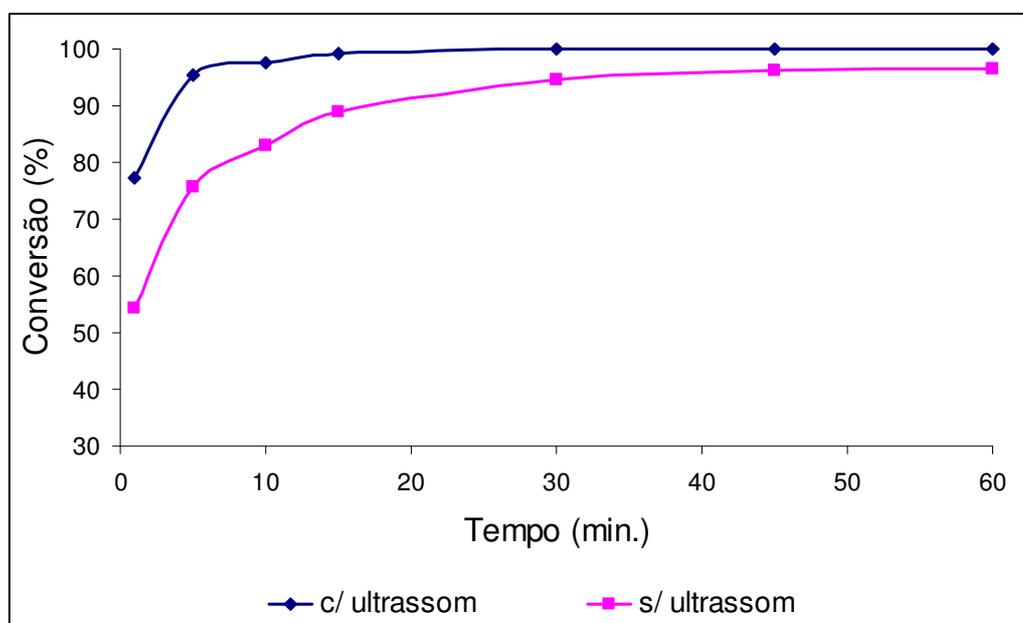
Para um estudo comparativo entre as reações de saponificação do óleo de fritura de palma assistida por ultrassom e as reações utilizando o condensador de refluxo (método tradicional), novos experimentos foram realizados a temperatura ambiente (30°C), mas utilizando as mesmas condições reacionais, razão molar etanol:óleo e concentração de KOH, dos experimentos 8, 11 e 15 da Tabela 4.3. Dessa vez, para cada condição reacional foram realizados dois experimentos em paralelo: um assistido por ultrassom e o outro apenas submetido ao condensador de refluxo. Amostras reacionais foram retiradas nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, a análise do índice de acidez foi feita e com os resultados obtidos foram levantadas as curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.



**Figura 4.7** - Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 2:1, concentração de KOH igual a 0,03% e temperatura a 30°C.



**Figura 4.8** - Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 2:1, concentração de KOH igual a 0,2% e temperatura a 30°C.



**Figura 4.9** - Estudo comparativo da produção de ácidos graxos para razão molar etanol:óleo igual a 3:1, concentração de KOH igual a 0,3% e temperatura a 30°C.

Observa-se na Figura 4.7 que as reações apresentaram conversões baixas, tanto a assistida por ultrassom quanto por condensador de refluxo. Isso se deve a baixa concentração de KOH presente no meio reacional. Mesmo assim, a reação assistida por ultrassom obteve resultados superiores, chegando a 5% a mais de conversão quando comparada a reação do método tradicional (condensador de refluxo).

Na Figura 4.8 essa diferença de conversões chega a ser de até 39,2%, apenas nos cinco primeiros minutos de reação para a reação assistida por ultrassom. Assim, o efeito catalítico promovido pelo ultrassom na produção de ácidos graxos fica bem visível, já que as condições reacionais utilizadas para a realização desse experimento são as condições centrais do planejamento experimental, visto que a influência dos fatores fica equilibrada.

Analisando a Figura 4.9 pode-se observar que, apenas nos 15 primeiros minutos de reação, há uma diferença significativa entre as duas reações, chegando a uma diferença de até 23% no primeiro minuto de reação, o que se deve ao benefício da atuação das cavitações geradas pelo ultrassom. Depois dos 15 primeiros minutos de reação essa diferença cai devido ao excesso de reagente, ocasionando um rápido deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos.

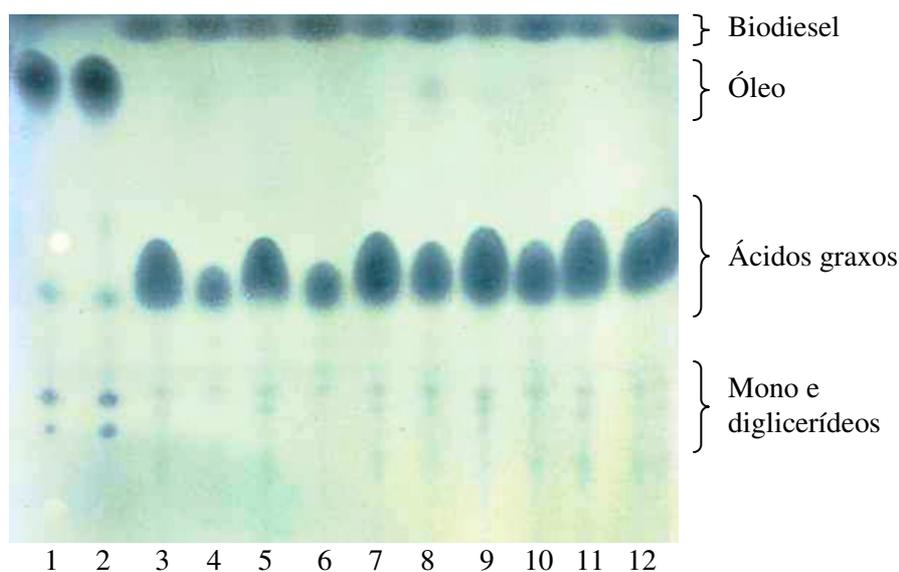
Parvathy e Srinivas (2008) explicam que maiores conversões são alcançadas para reações assistidas por ultrassom, uma vez que a geração de cavitações facilita a mistura reacional, proporcionando uma alta área interfacial e melhorando, assim, a transferência de massa entre os reagentes.

Davidson (1990) também observou o efeito catalítico promovido pelo ultrassom em seus estudos de reações de saponificação. Em seus experimentos, uma reação submetida apenas ao refluxo precisou de 90 minutos para obter 15% de conversão, enquanto que a reação submetida ao ultrassom em apenas 10 minutos já obteve esse percentual de rendimento e em 60 minutos seu rendimento já próximo a 100%. Tais resultados são apresentados na Tabela 4.7

**Tabela 4.7** - Comparação de rendimento e de velocidade de reação de saponificação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultrassom.

Tempo de reação (min.)	Condição	Conversão (%)
90	Refluxo	15
10	Ultrassom	15
60	Ultrassom	94

A Figura 4.10 apresenta a cromatografia de camada delgada da conversão do óleo de fritura de palma em ácidos graxos (condições reacionais: razão molar 2:1, concentração de KOH 0,2% e temperatura ambiente) na qual se observa notoriamente uma maior conversão em ácidos quando se fez o uso do ultrassom (colunas A3, A5, A7, A9 e A11).



**Figura 4.10** - Cromatografia de camada delgada para uma melhor visualização dos estudos comparativos da produção de ácidos graxos.

Através da análise da cromatografia de camada delgada, fica visível a conversão do óleo em ácidos graxos. Vale ressaltar que, no processo de cocção do óleo, já ocorre à formação de ácidos e que, na conversão do óleo em ácidos graxos, uma parte do óleo já é convertida em biodiesel devido ao álcool etílico e ao hidróxido de potássio presentes

na solução alcoólica da etapa de saponificação, como pode ser observado na parte superior das colunas A3 até A12. Na Tabela 4.8 estão as descrições das amostras analisadas na placa.

**Tabela 4.8** - Descrição das amostras da placa de cromatografia de camada delgada.

Amostras	Substância	Método	Tempo (min.)
1	Óleo de fritura - D 9:1	Não se aplica	-
2	Óleo de fritura - D 27:1	Não se aplica	-
3	Ácido graxo - D 9:1	Ultrassom	5
4	Ácido graxo - D 9:1	Refluxo	5
5	Ácido graxo - D 9:1	Ultrassom	15
6	Ácido graxo - D 9:1	Refluxo	15
7	Ácido graxo - D 9:1	Ultrassom	30
8	Ácido graxo - D 9:1	Refluxo	30
9	Ácido graxo - D 9:1	Ultrassom	45
10	Ácido graxo - D 9:1	Refluxo	45
11	Ácido graxo - D 9:1	Ultrassom	60
12	Ácido graxo - D 9:1	Refluxo	60

D 9:1 = Diluição 9 $\mu$ L de hexano e 1 $\mu$ L de amostra; D 27:1 = Diluição 27 $\mu$ L de hexano e 1 $\mu$ L de amostra.

## 4.4. Reações de esterificação

### 4.4.1. A partir dos ácidos graxos de fritura de palma

Para as reações de esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom um planejamento fatorial  $2^2$  foi gerado (software STATISTICA, versão 7.0). Nesses experimentos as reações também foram realizadas a temperatura ambiente (30°C). A Tabela 4.9 apresenta os resultados.

**Tabela 4.9** - Resultados do planejamento  $2^2$  para conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel.

E	RM	C	Conversão (%)					
			5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
1	4:1	0,8	9,8	16,2	21,7	31,6	41	48,7
2	4:1	3,2	41,2	45,1	52,3	60,1	64,7	67,3
3	8:1	0,8	23,9	32,6	39	50,5	66,5	70,6
4	8:1	3,2	65,6	72,9	79,1	89,9	93	98,2
5	3,2:1	2	25,2	30,6	36,5	46,6	50,6	55
6	8,8:1	2	32,8	47,5	55,6	68,8	77,8	85,3
7	6:1	0,3	4,7	10,3	16,2	24,2	33,5	41,7
8	6:1	3,7	57,1	64,3	67,8	77,1	82,8	85,1
9(C)	6:1	2	29,1	39,8	55,9	67,5	75,4	78,4
10(C)	6:1	2	28,2	37,2	56,1	66,9	75,6	79

E - experimental, RM - razão molar metanol:ácido, C - concentração de catalisador (% m/m).

Nas reações de esterificação dos ácidos graxos do óleo de fritura, a maior conversão calculada foi para a razão molar metanol:óleo igual a 8:1 e para a concentração de catalisador igual 3,2%, obtendo-se 98,2% de conversão.

A Tabela 4.10 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. Esses valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta (conversão reacional) a um nível de 90% de significância.

**Tabela 4.10** - Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores da conversão ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.

Variável independente	Efeito	Erro Padrão	<i>p</i>
Média*	78,662	3,157	0,000015
RM*	24,046	3,173	0,001625
RM <sup>2</sup>	- 6,371	4,241	0,207448
C*	26,874	3,154	0,001041
C <sup>2</sup> *	-13,601	4,156	0,035224
RM x C	4,5000	4,464	0,370480

\*Efeitos significativos a 90%; RM - razão molar metanol:ácido; C - concentração de KOH.

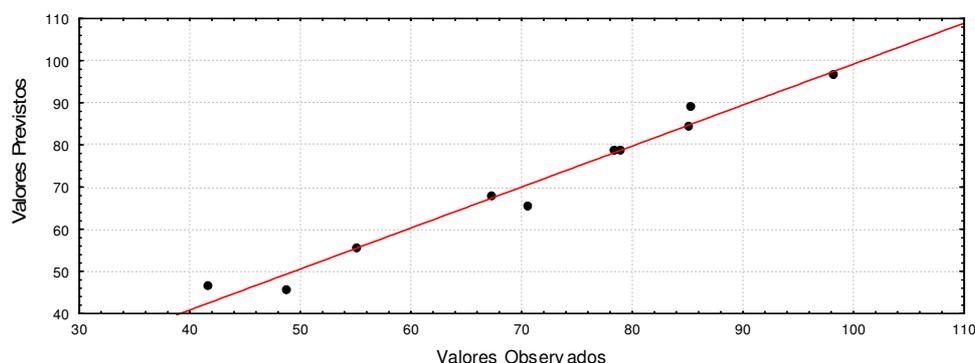
A análise do valor de  $p$  mostrou que para uma significância de 90% as variáveis razão molar metanol:ácido (linear) e quantidade de catalisador (linear e quadrático) são as variáveis estatisticamente interferentes no processo de esterificação dos ácidos graxos a partir do óleo de fritura de palma.

Podem ser claramente observados que o principal efeito que apresentou maior influência positiva na esterificação dos ácidos graxos foi a concentração de catalisador (C), seguida da razão molar metanol:ácido graxo (RM). Isso se deve ao aumento da quantidade de catalisador, que aumenta a quantidade de sítios ativos, proporcionando maiores conversões. E o aumento da razão molar provoca o deslocamento do equilíbrio em direção à formação dos produtos.

O modelo de regressão, obtido através dos valores dos coeficientes de regressão calculados para a conversão obtida na reação de esterificação dos ácidos graxos de fritura em 60 minutos, forneceu a equação 4.3.

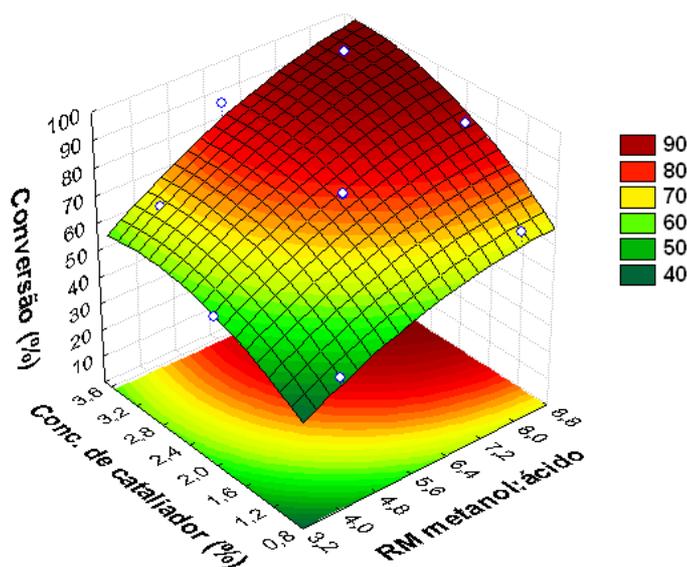
$$\eta = -15,402 + 13,706*RM + 23,770*C - 4,525*C^2 \quad (4.3)$$

A adequação desse modelo pode ser observada pela proximidade dos pontos à reta, como mostrado na Figura 4.11, bem como pelo valor do coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9725$ .



**Figura 4.11** - Gráfico dos valores observados e previstos da conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.

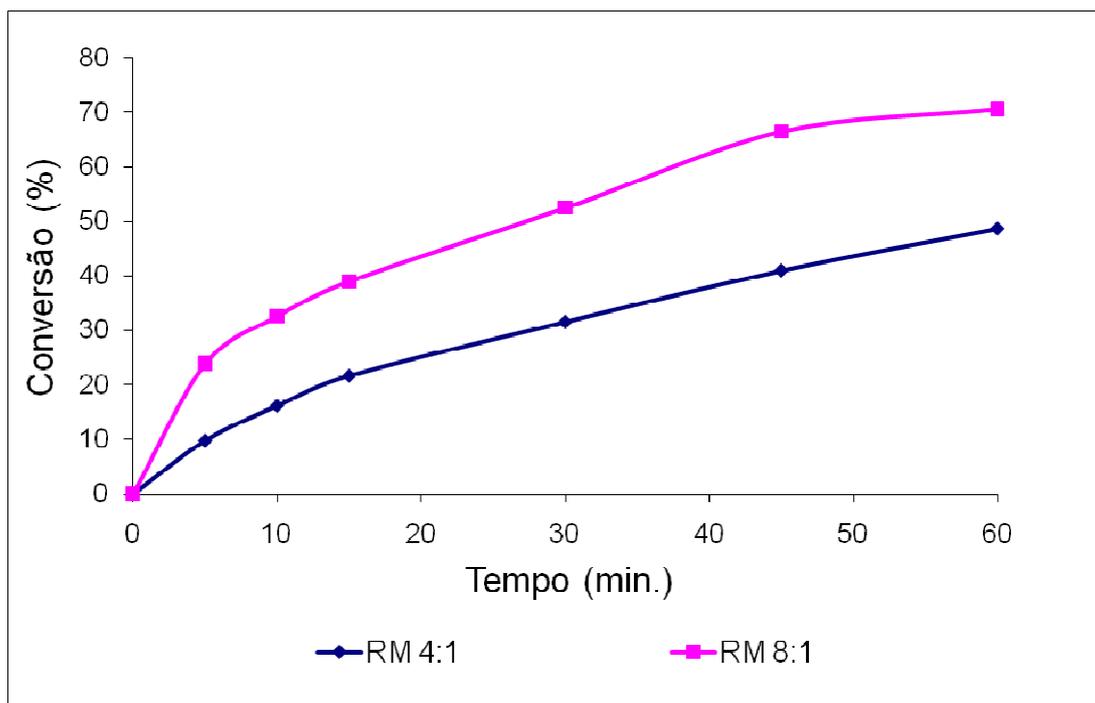
Através da análise da superfície de resposta (Figura 4.12), pode-se verificar que os maiores valores de conversão são obtidos com o acréscimo simultâneo da razão molar metanol:óleo e da concentração de catalisador. Porém, para valores de concentração de catalisador extrapolados (maiores que 4%) é possível identificar uma ligeira tendência de inversão, passando a influenciar negativamente nos valores de conversão.



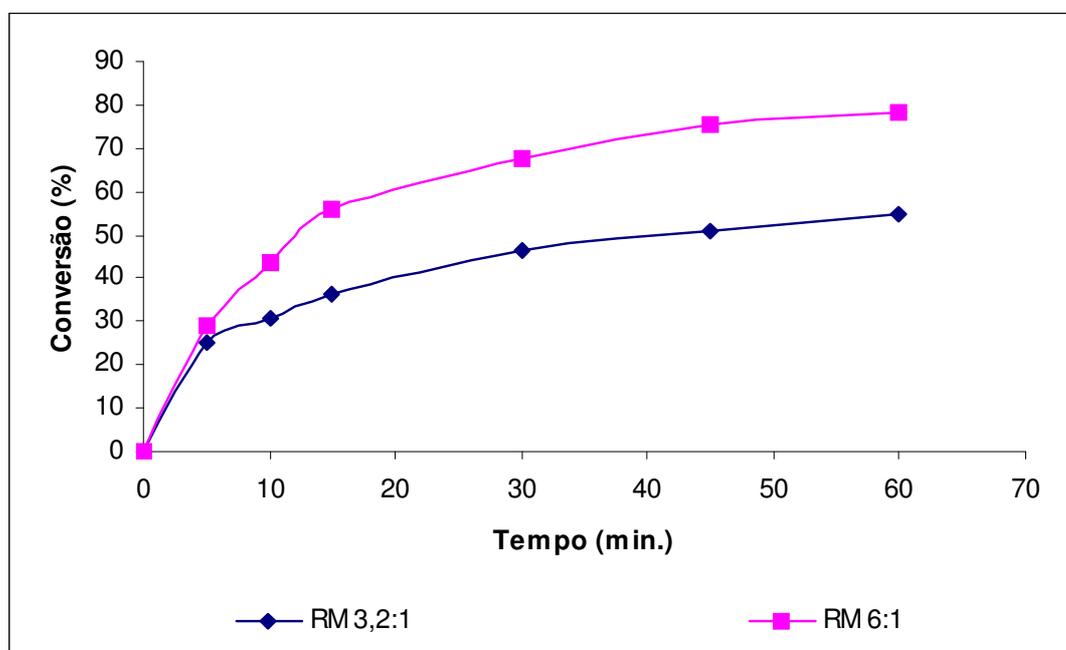
**Figura 4.12** - Superfície de resposta para a conversão dos ácidos graxos obtidos do óleo de fritura de palma em biodiesel em um tempo de 60 minutos.

Através do decaimento do índice de acidez, foi calculada a conversão e, a partir desta, foram construídas as curvas cinéticas. Através das Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 avaliou-se o efeito da razão molar álcool/ácido.

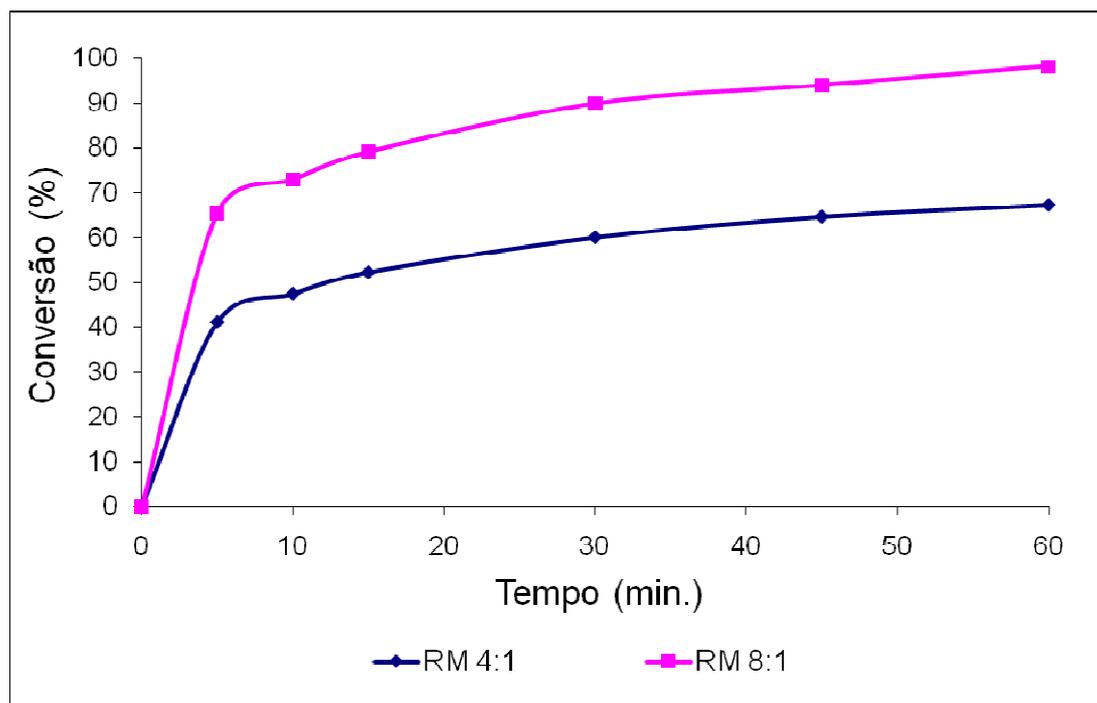
Através das curvas cinéticas, observa-se que, para uma mesma concentração de catalisador, quanto maior a razão molar metanol:ácido maior será a conversão. Nessas três figuras o dobro da razão molar proporciona conversões superiores, entre 20-30%, no resultado final da reação de esterificação. Esse fato se deve ao deslocamento do equilíbrio conforme o Princípio de Le Chatelier.



**Figura 4.13** - Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 0,8% de catalisador.

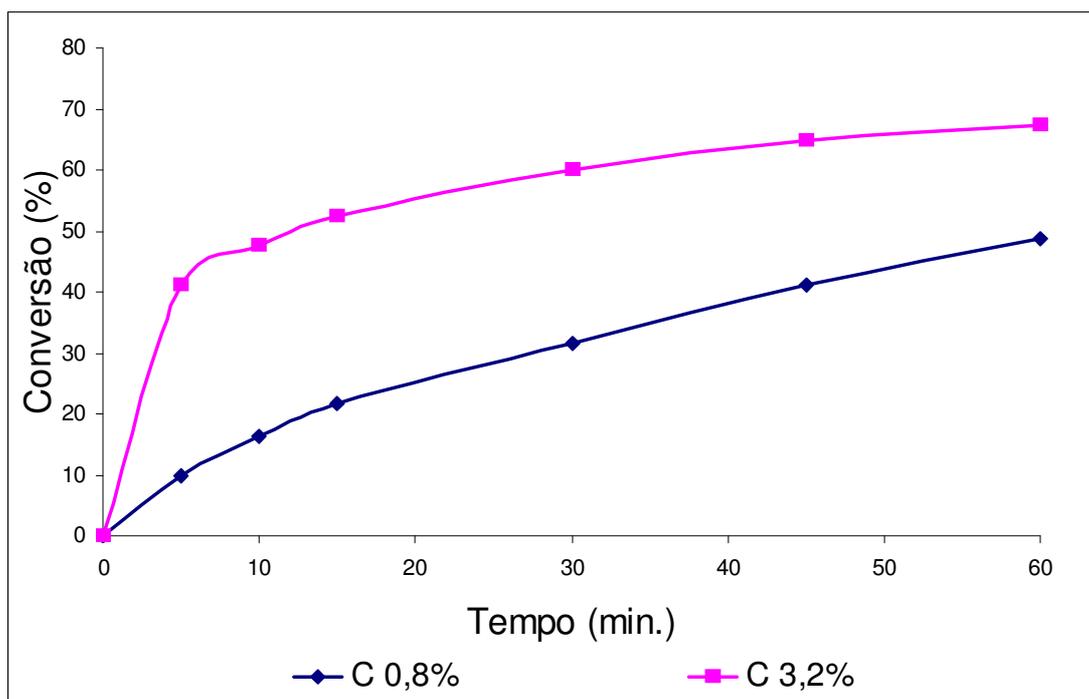


**Figura 4.14** - Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos fritura assistida por ultrassom com 2% de catalisador.

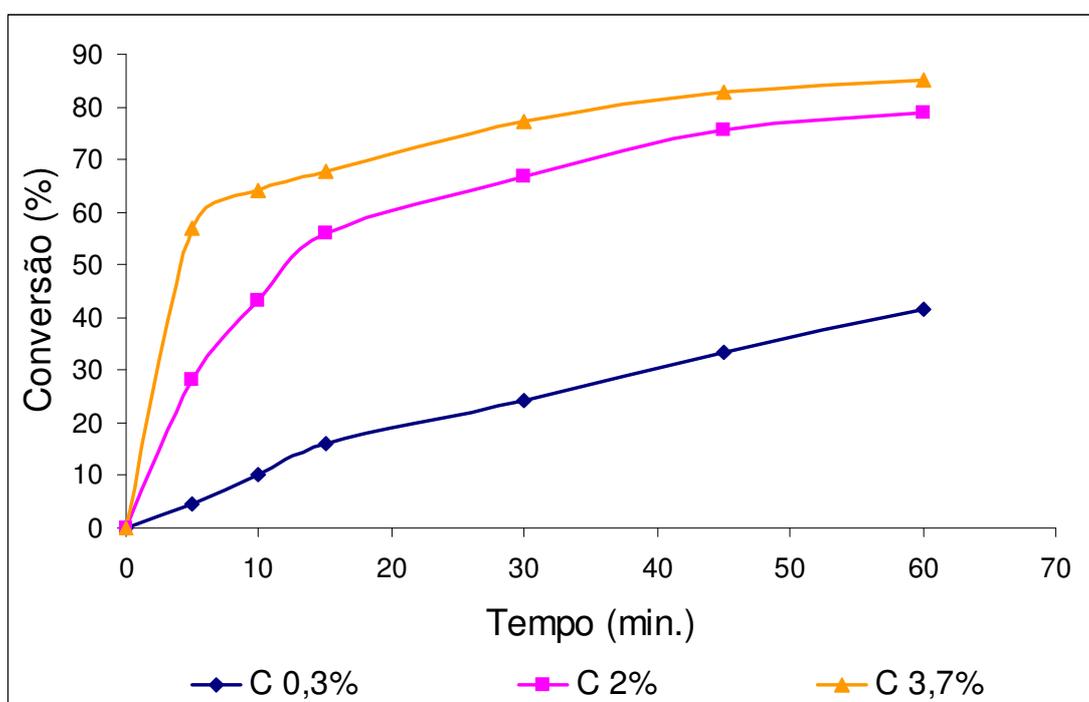


**Figura 4.15** - Efeito da razão molar na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 3,2% de catalisador.

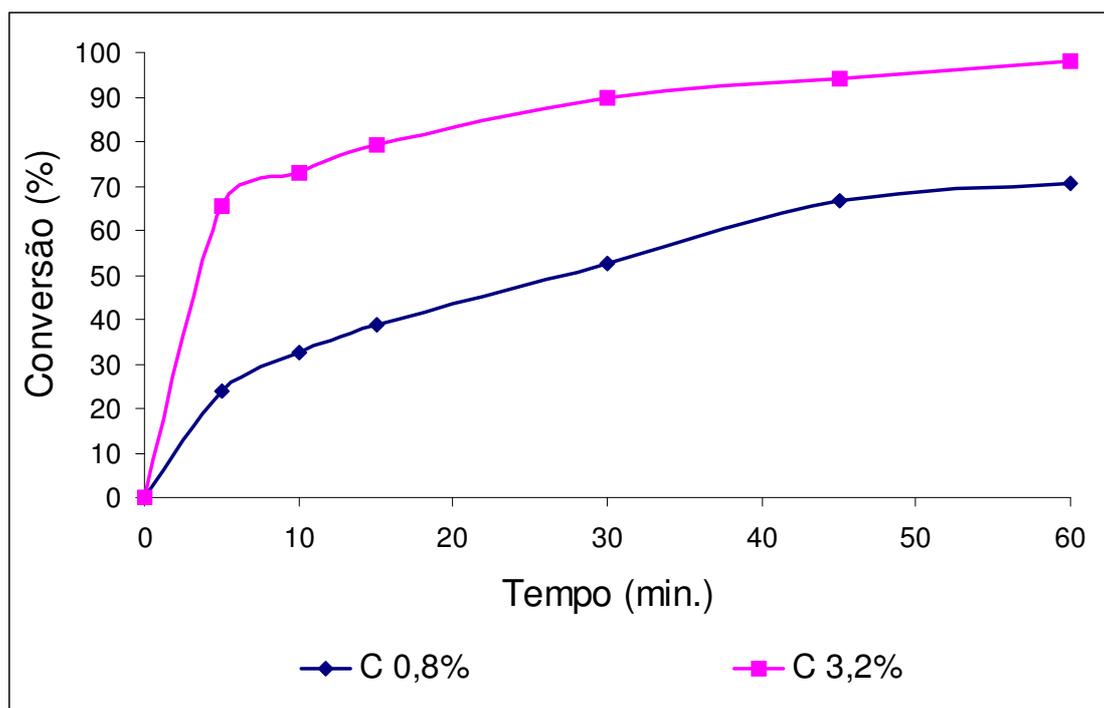
A concentração de catalisador foi, estatisticamente, a variável de maior influência na conversão reacional, sendo 3,2% a quantidade de catalisador que proporcionou maiores conversões dos ácidos graxos de fritura em biodiesel. Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 avaliou-se os efeitos da quantidade de catalisador. Nelas, pode-se observar que, conforme se aumenta a quantidade de catalisador, maior é a conversão. Nas Figuras 4.16 e 4.18 um aumento de duas vezes na concentração de catalisador proporcionou um aumento de 18,6 e 27,6%, respectivamente, na conversão final. Na Figura 4.17, observa-se que com um aumento de 3,4% na concentração de catalisador, em apenas 5 minutos de reação a conversão passa de 4,7% para 57,1%.



**Figura 4.16** - Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 4:1 de razão molar.



**Figura 4.17** - Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 6:1 de razão molar.



**Figura 4.18** - Efeito da concentração de catalisador na esterificação dos ácidos graxos de fritura assistida por ultrassom com 8:1 de razão molar.

#### 4.4.2. A partir dos ácidos graxos do óleo de peixe

A esterificação de ácidos graxos de óleo de peixe foi estudada anteriormente por Santos (2009) e apresentada em sua Dissertação de Mestrado, com o título: *Produção de biodiesel assistida por ultrassom*. A Tabela 4.11 apresenta os resultados.

**Tabela 4.11** - Resultados do planejamento de compósito central para as reações de esterificação dos ácidos de peixe.

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

E – experimento; RM - razão molar metanol:ácido, C - quantidade de catalisador (% m/m) e T - temperatura (°C).

A partir da comparação dos dados apresentados na Tabela 4.11 com os dados da Tabela 4.9, para o tempo de 60 minutos, observa-se que as conversões da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe foram maiores do que as conversões da esterificação dos ácidos graxos do óleo de fritura para condições reacionais semelhantes. Tal diferença já era esperada, pois, segundo Christoff (2006), o óleo de fritura apresenta composição química alterada devido ao processo de cocção e a ANVISA (2009) relata que o óleo de fritura apresenta degradações em sua estrutura, especialmente quando esse é utilizado por um longo período, gerando compostos responsáveis por odor e sabor desagradáveis. Sendo assim, a presença de tais materiais degradados tende a diminuir a proporção de triglicerídeos no óleo, desfavorecendo a conversão desses em ácidos graxos e conseqüentemente, em biodiesel.

Santos (2009) estudou a influência dos efeitos para cada variável independente e suas interações. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12. Os valores mostrados a seguir se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta conversão reacional, a um nível de 95% de significância.

**Tabela 4.12** - Análises da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão do ácido graxo de peixe em biodiesel (t = 60 minutos).

Variável independente	Efeitos	Erro Padrão	<i>p</i>
Média*	84,5985	1,621	0,000000
RM*	26,5817	1,453	0,000002
RM <sup>2</sup> *	-10,4153	1,609	0,000646
C*	18,4864	1,482	0,000016
C <sup>2</sup> *	-7,1643	1,719	0,005901
T	3,8720	1,695	0,062385
T <sup>2</sup>	2,8311	2,780	0,347868
RM x C*	-5,7755	1,895	0,022563
RM x T	-2,0714	1,895	0,316211
C x T	-1,7831	1,895	0,382973

\* Efeitos significativos a 95 %; RM - razão molar metanol:ácido; C - catalisador (%) e T - temperatura (°C).

A análise mostrou efeito positivo da razão molar, o que era esperado devido à maior concentração de álcool acelerar a reação e deslocar a reação de equilíbrio em direção aos produtos. O efeito negativo do termo quadrático da razão molar indica que o efeito dessa variável é maior para pequenos valores de razão molar metanol:ácido graxo do que para grandes 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*). As variáveis com significância de 95% foram razão molar (linear e quadrática), quantidade de catalisador (linear e quadrática) e os efeitos cruzados da razão molar e quantidade de catalisador (Santos, 2009).

Santos (2009) também estudou o efeito do aumento da razão molar, da concentração catalisador e da temperatura. Ele observou que o efeito da razão molar foi extremamente positivo, verificando que o aumento da razão molar metanol:ácido de 3:1 para 9:1 aumenta 29% a conversão. A razão molar de 9:1 favoreceu conversões de até 98,4%.

Para a concentração de catalisador, segunda variável que apresentou maior influência na conversão reacional da esterificação dos ácidos graxos do óleo de peixe, ele afirmou que o fato de o catalisador não ter influenciado na reação tanto quanto a razão molar metanol:ácido pode ter sido causado pelas cavitações geradas pelo

ultrassom, fornecendo energia que catalisam a reação, minimizando a influência do catalisador utilizado.

A partir dos resultados apresentados no decorrer deste capítulo, pode-se concluir que o tempo total de reação para a obtenção do biodiesel, com conversões superiores a 96%, a partir de óleo de fritura é, aproximadamente, 80 minutos, sendo 15 minutos para a reação de saponificação, 5 minutos para a reação de hidrólise e 60 minutos para a reação de esterificação. As condições reacionais que favorecem a realização dessas reações são, 0,3% de concentração de KOH e 3:1 de razão molar etanol:óleo para a reação de saponificação e 3,2% de concentração de catalisador e 8:1 de razão molar metanol:ácido para a reação de esterificação.

Utilizando óleo de peixe para a obtenção de biodiesel (conversões superiores a 96%) foi constatada a necessidade de um maior tempo reacional devido a alta viscosidade desse óleo. O tempo de reação total é de aproximadamente 140 minutos, sendo 45 minutos para a reação de saponificação, 5 minutos para a reação de hidrólise e 90 minutos para a reação de esterificação. As condições reacionais que favorecem a realização dessas reações são, 0,3% de concentração de KOH e 3:1 de razão molar etanol:óleo para a reação de saponificação e 2% de concentração de catalisador e 9:1 de razão molar metanol:ácido para a reação de esterificação.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o ultrassom acelera as reações químicas, em especial a produção de ácidos graxos. Com o auxílio do ultrassom foi possível a obtenção de ácidos graxos diminuindo-se o tempo reacional para a saponificação dos óleos utilizados (etapa que precede a hidrólise) quando comparado com o método convencional.

Os óleos residuais utilizados, óleo de fritura de palma e óleo de peixe, demonstraram ser uma excelente matéria prima na produção dos ácidos graxos, não somente pelo seu baixo custo, mas por constituir uma excelente opção para a produção de biodiesel por reação de esterificação.

Os modelos empíricos gerados a partir das análises dos planejamentos experimentais para a produção dos ácidos graxos assistida por ultrassom constataram que as variáveis mais significativas para a conversão da matéria prima em ácidos graxos são concentração de KOH e razão molar etanol:óleo. Para o óleo de fritura, uma conversão de 97,3% foi obtida, isto para uma concentração de KOH (principal variável significativa) de 0,3% e razão molar etanol:óleo 3:1 a 60°C. Vale ressaltar que, para uma significância de 90%, a temperatura não foi uma variável significativa devido às cavitações geradas pelo ultrassom, que fornecem uma grande quantidade de energia pontual para a reação, não havendo a grande influência da temperatura do meio. Para o óleo de peixe, uma conversão de 78,5% foi obtida, isto para uma concentração de KOH (principal variável significativa) de 0,3% e razão molar etanol:óleo 3:1. As conversões um pouco menores do óleo de peixe, quando comparada com as do óleo de fritura, estão relacionada com sua alta viscosidade, dificultando a cavitação gerada pelo ultrassom, que melhorar a miscibilidade entre os reagentes.

As reações assistidas por ultrassom, quando comparadas com as reações submetidas ao refluxo, apresentaram altas conversões em intervalos de tempo pequenos. Enquanto se obtinha 50% de conversão de ácidos utilizando-se o refluxo, esse valor já

fora ultrapassado em apenas cinco minutos de reação em banho ultrassônico, confirmando, assim, o efeito catalítico promovido pelo ultrassom.

A cromatografia de camada delgada (TLC) mostrou ser um ótimo método para a confirmação da conversão do óleo em ácidos graxos para os dois métodos de reações utilizadas, uma vez que é de fácil visualização a marcação de cada substância presente na placa.

A produção de biodiesel por esterificação dos ácidos graxos de fritura apresentou elevadas conversões, superiores a 96% (especificação exigida pela ANP), com uso de ácido sulfúrico como catalisador, num tempo de reação de 60 minutos, para razão molar metanol/ácido graxo 8:1 e concentração de catalisador igual a 3,2%. A partir do planejamento experimental, observou-se que a concentração de catalisador é a variável que mais influência na reação e, através dos experimentos, as curvas cinéticas foram construídas.

A produção de ácidos graxos assistido por ultrassom superou as expectativas. Materiais de elevada acidez foram obtidos em um intervalo de tempo pequeno. Essa metodologia tende a ser uma alternativa promissora para a substituição do método convencional (aquecimento e refluxo) de produção de ácidos graxos, uma vez que favorece elevadas conversões, menor tempo de reacional, menor gasto de energia, uso de matérias primas residuais e facilidade em separar os ácidos graxos do glicerol. Essas vantagens também são observadas nas reações de esterificação assistidas por ultrassom.

## 5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Visando complementar o estudo realizado neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Propor um modelo cinético para a reação de produção de ácidos graxos.
- Estudar a influência da potência do ultrassom nas reações de saponificação e esterificação.
- Estudar a produção de ácidos graxos utilizando um ultrassom tipo sonda e compará-lo com o tipo banho ultrassônico.
- Estudar outros óleos residuais e/ou gorduras animais.
- Estudar a recuperação e a purificação da glicerina formada na etapa da produção dos ácidos graxos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br> - acessado em: agosto de 2009 e janeiro de 2010.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br> - acessado em: abril de 2009.

ARAUJO, J. Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbico para produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ. 2007.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Influência do ultra-som na química. Química Nova, v. 15, n. 4, p. 302-316, 1992.

BARCZA, M. V. Processos unitários orgânicos: Esterificação. Disponível em [www.dequi.fael.br/~barcza/Esterificacao.pdf](http://www.dequi.fael.br/~barcza/Esterificacao.pdf) - acessado em: março de 2009.

BISCEGLI, C. I. Conceitos da física do ultra-som, Documentos 08 - EMBRAPA - São Carlos - SP, 2003.

BLANCO, E.; RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M.; ROSA-FOX, N.; ESQUIVIAS, L. Ultrasound-processed silica xerogels behavior during heating. Materials Letters, v. 22, p. 265-270, 1995.

CAMARGOS, R. R. S. Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Minas Gerais - MG. 2005.

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.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*, v. 31, n. 8, p. 563-568, 2007.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - PR. 2006.

CHUNG, K. H.; KIM, J.; LEE, K. Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 155-158, 2009.

DAMYNOVA, B. N., Lipids analysis by TLC. Em: *Encyclopedia of chromatography*, 2004 Update Supplement (J. Cazes Ed.). Marcel Dekker, Nova Iorque, p. 1-3, 2004.

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

DESHMANE, V. G.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 7923-7927, 2009.

FARIA, L. M. Energia, economia e ecologia parte I, *Revista Engenharia*, Ed. 534, 1999. Disponível em [www.brasilengenharia.com.br/artenergia534.htm](http://www.brasilengenharia.com.br/artenergia534.htm) - acessado em: agosto de 2009.

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

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

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

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 using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.15, p. 188-194, 2008.

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

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. *Revista Analytica*, v. 03, p. 34-39, 2003.

LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. *Caderno de Estudo - Câmara dos Deputados - Brasília-DF*. 2004.

LORETO E., LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN Jr, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LOU, W. Y.; ZONG, M. H.; DUAN, Z. Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8752–8758, 2008.

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 - CE. 2008.

LYCZKO, N.; ESPITALIER, F.; LOUISNARD, O.; SCHWARTZENTRUBER, J. Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate. *Chemical Engineering Journal*, v. 86, p. 233–241, 2002.

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. Editora EDART, 1987.

MARTINELLI, L. Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livres. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco - PE, 2008.

MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R., JÚNIOR, M.J. O efeito do ultra-som em reações químicas. Química Nova, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

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

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

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Biodiesel. O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. p. 1-12, 2004. Disponível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br) - acessado em: agosto de 2009.

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

NASCENTES, C. C.; KORN, M.; SOUSA, C. S.; ARRUDA, M. A. Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: a new approach for optimisation conditions. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 12, n. 1, p. 57-63, 2001.

NUTEC - Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará. Disponível em <http://www.ceara.gov.br/noticias/projeto-biopeixe-estuda-producao-de-biodiesel> - acessado em: julho de 2009.

OLIVEIRA, L. B. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de gases do efeito estufa. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro - RJ. 2001.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 2003.

PARK, J. Y., KIM, D. K., LEE, J. S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 101, p. S62-S65, 2010.

PARVATHY, K. S.; SRINIVAS, P. Ultrasound-assisted reaction of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl bromide with potassium salt of curcumin under PTC conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, p. 571–577, 2008.

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

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 31, p. 28-37, 2003.

SANTOS, F. F. P. Produção de biodiesel assistida por ultra-som. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará - CE. 2009.

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.

SEBRAE. Biodiesel, [www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha\\_Sebrae.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf), acessado em: janeiro de 2009.

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, - RS. 2008.

SOLOMONS, T.W.G. & FRYHLE, C. *Química Orgânica*, 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 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.; VINATORU, M.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 14 p. 413–417, 2007.

SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, v. 2, Nova Iorque, 1989.

TANGO, J. S., CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.

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.

WUST, E; Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Regional de Blumenau - PR. 2004.