



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL-
PEI**

MAILENA SILVA DOURADO

**Esterificação Etílica dos Ácidos Graxos Residuais Obtidos da
Purificação do Glicerol Gerado na Produção Industrial de Biodiesel,
Utilizando Ácido Nióbico Como Catalisador**

Orientador:

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Co-orientador:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Salvador - Bahia
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

MAILENA SILVA DOURADO

**Esterificação Etílica dos Ácidos Graxos Residuais Obtidos da
Purificação do Glicerol Gerado na Produção Industrial de Biodiesel,
Utilizando Ácido Nióbico Como Catalisador**

*Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Industrial da Universidade Federal da
Bahia como requisito para a obtenção
de título de Mestre em Engenharia
Industrial.*

Orientador:

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Co-orientador:

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Salvador - Bahia

2015

D739 Dourado, Mailena Silva .

Esterificação etílica dos ácidos graxos residuais obtidos da purificação do glicerol gerado na produção industrial de biodiesel, utilizando ácido níobico como catalisador / Mailena Silva Dourado. – Salvador, 2015 .

70f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

Co-orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Biodiesel..2. Catálise Heterogênea. 3. Ácidos graxos. I. Sales, Emerson Andrade. II.. Aranda, Donato Alexandre Gomes. IIL. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 620.1

**Esterificação Eólica dos Ácidos Graxos Residuais Obtidos da
Purificação do Glicerol Gerado na Produção Industrial de Biodiesel,
Utilizando Ácido Nióbico Como Catalisador**

MAILENA SILVA DOURADO

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Emerson Andrade Sales Emerson Andrade Sales
Doutor em Ciências / Engenharia Química, Brasil, 1996;

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda Donato Aranda
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 1995;

Prof. Leonardo Sena Gomes Teixeira Leonardo Sena Gomes Teixeira
Doutor em Química, Brasil, 2000;

Prof. Robson de Souza Monteiro Robson S. Monteiro
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 1997;

Salvador, BA - BRASIL
Agosto/2015

**Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a
representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela saúde e a força que me fez seguir firme nessa caminhada. Por me ensinar, que ele sempre sabe o momento certo de interceder em nossas vidas e por sempre me abençoar, dando mais uma oportunidade de permitir esta conquista na minha vida e por fazer tudo possível de acordo a sua vontade.

Agradeço ao meu esposo, pelo amor, companheirismo e apoio nesta trajetória, que me incentivou do início ao fim.

À minha família, que compreende minha ausência e está sempre dando apoio nas minhas decisões.

Aos meus orientadores, prof. Emerson Andrade Sales e prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, pela oportunidade, confiança e por auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pelos ensinamentos e pela contribuição ao aprendizado.

Aos colegas do Laboratório LABEC, em especial à Sônia e Luiza, por todo apoio e ajuda na parte de pesquisa desse trabalho.

À equipe da secretaria no PEI, em especial à secretária Tatiane dos Reis, por toda atenção e carinho.

À equipe do Teclim – Rede de Tecnologias Limpas da Bahia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Craqueamento termo-catalítico de triacilglicerídeos. Fonte: SANTOS com adaptações, 2007.	22
Figura 2	Representação genérica da reação de craqueamento térmico. Fonte: SANTOS, 2007	22
Figura 3	Representação da reação de transesterificação. Fonte: COSTENARO, 2009	23
Figura 4	Representação das etapas intermediárias da reação de transesterificação de óleos ou gorduras. Fonte: MARCHETTI e ERRAZU, 2008	25
Figura 5	Reação de hidrólise de um triglicerídeo. Fonte OPPE, 2008	26
Figura 6	Reação de esterificação. Fonte: LEÃO, 2009	29
Figura 7	Quatro etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel via catalise básica com NaOH. Fonte: LEÃO, 2009	31
Figura 8	Mecanismo da transesterificação via catalise básica. Fonte: DOMINGOS, 2010	33
Figura 9	Resumo esquemático do processo industrial de produção de biodiesel. Fonte: KNOTHE <i>et al.</i> , 2005.	34
Figura 10	Reação de Esterificação via catálise ácida homogênea. Fonte: LEÃO 2009.	34
Figura 11	Mecanismo de Esterificação via catalise ácida. Fonte: KNOTHE <i>et al.</i> , 2005.	35
Figura 12	Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sitio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo. Fonte: CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011.	38
Figura 13	Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais. Fonte: CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011	39
Figura 14	Metodologia das Atividades Realizadas	44
Figura 15	Fluxograma do processo industrial de produção de biodiesel.	46
Figura 16	Distribuição das Patentes sobre Esterificação dos ácidos graxos no Mundo.	49

Figura 17	Distribuição Percentual das Patentes de Esterificação dos ácidos graxos Registradas por Ano.	50
Figura 18	Distribuição Percentual das Patentes de Esterificação dos ácidos graxos Registradas por Décadas.	50
Figura 19	Distribuição Percentual das Patentes de Esterificação dos ácidos graxos Registradas por Empresas	51
Figura 20	Gráfico da conversão em ésteres a 150°C e 200°C	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição da matriz energética brasileira e mundial. Fonte: IEA (mundo) e MME (Brasil)	15
Tabela 2	Exemplos de catalisadores heterogêneos para esterificação/transesterificação	37
Tabela 3	Planejamento experimental aleatório dos ensaios de esterificação.	47
Tabela 4	Caracterização dos ácidos graxos. Ensaio realizado no Laboratório do Instituto de Química/UFRJ - Método EN 14103.	52
Tabela 5	Conversão em ésteres de acordo com o planejamento experimental.	53
Tabela 6	Percentual da redução de acidez dos ensaios realizados após a reação de esterificação de acordo com o planejamento experimental.	54
Tabela 7	Análise do biodiesel final obtido a partir do <i>blend</i> de 10% dos ésteres de ácidos graxos.	55
Tabela 8	Certificação do biodiesel final obtido a partir do <i>blend</i> de 5% dos ésteres de ácidos graxos.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DNPM Departamento Nacional de Produção Mineral

EPO European Patent Office

IPC International Patent Classification

MME Ministério de Minas e Energia

IEA International Energy Agency

RESUMO

DOURADO, M.S., ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DOS ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS OBTIDOS DA PURIFICAÇÃO DA GLICERINA GERADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, UTILIZANDO ÁCIDO NIÓBICO COMO CATALISADOR.

No atual cenário industrial da produção de biodiesel, ainda são observados diversos pontos que requerem melhorias, principalmente no reaproveitamento dos resíduos gerados nas etapas de conversão química. O esforço de transformar ácidos graxos residuais em biodiesel é justificado pela instabilidade no mercado de oleaginosas e a busca de novas alternativas como matéria-prima, permitindo a geração de ésteres a um custo mais baixo quando comparado a outros insumos utilizados, além de aumentar a eficiência ambiental do processo. Este trabalho propõe a utilização de ácidos graxos residuais, coproduto gerado na purificação da glicerina, como matéria-prima na produção de biodiesel, utilizando a catálise heterogênea e etanol como agente esterificante. O catalisador ácido nióbio mostrou-se eficiente quando previamente calcinado a 200°C por 1h para a remoção de água e outras impurezas. O planejamento experimental foi elaborado a partir das variáveis: quantidade percentual de catalisador, tempo de reação, razão molar álcool/ácidos graxos e temperatura da reação. Foi obtida a conversão de 70% dos ácidos graxos em ésteres quando utilizou-se 20% de catalisador, 6 h de reação, razão molar álcool/ácidos graxos igual a 20 e temperatura reacional de 200°C. A utilização de catalisadores heterogêneos, apesar da necessidade de estudos mais aprofundados quando aplicados industrialmente, mostra-se como importante rota tecnológica para minimização de custos operacionais, tais como nas etapas de separação e purificação final. Outro ponto importante deste trabalho é a substituição de agentes químicos de origem fóssil (metanol) por renováveis (etanol). Os testes realizados mostraram uma possibilidade promissora de reaproveitamento dos resíduos gerados da purificação de glicerina e inserção da produção mais limpa.

Palavras chaves: Ácidos Graxos; Catálise Heterogênea; Ácido Nióbio; Biodiesel.

ABSTRACT

DOURADO M. S., ETHYLIC ESTERIFICATION OF RESIDUAL FATTY ACIDS OBTAINED FROM THE PURIFICATION OF GLYCEROL GENERATED IN BIODIESEL PRODUCTION, USING NIOBIUM ACID AS CATALYST. 2015 71 p. Dissertation (Master in Industrial Engineering) Federal University of Bahia, UFBA. Salvador, Bahia.

In the current industrial scenario of biodiesel production, several points still require improvements, especially in the reuse of waste generated in the chemical conversion steps. The effort to transform residual fatty acids into biodiesel is justified by the instability in the vegetable oil market and the search for new alternatives for feedstock, allowing the generation of esters at a lower cost when compared to other inputs used, besides the increase of the environmental efficiency of the process. This work proposes the use of residual fatty acids, co-product generated in the purification of glycerine, as raw material for biodiesel production using heterogeneous catalysis and ethanol as esterifying agent. The niobic acid catalyst was efficient when previously calcined at 200 ° C for 1 hour to remove water and other impurities. The experimental design was done considering the variables: percentage amount of catalyst, reaction time, molar ratio alcohol / fatty acids and reaction temperature. Conversion 70% of the acids to esters was obtained when the following conditions were used: 20% of catalyst, 6 h of reaction, ethanol/fatty acids molar ratio 20 and reaction temperature of 200 °C. The use of heterogeneous catalysts, despite the need for further study when applied industrially, is an important technological route to decrease operating costs, such as those related to the steps of separation and final purification. Another important aspect of this work is the replacement of chemicals from fossil origin (methanol) by a renewable feedstock (ethanol). The tests showed a promising possibility of reuse of waste generated in the glycerine purification, and the insertion of cleaner production approach.

Keywords: Fatty acids; Heterogeneous catalysis; Biodiesel; niobic acid

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	13
2.0 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	15
2.1 ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO.....	15
2.2 BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO.....	16
2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	20
2.3.1 Craqueamento.....	20
2.3.2 Transesterificação.....	22
2.3.3 Esterificação.....	25
2.4 CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	29
2.5 CATÁLISE HETEROGÊNEA	35
3.0 NIÓBIO.....	40
4.0 OBJETIVOS	41
4.1 OBJETIVO GERAL.....	41
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	41
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
5.1 PROSPECÇÃO DE PATENTES.....	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA.....	43
5.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	44
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL FINAL.....	46
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1 PROSPECÇÃO DE PATENTES.....	47
6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA.....	50
6.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	50
6.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL FINAL.....	53
7.0 CONCLUSÕES.....	56
8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
REFERÊNCIAS.....	59
ANEXO I.....	67
ANEXO II.....	68
ANEXO III.....	69

1.0 INTRODUÇÃO

As fontes renováveis estão amplamente disponíveis, garantindo maior segurança do suprimento de energia e reduzindo a dependência das importações de petróleo de regiões politicamente instáveis. Com o biodiesel, o Brasil inicia um novo ciclo do setor nacional de energia e reforça a promoção do uso de fontes renováveis e a diversificação da matriz energética.

O biodiesel está sendo introduzido com sucesso em muitos países como combustível alternativo. No Brasil é obrigatória a mistura de 7 % de biodiesel ao diesel, desde novembro de 2014. O Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

A glicerina é o coproduto gerado na reação de transesterificação, e é um dos mais antigos produtos químicos, com inúmeras possibilidades de utilização. Atualmente o Brasil está exportando glicerina em maior quantidade comparada com os anos anteriores (ANP, 2015). Desde 1945 foram documentados 1583 usos diferentes, o que resultou no aumento da aplicação de glicerina na indústria química e farmacêutica (HOOGENDOORN *et al.* 2007).

A pureza da glicerina oriunda dos processos convencionais de obtenção de biodiesel é 75-85%, podendo ser atingida até 90-95% de pureza se a reação de transesterificação for otimizada (BOURNAY *et al.* 2005). As impurezas presentes na glicerina bruta podem ser: ácidos graxos, compostos resinosos e nitrogenados, substâncias coloridas, hidrocarbonetos e produtos fermentados, a saber: trimetilenoglicol, ácido láctico, ácido succínico, ácidos graxos oxidados de baixo peso molecular, aldeídos e cetonas (BAILEY; HUI, 1996, MINER, 1953), além do álcool não reagido, geralmente metanol, que segundo Thompson (2006) estaria com concentrações entre 23,4% e 37,5 % em peso.

Os ácidos graxos de baixo peso molecular, gerados na hidrólise da glicerina, podem ser usados como matéria-prima para a produção de biodiesel. A utilização de resíduos graxos de elevada acidez é uma alternativa promissora pela possibilidade de geração de biocombustíveis com baixo custo de produção.

Conforme a Lei 11.097 de 2005, esta aplicação de resíduos foi permitida. Sem dúvida, essa estratégia é uma alternativa complementar a utilização de óleos vegetais neutralizados, como os exigidos nos processos de transesterificação, por não gerar conflitos de interesses com as indústrias alimentícias. O presente trabalho segue esta linha, pois tem como objetivo a esterificação de ácidos graxos residuais contidos na glicerina bruta gerada no processo de produção de biodiesel, transformando assim um resíduo do processo em produto final, biodiesel, a ser adicionado ao produto final da mesma unidade industrial.

2.0 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 ENERGIA NO BRASIL E NO MUNDO

O quadro geral do uso de energia no mundo tem participação total de cerca de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 32% de petróleo, 28% de carvão e 21% de gás natural (Tabela 1). O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética (IGNÁCIO, 2007). O perfil energético do Brasil se explica devido a alguns privilégios da natureza, como bacias hidrográficas contando com vários rios de planalto, fundamental para a produção de eletricidade (14%), e o fato de ser o maior país tropical do mundo, um diferencial positivo para a produção de energia de biomassa (23%).

Tabela 1 - Composição da matriz energética brasileira e mundial.

Fontes	Mundo (%)	Brasil (%)
Petróleo	32,0	37,5
Carvão Mineral	28,0	5,3
Gás Natural	21,0	10,3
Derivados da Cana	~0,0	17,5
Energia Nuclear	6,0	1,4
Energia Hidroelétrica	2,0	14,1
Outras	11,0	13,9

Fonte: IEA (mundo) e MME (Brasil) 2014

Como a humanidade se desenvolveu dependentemente da energia, a maioria dos fatos históricos envolve a disputa ou uma nova forma da utilização da mesma. Um fato marcante foi a Revolução Industrial, que aconteceu em meados do século XVIII na Inglaterra, onde o trabalho exclusivamente de origem humana ou animal foi transformado em maquinários operados por humanos, e estes equipamentos utilizavam o carvão mineral como combustível; também destaca-se o desenvolvimento de tecnologias dependentes de energia para a 1ª e 2ª Guerras Mundiais (IGNÁCIO, 2007).

A perspectiva energética para o futuro não é das mais atraentes. A demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo por ano, de acordo com o cenário base, traçado pelo Instituto Internacional de Economia em 2003 (MUSSA, 2003).

O esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é uma realidade cada vez menos contestada. A *British Petroleum*, em seu estudo “Revisão Estatística de Energia Mundial de 2004”, afirma que as reservas mundiais de petróleo durariam em torno de 41 anos, as de gás natural, 67 anos, e as reservas brasileiras de petróleo, 18 anos (GAZZONI, 2008).

Está cada vez mais claro que é preciso a busca por energias alternativas, mas igualmente importante é a mudança dos hábitos da humanidade em relação ao uso de energia, fatores imprescindíveis para reduzir riscos significativos de danos ao meio ambiente, à saúde pública, evitar pressões insuportáveis sobre sistemas naturais fundamentais, e em especial, gerenciar os riscos substanciais causados pelas mudanças climáticas globais.

Ao estimular o desenvolvimento de alternativas aos combustíveis convencionais de hoje, uma transição para energia sustentável poderia também ajudar a enfrentar as preocupações com a segurança energética. Desta forma o melhoramento nos processos atuais e o reaproveitamento dos resíduos gerados nos processos industriais são de suma importância para a busca de processos mais limpos e ambientalmente corretos.

2.2 BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

Em 1853, muitos anos antes do primeiro motor a diesel se tornar funcional, os cientistas E. Duffy e Patrick já conduziam estudos de transesterificação de óleos vegetais para sua utilização como combustível (PORTAL BIODIESEL LOGIC, 2008). Em 1859, o petróleo foi descoberto na Pennsylvania, tendo sido utilizado na época, principalmente para produção de querosene de iluminação (GAZZONI, 2008). Desde então a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, seguido do carvão e do gás natural. Essas fontes, no entanto, são limitadas e com previsão de esgotamento num futuro próximo (FERRARI, OLIVEIRA, & SCABIO, 2005).

No ano de 1900, Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios, petróleo cru e óleo de amendoim e apresentou o primeiro protótipo deste motor na Exposição Mundial de Paris (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). Ele acreditava que a utilização de combustível proveniente da biomassa era o real futuro para o seu motor e já previa a importância dos óleos vegetais dentre os combustíveis, apesar da insignificância que a eles era atribuída naquela época, conforme registrado em seu discurso realizado em 1912 (ALTIN, 2001). No entanto, a abundância da oferta de petróleo e o seu preço acessível, determinaram que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo fossem os combustíveis preferidos, permitindo que os óleos vegetais fossem destinados para outros usos (PLÁ, 2003). Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente.

Os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial, aliados à tentativa de países europeus desenvolverem alternativas energéticas para as suas colônias tropicais, levaram à busca por soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). Em 1937, G. Chavanne teve a concessão da primeira patente de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), na cidade de Bruxelas na Bélgica. Em 1938, houve o primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais: ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Louvain (RATHMANN, BENEDETTI, PLÁ & PADULA, 2005). Porém, devido às fortes oscilações de preços do petróleo ocorridas nos anos subsequentes, as aplicações com óleos vegetais foram retraídas, tornando a sua utilização restrita somente a aplicações emergenciais, como as de guerra no período de 1939 a 1945 (MA & HANNA, 1999).

A dimensão da importância que o petróleo adquiriu pôde ser observada com a primeira grande crise, que elevou os preços em mais de 300 % entre 1973 e 1974, quando os países do Oriente Médio descobriram o seu poder neste mercado. Eles diminuíram a produção, elevando o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em apenas três meses. As vendas para os EUA e a Europa também foram embargadas nessa época devido ao apoio dado a Israel na Guerra do *Yom Kippur* (Dia do Perdão). Com isso, as cotações chegaram a um valor equivalente a US\$ 40 o barril, contribuindo para o aumento da dívida externa do Brasil (GAZZONI, 2008). Neste

momento, no mundo todo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incentivaram a conservação ou economia de energia e usos de fontes alternativas de energia.

Este período de crise impulsionou o Brasil num processo de desenvolvimento de novas tecnologias com a implantação do PROALCOOL, em 1975, com uma tecnologia totalmente nacional. O programa consistia em transformar energia armazenada por meio de organismos vegetais (processo de fotossíntese) em energia mecânica - forma renovável de se obter energia e, principalmente, um método que agredisse menos o meio ambiente (GAZZONI, 2008).

Como consequência da revolução Islâmica, ocorreu a paralisação da produção iraniana, provocando em 1979, o segundo choque do petróleo elevando o preço médio do barril. Somente após o segundo choque do petróleo, que o Brasil, de forma mais ousada, lançou a Segunda Fase do Proálcool, com financiamentos que cobriam até 80% do investimento fixo para destilarias à base de cana-de-açúcar e até 90 % para destilarias envolvendo outras matérias-primas, como a mandioca, sorgo sacarino, babaçu e outros (GAZZONI, 2008). O Brasil passou a produzir álcool em grande escala, e passou de 16% para 80 % da frota de veículos produzida no país com motores a álcool (PORTAL BIODIESEL BR, 2008).

No Brasil, o desenvolvimento de outros combustíveis alternativos não teve a mesma sorte que o álcool, apesar dos fatores agroclimáticos, econômicos e logísticos positivos. Na época, o governo brasileiro arquivava estudos sobre combustíveis alternativos, enquanto a Comunidade Econômica Europeia investia, com sucesso, na pesquisa de combustíveis alternativos vegetais, entre eles o biodiesel de óleo de canola (colza), a matéria-prima mais utilizada na Europa. Na Malásia e nos Estados Unidos foram realizados experimentos bem-sucedidos com palma e soja, respectivamente (PORTAL BIODIESEL BR, 2008).

Em 1980, a Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia instituiu o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos no Brasil (PROOLEO). Dentre outros objetivos, pretendia substituir o óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30 % em volume, incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais nas diferentes regiões do país e buscar no futuro a total substituição do óleo diesel por combustível oriundo de óleos vegetais. Foi neste ano que o Dr. Expedito Parente depositou a 1ª Patente de Biodiesel no Brasil. Neste período, o Brasil produzia apenas 15 % do petróleo consumido e os

preços internacionais eram os mais elevados de toda a história, resultantes do segundo choque do petróleo.

Com a queda dos preços do petróleo, no mercado internacional, entre 1983 e 1985, a viabilidade econômica ficou ainda mais prejudicada e este programa foi progressivamente esvaziado, embora oficialmente não tenha sido desativado (PORTAL BIODIESEL BR, 2008). Com o petróleo abundante e barato, o cenário econômico foi desfavorável ao uso dos biocombustíveis. Como consequência, vários países, inclusive o Brasil, tiveram diversos projetos de produção e uso de energias alternativas desarticuladas.

Por outro lado, o uso do termo biodiesel cresceu exponencialmente nas publicações e diversas plantas foram inauguradas em muitos países europeus, incluindo França e Alemanha e em outras partes do mundo (PORTAL BIODIESEL LOGIC, 2008). A partir de 1986, o preço do petróleo caiu muito. Os preços baixos deixaram de criar pressão para economizar energia e aumentar a produtividade de combustíveis alternativos, como o álcool no Brasil. Com isso, no Brasil, por várias razões, incluindo o desinteresse das grandes empresas, as atividades de produção experimental de biodiesel vegetal foram paralisadas.

Quanto ao PROALCOOL, ele foi deixado de lado nas políticas governamentais e por pressões internacionais, o programa foi finalmente paralisado (PORTAL BIODIESEL BR, 2008). Em 1988 se deu o início da produção de biodiesel na Áustria e na França, mesmo ano em que se teve o primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura (RATHMANN, *et al.* 2005). O petróleo passou a ter variações de preços em virtude de questões geopolíticas, como a Guerra do Golfo, em 1991, a alta dos preços no mercado internacional, no início de 2000, as guerras do Afeganistão e Iraque, em 2002 e 2003, e atualmente principalmente por causa do aumento da demanda e da escassez de reservas. As bruscas variações dos preços, decorrentes destes fatos, têm afetado a economia internacional a ponto de estimularem novamente as pesquisas sobre fontes alternativas, que assumiram papel crescente na matriz energética mundial com técnicas mais avançadas e preocupadas com a sustentabilidade ambiental, as quais deram origem a várias experiências bem-sucedidas. (GONÇALVES, 2007).

O biodiesel pode ter origem animal ou vegetal. Uma das vantagens do combustível vegetal é a de possuir um ciclo potencialmente fechado do carbono, desde a produção da matéria prima até o consumo (GERHARD *et al.* 2006). Esse fato é

explicado devido ao biodiesel ser obtido através do uso de plantas oleaginosas, das quais se retira o óleo, que é então transformado em biocombustível. Ao ser consumido gera principalmente gás carbônico. Apesar deste ser um gás de efeito estufa, é reutilizado no processo de fotossíntese sendo consumido e assim teoricamente poderia completar o ciclo do carbono. Este fenômeno já não ocorre com a mesma eficiência com o biodiesel de origem animal (CARRARETTO *et al.* 2004).

2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

2.3.1 Craqueamento

Sinteticamente pode-se dizer que é possível, empregando tecnologias já consolidadas, a obtenção de recursos energéticos renováveis agregando valor a matérias primas de valor residual. Estudos referenciam essa possibilidade tais como: Bezergianni *et al.* (2009), Botton *et al.* (2012), Castellaneli (2008), Demirbas (2002). Uma das tecnologias consolidadas e muito utilizada na indústria petroquímica é o craqueamento catalítico, onde através desta é possível, por exemplo, obter rendimentos maior na quantidade de gasolina ou diesel extraídos do petróleo bruto permitindo a obtenção destes produtos em maior escala (BIELANSKY *et al.* 2010).

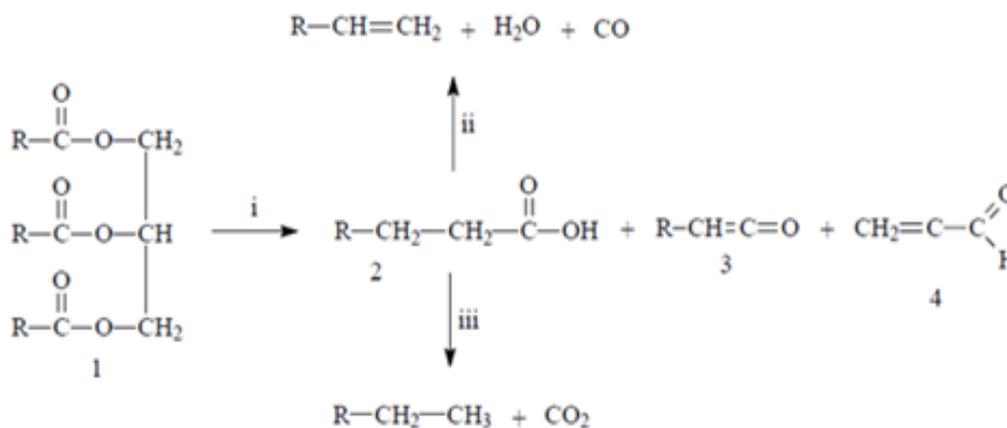
Trabalhos datam que a utilização do craqueamento térmico é investigada há mais de 100 anos – como afirma Christoff (2006) – o que confirma esta como uma tecnologia já consolidada. Por exemplo, na China foram utilizados bio óleos, produto do craqueamento de óleo de tungue em detrimento aos combustíveis fósseis tal como a gasolina e o diesel (SANTOS 2007).

O craqueamento é uma técnica que pode ser usada na produção de biocombustíveis e como afirma Santos (2011), tem grande importância no cenário econômico mundial, gerando cada vez mais esforços com o objetivo de aperfeiçoar o processo. O diferencial desta reação é a possibilidade de obtenção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados similares aos encontrados no petróleo. Como cita Botton (2012), os biocombustíveis produzidos a partir desta reação de termo conversão utilizando matéria prima de valor residual podem substituir grande parte dos produtos provenientes de fontes fósseis, sendo então esta reação promissora no que tange a possibilidade da formação de frações semelhantes ao diesel de petróleo.

Este processo consiste fundamentalmente na quebra das moléculas (*cracking*) do óleo vegetal realizada a altas temperaturas – acima de 400 °C. Pode-se apontar a reação como um processo com capacidade de agregar valor aos resíduos transformando matéria prima de alto peso molecular e baixo valor comercial em produtos com menor peso molecular e com valor comercial elevado. Na reação, como demonstrado nas Figuras 1 e 2, o *cracking* leva à formação da mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos.

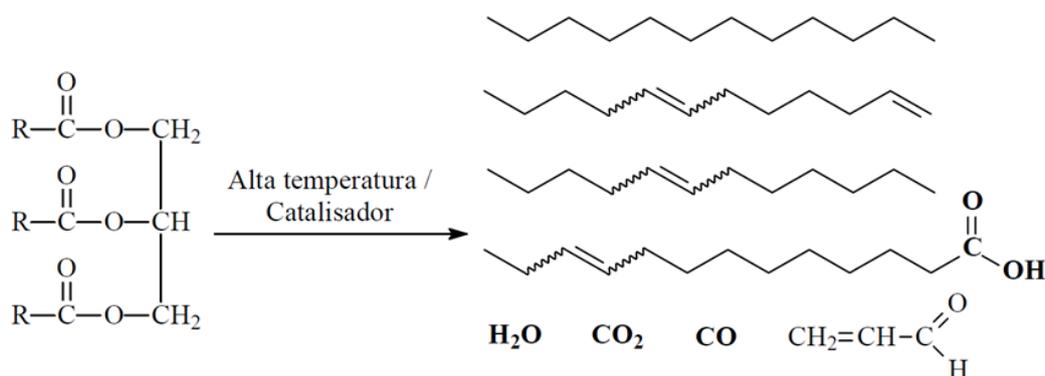
A formação do biocombustível a partir do craqueamento termo catalítico depende de fatores tais como: temperatura, atmosfera, presença de catalisador, e assim possui inúmeras rotas e mecanismos reacionais já relatados em vários trabalhos e estudos referentes ao tema como Christoff (2007), Rodrigues (2007), e Santos (2007). Porém, é largamente aceito na sociedade acadêmica o mecanismo reacional no qual os triacilglicerídeos (1) sofrem uma decomposição térmica formando então ácidos graxos (2), cetenos (3) e acroleína (4) (Figura 1). Os cetenos e a acroleína, após reagirem na presença de catalisadores formam cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, que por sua vez podem se decompor formando outros hidrocarbonetos (Figura 2).

Figura 1 – Craqueamento termo catalítico de triacilglicerídeos.



Fonte: SANTOS com adaptações, 2007.

Figura 2 – Representação genérica da reação de craqueamento térmico.

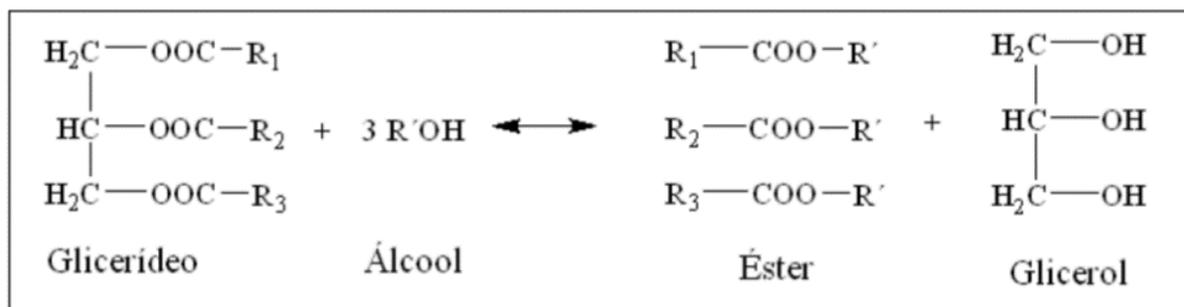


Fonte: SANTOS, 2007.

2.3.2 Transesterificação

O biodiesel é formado por uma reação de transesterificação, a partir de qualquer triglicerídeo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que, por apresentarem propriedades compatíveis com o óleo diesel, denomina-se biodiesel, além do glicerol como subproduto, como mostra a Figura 3 (COSTENARO, 2009).

Figura 3 - Representação da reação de transesterificação.



Fonte: COSTENARO, 2009.

O rendimento da reação de transesterificação depende de fatores como: razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez e umidade da matéria prima, a temperatura, tempo de reação e a agitação do meio reacional (ABREU, 2010). Vale ressaltar que quando obtido em condições não adequadas, o biodiesel pode danificar os motores dos veículos.

A reação de transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos é uma reação relativamente simples e eficiente, que pode ocorrer a pressão atmosférica e temperaturas amenas, mas possui a desvantagem de formar sabões com subprodutos. A saponificação ocorre devido à presença de água ou ácidos graxos livres no meio reacional e é indesejável, pois diminui o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (GRYGLEWICZ, 1999; JULIANA *et al.* 2005; DEMIRBAS, 2008).

A reação de transesterificação demonstrada na Figura 3 é reversível, e para que seu equilíbrio seja deslocado na direção do produto, é necessária a adição de um dos reagentes em excesso. Desse modo adiciona-se o álcool em excesso, sendo que se pode utilizar diversos tipos de álcoois, como etanol, metanol, butanol, propanol e álcool amílico. Dentre estes, segundo estudos realizados, o metanol apresenta melhores resultados em ésteres de ácidos graxos, por ser mais reativo, ter um preço inferior aos demais e por ter maior acidez, quando em presença de catalisador (LIMA, 2012), porém é extremamente tóxico para os seres vivos.

A produção de biodiesel através da transesterificação com metanol e catálise básica é quimicamente favorecida pelas características da molécula de metanol: trata-se de um álcool pequeno e que não sofre por impedimento estérico tornando-se um

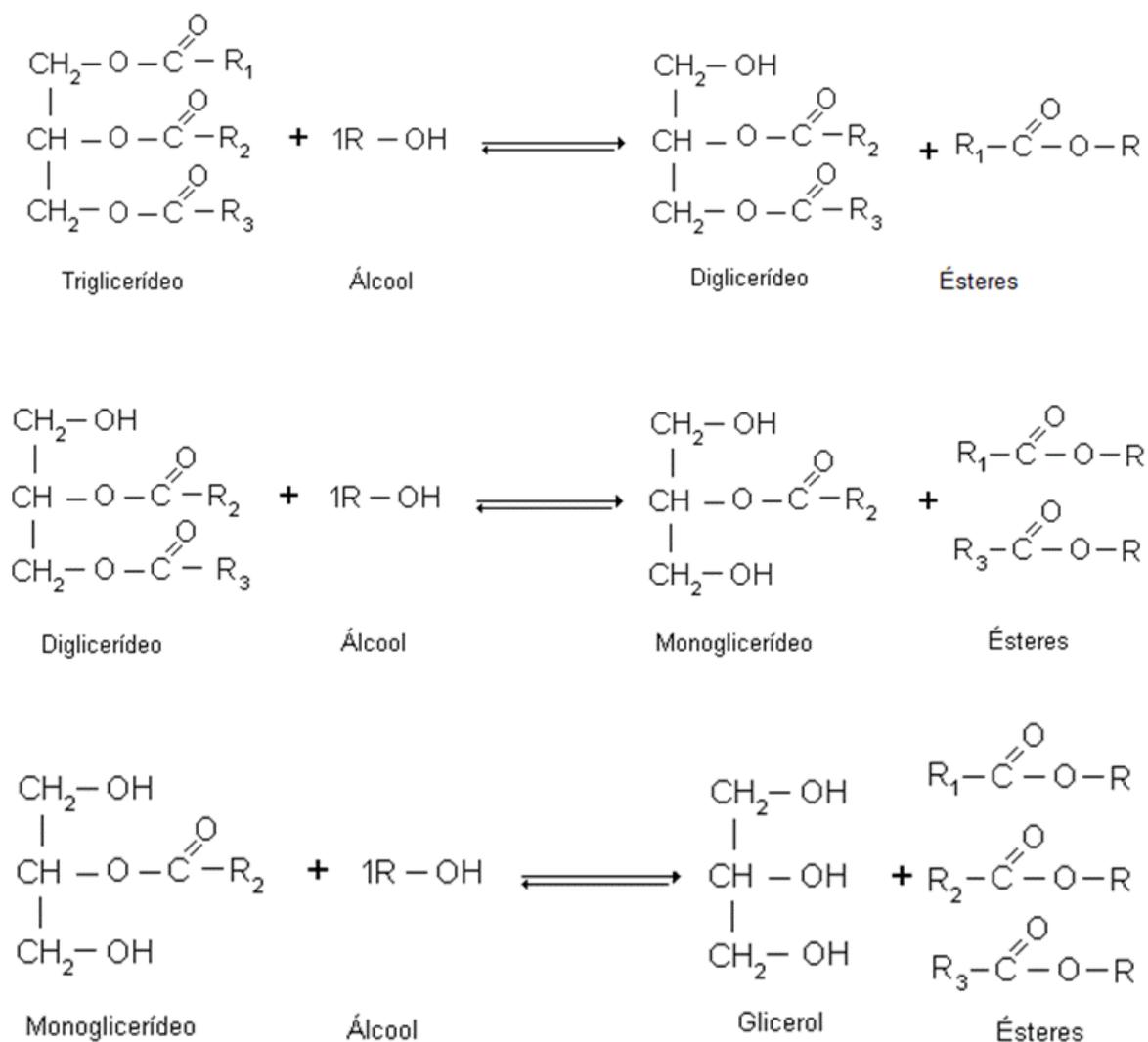
nucleófilo forte, gerando altos rendimentos reacionais em condições de temperatura brandas, cerca de 45°C (MCMURRY, 2005).

Segundo o mecanismo da reação de transesterificação apresentado na Figura 4, acontecem reações paralelas que no final resultam na produção de biodiesel e formação de um subproduto, a glicerina. De modo global, as três reações são reversíveis, seguindo os passos da conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, após monoglicerídeos e então a glicerina. Em todas as reações existe a formação dos ésteres metílicos ou etílicos, mas para garantir um melhor rendimento adiciona-se excesso de metanol ou etanol. A estequiometria teórica entre álcool e óleo é de 3:1, mas usualmente usa-se o dobro (COSTENARO, 2009).

Reações de saponificação e/ou hidrólise de triglicerídeos também podem ocorrer paralelamente à reação de transesterificação. Ácidos graxos são obtidos a partir da hidrólise, usando, por exemplo, ácido clorídrico (HCL), e produtos que geram emulsão em óleos são produzidos na saponificação.

A Figura 4 demonstra a reação de transesterificação de óleos ou gorduras e a Figura 5 mostra as reações paralelas de saponificação e neutralização de óleos ou gorduras.

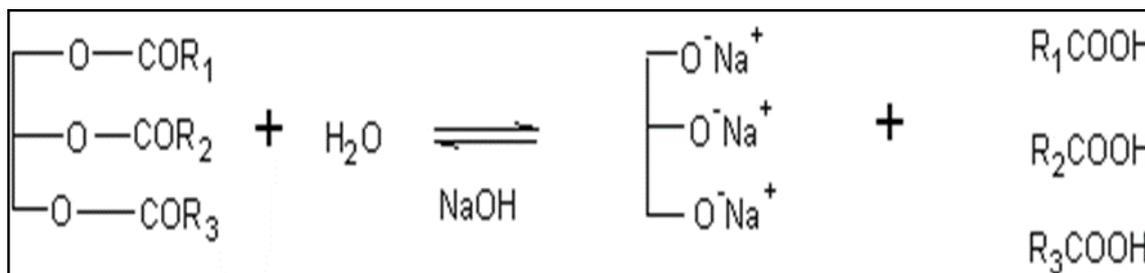
Figura 4 - Representação das etapas intermediárias da reação de transesterificação de óleos e gorduras.



Fonte: MARCHETTI e ERRAZU, 2008.

A Figura 5 apresenta um esquema da reação de hidrólise de um triglicerídeo concorrente à reação de transesterificação dos triglicerídeos em rota catalítica básica.

Figura 5- Reação de Hidrólise de um triglicerídeo.



Fonte: OPPE, 2008

2.3.3 Esterificação

Outro processo também utilizado para a obtenção de biocombustíveis é a esterificação, que consiste na reação de um ácido carboxílico, na presença de um catalisador ácido, formando ésteres. A produção de biodiesel através da reação de esterificação é normalmente realizada quando a matéria-prima possui alto índice de acidez. O rendimento desta reação pode ser aumentado através da remoção da água na mistura reacional (DEMIRBAS, 2008).

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido é chamada de esterificação e vem sendo considerada outra rota promissora para obtenção de biodiesel (ARANDA *et al.* 2009).

Conforme (CANAKCI e GERPEN, 2001), a esterificação é uma das alternativas quando a acidez da matéria-prima é elevada, isto porque os catalisadores ácidos atuam tanto na reação de transesterificação quanto na reação de esterificação e este método leva a rendimentos altos de éster.

A reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de *Brønsted* ou de *Lewis*, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008). A catálise ácida possui uma velocidade de reação satisfatória para reações de esterificação, incentivando o uso de catalisadores ácidos. Além de catalisadores homogêneos, como ácido sulfúrico, metanosulfônico, fosfórico e tricloroacético, existem trabalhos com o uso de catalisadores heterogêneos (ARANDA *et al.*, 2008).

Gonçalves, *et al.* (2007) realizaram estudos sobre a esterificação metílica de ácidos graxos puros, utilizando o ácido nióbico (HY-340) como catalisador. Os ácidos

graxos testados nesses estudos foram: linoleico, oleico, esteárico, palmítico e láurico, por serem os mais encontrados nos óleos vegetais. As condições avaliadas como ótimas em termos de conversão percentual após 1h de reação, para as reações de hidrólise, para o óleo de mamona (82,30%) e de soja (84,32%), foram observadas na razão molar água/óleo 5, conduzida a 300°C com 20% de catalisador e para as reações de esterificação dos ácidos graxos de mamona (87,24%) e soja (92,24%), foram observadas com a razão molar metanol/ácidos graxos 3, conduzida a 200 °C com 20% de catalisador. Pôde-se observar então uma elevada conversão no processo de hidroesterificação, utilizando como catalisador o óxido de nióbio, que acelerou a conversão em um pequeno intervalo de tempo (30 min).

Gonçalves, *et al.* (2007), realizaram estudos de esterificação dos principais ácidos graxos isolados encontrados na maioria das oleaginosas (linoleico, oleico, láurico, palmítico e esteárico), utilizando óxido de nióbio em pó como catalisador. As quantidades de catalisador foram variadas de 0 a 20% em peso e foi observada a influência da razão molar metanol/ácidos graxos (1, 2 e 3) e da temperatura reacional (150 e 200 °C). Em todas as reações pode ser observado que as maiores conversões a ésteres foram obtidas no limite superior, utilizando 20% de catalisador, temperatura de 200 °C e razão molar ácidos graxos/etanol igual a 3,0. Quando se utilizou o etanol anidro, as maiores conversões a ésteres foram obtidas para o ácido láurico (83,80%). No caso do etanol hidratado, a maior conversão foi obtida com o ácido esteárico (76,56%). Como esperado pelos autores, as conversões das reações com o etanol anidro foram superiores ao etanol hidratado em todas as reações de esterificação. Nota-se que a síntese de ésteres de ácidos graxos em maiores concentrações de água é termodinamicamente desfavorável, pois a água é um dos produtos da esterificação, portanto, quando a reação ocorre em presença de mais água (etanol hidratado), o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes (princípio de *Le Chatelier*).

A presença de água no meio reacional ainda pode hidrolisar os ésteres formados e inativar a maioria dos catalisadores heterogêneos por inibição da taxa de reação (VIEIRA, 2005).

As reações de transesterificação ou esterificação não ocorrem sem a utilização de um álcool. O tipo de álcool utilizado na reação é determinante na composição do produto final, podendo ser metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Porém, os mais utilizados são o etanol e o metanol que, devido ao tamanho da

cadeia, a reação se processa com maior rendimento e menor tempo (SILVEIRA, 2011).

Algumas indústrias já testaram ácidos sólidos como catalisadores em reações de esterificação para produzir biodiesel (PEREIRA, 2004; REDDY *et al.* 2009), e concluiu que são gerados menos resíduos prejudiciais ao meio ambiente, com custos menores e mais rendimento no processo produtivo.

Nesse cenário, a possibilidade de produção de biodiesel a partir de óleos ácidos com menor custo é uma opção ambiental e socialmente vantajosa, principalmente quando se trata de reaproveitamento de resíduos graxos industriais, um dos objetivos desse trabalho. As reações de esterificação já foram realizadas com diversos óleos ácidos, pela rota metílica, utilizando o catalisador heterogêneo de óxido de nióbio (Gonçalves, 2007).

A conjugação da esterificação com a transesterificação também pode ser encontrada na literatura de patentes, aplicada aos resíduos com alto teor em ácidos graxos livres e com a vantagem de eliminar a etapa de purificação. Neste sentido, KONCAR *et al.* (2003), LUXEM *et al.* (2004) e AIKEN (2007), submeteram resíduos contendo triglicerídeos e altos teores de ácidos graxos livres (até 70%) a uma etapa de esterificação na qual os ácidos graxos livres eram transformados em ésteres. Nas três patentes empregou-se um catalisador homogêneo básico e metanol na etapa de transesterificação.

LUXEM *et al.* (2004) propuseram uma rota não catalítica e a utilização de glicerol como álcool na etapa de esterificação. Desta forma os autores eliminaram a etapa de neutralização do catalisador ácido que deve ser realizada após a esterificação, além de reutilizar o glicerol formado durante a etapa de transesterificação. As temperaturas e tempos reacionais foram bastante elevados, variando entre 180 – 245°C e 6h-10h respectivamente. Além disso, o aquecimento do sistema reacional às temperaturas requeridas era bastante demorado (de 1 a 2 h).

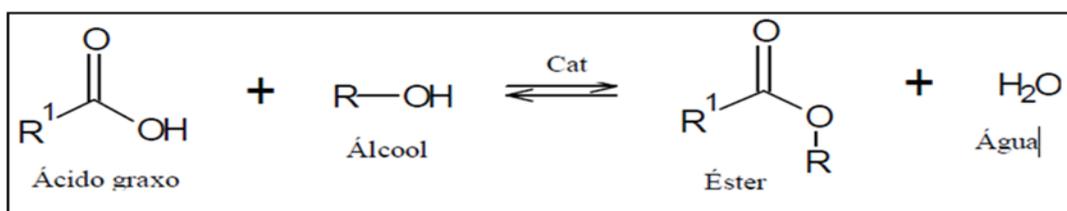
A reação de esterificação geralmente é de primeira ordem e vários fatores podem afetar a velocidade da reação, tais como temperatura, pureza dos reagentes, (ausência de água), razão molar álcool / ácidos graxos e concentração de catalisador. (OLIVEIRA *et al.* 2010).

A indústria petroquímica gerou a necessidade de desenvolvimento de materiais com características ácidas para seu emprego como catalisadores. Dessa forma, atualmente, é empregada grande quantidade de sólidos ácidos como catalisadores

em diversas reações orgânicas em âmbito industrial, como a isomerização, a acilação, a polimerização e também a esterificação, reação esta usada para produzir biodiesel (PEREIRA, 2004; REDDY *et al.* 2009).

A obtenção de biodiesel de ácidos graxos é realizada em uma reação de esterificação com etanol ou metanol em condições de catálise ácida, gerando como produtos o biodiesel e água, como mostra a Figura 6. Sua principal vantagem é a utilização de ácidos graxos de elevadas acidez.

Figura 6: Reação de esterificação.



Fonte: LEÃO, 2009.

Os catalisadores ácidos frequentemente empregados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Apesar das vantagens da catálise ácida este método não é muito utilizado devido ao caráter corrosivo dos catalisadores quando comparados aos catalisadores básicos. A atividade catalítica também é cerca de 4000 vezes menor acarretando em elevados tempos de reação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Monteiro *et al.* (2005) estudaram a esterificação dos ácidos oleico e palmítico utilizando Nb_2O_5 comercial pelas rotas metílica e etílica. A reação se deu na temperatura de 130°C , durante 60 minutos, com 2% de catalisador em reator comercial com controle de temperatura, pressão e agitação. Os resultados indicaram não haver diferença significativa entre os ácidos graxos testados, porém pela rota metílica os valores de rendimento chegaram a 80% sendo que com etanol o rendimento máximo foi de 20%.

Kawahara e *Ono* (1978) destacaram a importância de uma etapa de pré-esterificação para remoção de resíduos de ácidos graxos livres e impurezas, como fosfolipídios e polipeptídios, dos óleos e gorduras. No processo proposto, os ácidos graxos livres são esterificados com um álcool, preferencialmente metanol,

adicionado em quantidade superior à sua solubilidade no óleo, na presença de um catalisador ácido (H_2SO_4 ou ácido para-tolueno sulfônico), com temperatura entre 60 e 120°C. As impurezas ficam dissolvidas na camada alcoólica e assim podem ser facilmente removidas do óleo ou gordura. O óleo assim refinado é então submetido a uma transesterificação. Segundo Basu *et al.* (1996), a etapa de pré-esterificação pode ser eliminada, mesmo para cargas com alto teor de ácidos graxos livres, utilizando-se como catalisador uma mistura de acetato de bário e acetato de cálcio, que não provoca a formação de sabões.

2.4 CATÁLISE HOMOGÊNEA

Na catálise homogênea os reagentes e catalisador encontram-se na mesma fase, o que garante a interação entre esses componentes e resulta em melhor rendimento de reação em menor tempo. Além disso, permite que as transformações químicas sejam efetuadas de maneira controlada (estéreo e quimiosseletiva), e em condições mais brandas de pressão e temperatura. (DUPONT, 2000). Uma grande limitação da catálise homogênea é a dificuldade na separação do catalisador do meio reacional e sua purificação para reuso (DIAS *et al.* 2012).

O biodiesel (ésteres alquílicos) pode ser produzido através das reações de transesterificação ou de esterificação via catálise homogênea. Atualmente a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica mais amplamente utilizada para produção de biodiesel no mundo. Grandes empresas fornecedoras de plantas e tecnologia ao redor do mundo, como a *Lurgi*, *DeSmet*, *Crown Irons*, *Westphalia*, dentre outras, fazem uso destas tecnologias com pequenas variações, particulares à engenharia de cada empresa. No Brasil a Petrobras ainda faz uso desta rota catalítica com uso de Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Potássio como catalisadores (DOMINGOS, 2010).

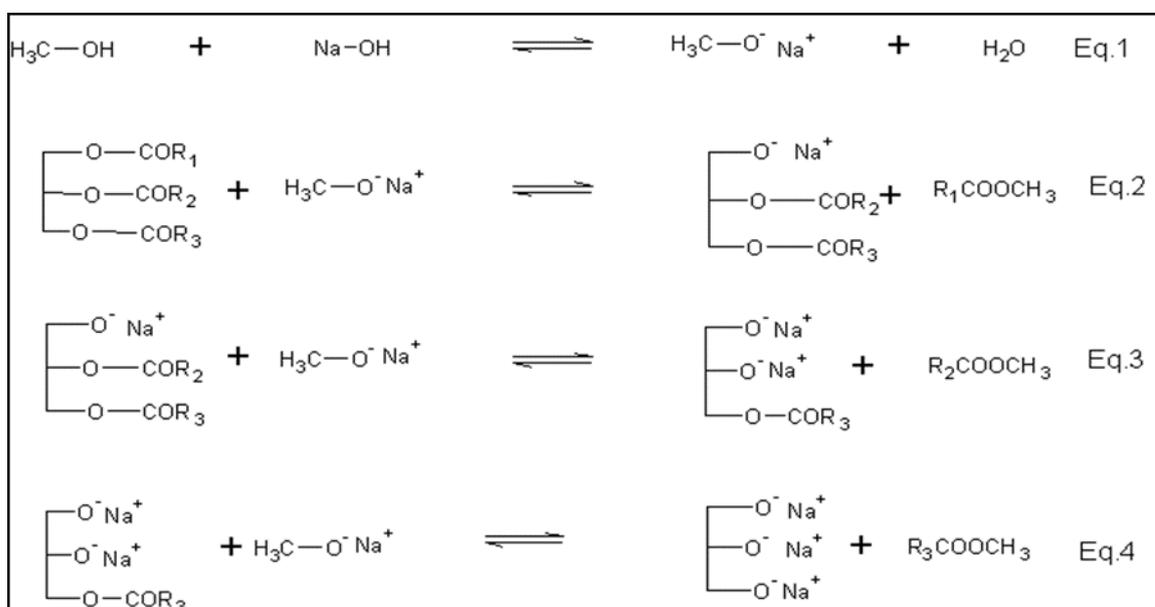
A reação de produção do biodiesel via catálise básica ocorre em quatro etapas, onde são produzidos como intermediário mono e diglicerídeos. As etapas são reversíveis e geram além do biodiesel o glicerol (GERIS *et al.* 2007). A Figura 7 ilustra as etapas da transesterificação do triacilglicerídeo com metanol e hidróxido de sódio como catalisador.

Esta rota reacional apresenta altos rendimentos, mas requer altos custos para purificação do glicerol residual e recuperação do catalisador, acarretando à

produção industrial grande quantidade de glicerol misturado à intermediários reacionais como mono e diglicerídeos (DOMINGOS, 2010).

Além da geração de grandes quantidades de glicerol impuro este processo apresenta como desvantagem a necessidade de uso de matéria prima com baixo teor de acidez, inferior a 0,5%, a fim de evitar a ocorrência de reação concorrente de saponificação. A formação de sabão durante a reação acarreta formação de emulsão no produto final o que dificulta a separação das fases do biodiesel e glicerol (DOMINGOS, 2010).

Figura 7: Quatro etapas da reação de transesterificação para produção de biodiesel via catalise básica com NaOH.



Fonte: LEÃO, 2009.

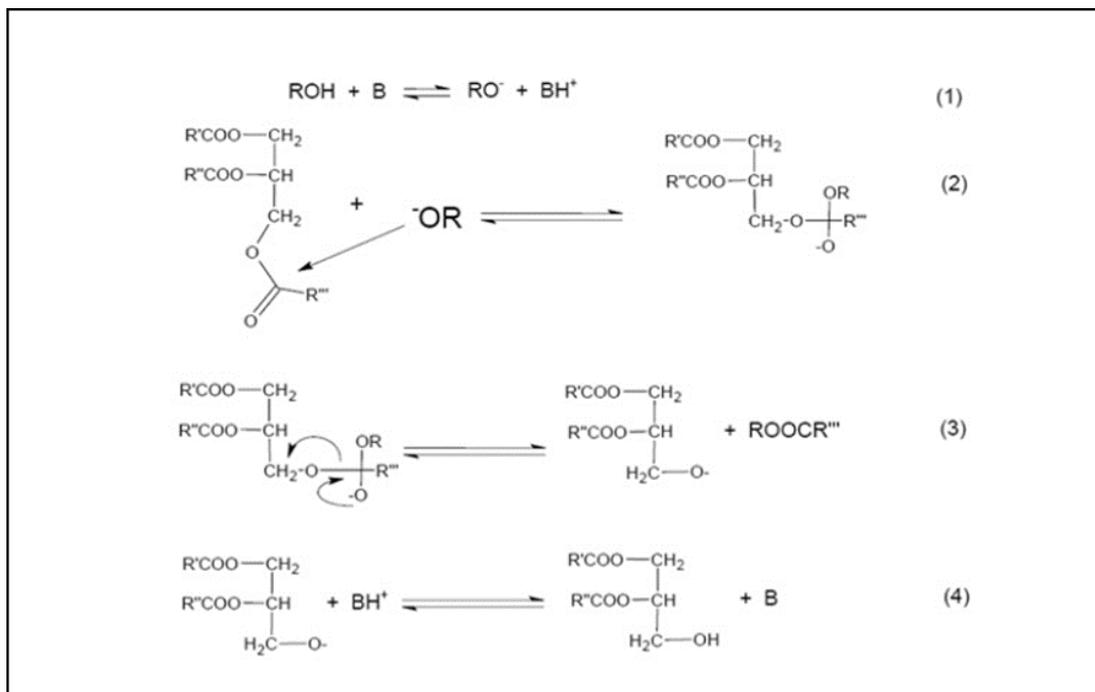
A razão molar do álcool em relação ao triacilglicerídeos é uma das variáveis de maior impacto no rendimento reacional. Estequiometricamente, são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeos, produzindo três mols de ésteres e um mol de glicerina. No entanto, por serem etapas reacionais reversíveis, para que o equilíbrio reacional seja deslocado favoravelmente ao sentido de formação dos ésteres e glicerina, o uso de álcool em excesso é necessário (DOMINGOS, 2010).

Conversões máximas são observadas com o emprego de razões molares álcool / triacilglicerídeos mínimas de 6:1 (MEHER *et al.* 2006).

A reação se processa quando etanol é utilizado em substituição ao metanol, o que do ponto de vista ambiental é preferível, uma vez que o metanol é tóxico; no entanto, algumas diferenças são observadas, e faz-se necessária a elevação da temperatura reacional de 45°C para cerca de 65°C e um inconveniente é a possibilidade de formação de emulsões estáveis durante a etanólise. Ambos álcoois são imiscíveis em triglicerídeos na temperatura ambiente, e a reação deve ser conduzida sob intensa agitação a fim de melhorar a transferência de massa. Durante o curso da reação, comumente pode-se formar emulsões em ambos os casos. No caso da metanólise, estas emulsões quebram-se rapidamente possibilitando uma boa separação entre as fases éster e glicerina. Já na etanólise, estas emulsões tendem a ser mais estáveis, complicando a separação entre as fases (BOOCOOCK, 2003).

O mecanismo reacional foi amplamente estudado; trata-se de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_n2), onde o alcóxido (RO^-) ataca o carbono carbonílico e após a recuperação da ligação dupla no grupo carbonila ocorre a quebra da ligação química entre os átomos de carbono e o átomo de oxigênio do glicerol resultando na produção de um novo éster (MCMURRY, 2005). A Figura 8 ilustra o mecanismo reacional de transesterificação básica para produção de Biodiesel proposto por Schuchardt *et al.* (1998).

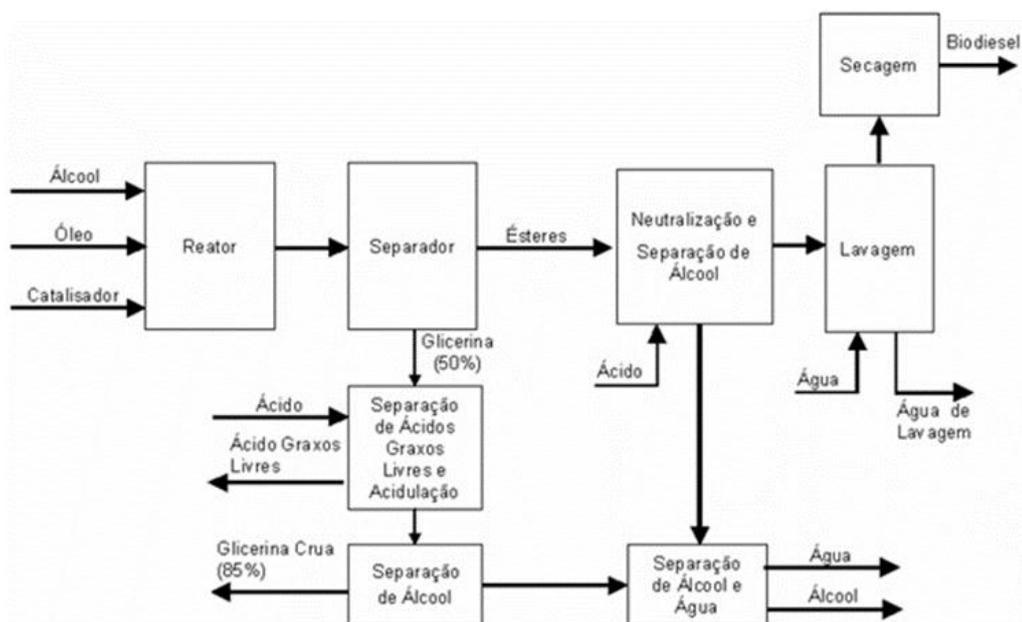
Figura 8: Mecanismo da transesterificação via catálise básica



Fonte: DOMINGOS, 2010.

Novas alternativas tecnológicas estão despontando no mercado com um futuro promissor à substituição da catálise básica na produção de biodiesel. Mas ainda assim atualmente cerca de 90% da produção mundial segue esta rota produtiva (DOMINGOS, 2010). Knothe *et al.* (2005) ilustraram o processo de produção em escala industrial de modo geral, conforme apresentado na Figura 9.

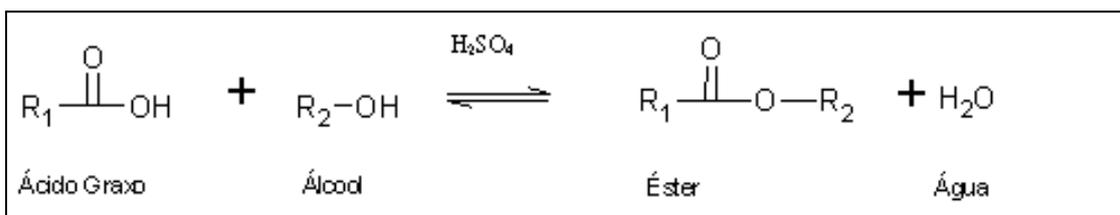
Figura 9: Resumo esquemático do processo industrial de produção de biodiesel.



Fonte: (KNOTHE *et al*, 2005).

A transesterificação dos triacilglicerídeos também pode ocorrer via catalise homogênea ácida. Esta rota é bastante utilizada na esterificação de ácidos graxos ou quando a matéria prima oleosa apresenta altos teores de acidez, inviabilizando a catalise básica pela ocorrência de reação de saponificação no processo. Nesta reação, um mol de ácido graxo reage com um mol de álcool, gerando um mol de éster e um mol de água (Figura 10). Os ácidos mais utilizados nesta rota reacional são o sulfúrico, fosfórico, clorídrico e sulfônico, sendo os ácidos sulfúrico e sulfônico respectivamente, os mais utilizados (DOMINGOS, 2010).

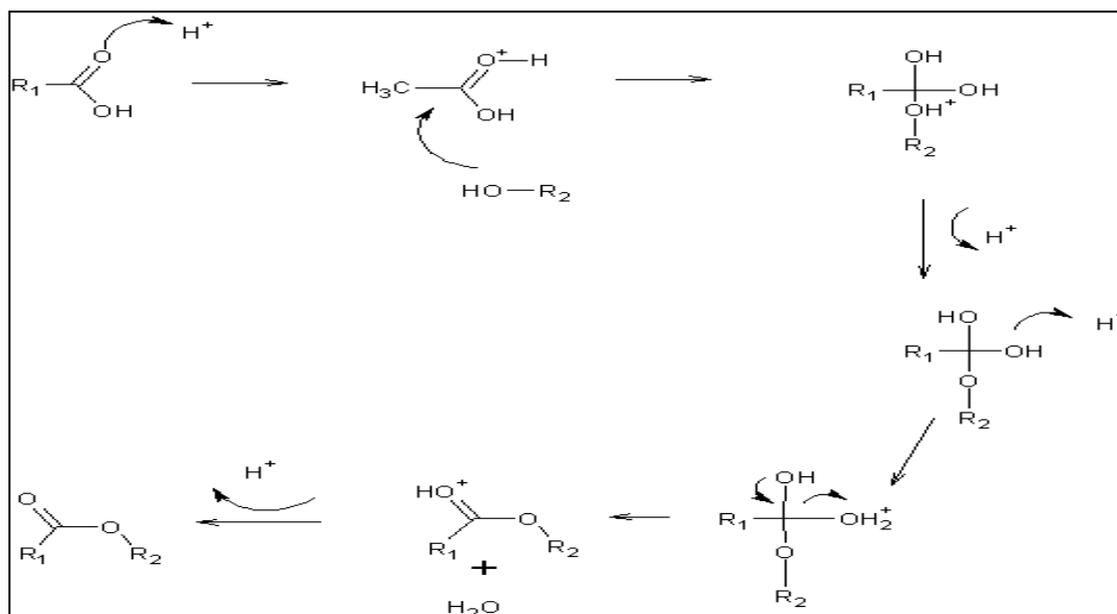
Figura 10: Reação de Esterificação com catálise ácida homogênea



Fonte: LEÃO, 2009.

O mecanismo reacional está ilustrado na Figura 11. Neste a carbonila é protonada, para em seguida sofrer um ataque nucleofílico da molécula de álcool. No final são produzidos éster e água e o catalisador ácido é recuperado (SUAREZ *et al.* 2007).

Figura 11: Mecanismo de Esterificação via catálise ácida



Fonte: (KNOTHE *et al.*, 2005).

Como alternativa tecnológica visando a utilização de glicerídeos e ácidos graxos para produção de biodiesel com maior facilidade na separação do produto final, recuperação do catalisador e minimização dos resíduos gerados, novas rotas produtivas com catálise enzimática e heterogênea vem sendo desenvolvidas (SUAREZ *et al.* 2007).

2.5 CATÁLISE HETEROGÊNEA

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície e depende, usualmente, da modificação de pelo menos um dos reagentes adsorvidos (em geral uma adsorção química), assumindo a forma com a qual participa efetivamente da reação (ATKINS, 1997).

A utilização de catalisadores sólidos objetivando o aprimoramento do processo de produção de biodiesel é considerada como alternativa promissora e vem sendo amplamente estudada. Estes catalisadores apresentam a possibilidade de serem reutilizados com conseqüente diminuição dos custos de produção e redução da geração de efluentes e resíduos. Em teoria, são facilmente separados do produto final e têm como vantagem a capacidade de gerar produtos de maior qualidade, visto que não reagem com possíveis interferentes reacionais, porém alguns podem ser solubilizados no produto final (BRAGA, 2007; SAMPAIO, 2008). Segundo Bournay (2005), a glicerina obtida por este método chega a 98% de pureza, é límpida não apresentando coloração.

Para isto são utilizados catalisadores heterogêneos com sítios ácidos e básicos (DOMINGOS, 2010). Quanto à produção de biodiesel, a aplicabilidade de materiais como catalisadores está diretamente relacionada com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nos mesmos (CORDEIRO *et al.* 2011).

Os catalisadores heterogêneos comumente utilizados em reações de transesterificação são: as resinas de troca iônica, óxidos metálicos, sais inorgânicos, zeólitas, compostos de coordenação, entre outros. Os óxidos metálicos, em especial, mostram-se interessantes por serem facilmente obtidos em laboratório e pela possibilidade de controlar as condições necessárias para a catálise. Os óxidos não estequiométricos são semicondutores a altas temperaturas, e os óxidos estequiométricos são isolantes e agem como ácidos e bases durante a catálise. A ação destes catalisadores óxidos estequiométricos se dá por regiões de elevada densidade de carga formada na sua superfície. Essas regiões são denominadas sítios ativos, e é onde ocorre a adsorção química dos reagentes, dando início ao processo de catálise (SANTOS, 2007).

Os óxidos de metais alcalinos, em especial o óxido de cálcio (CaO), estão dentre os produtos mais utilizados como sólidos básicos para produção de biodiesel. Estes

compostos apresentam basicidades relativamente elevadas, baixa solubilidade em metanol e possibilidade de serem sintetizados a partir de matérias-primas de baixo custo como calcário e hidróxido de cálcio (DOMINGOS, 2010).

A Tabela 2 apresenta alguns tipos de catalisadores heterogêneos comumente utilizados.

Tabela 2 Exemplos de catalisadores heterogêneos para esterificação/transesterificação

Matéria-Prima	Álcool	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão	Referência
Mamona	Metanol	Ácido Nióbbico	300°C	1 h	82,30%	GONÇALVES <i>et al.</i> , 2007
Soja			300°C		84,32%	
Ácido láurico	Etanol hidratado	Ácido Nióbbico	200°C	1 h	74,94%	LEÃO, 2009
Ácido palmítico	Etanol hidratado		200°C		73,42%	
Ácido palmítico	Etanol Anidro		200°C		83,52%	
Ácido láurico	Etanol Anidro		200°C		83,80%	
Ácido esteárico	Etanol Anidro		200°C		78,07%	
Ácido esteárico	Etanol hidratado		200°C		76,56%	
Ácido oleico	Metanol	Nb ₂ O ₅	130°C	1 h	80,00%	MONTEIRO <i>et al.</i> , 2005
Ácido oleico	Etanol		130°C		20,00%	
Óleos e gorduras residuais	Etanol	Argila KSF	80°C	1 h	80,00%	CEBIN <i>et al.</i> , 2012
Óleo de Soja	Metanol	ZnO/KF base sólido	65°C	9 h	87,00%	HUANG, 2006
Óleo de Jatropha	Metanol	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	150°C	4 h	90,32%	YEE, <i>et al.</i> , 2011
Óleo de palma	Metanol	Sr/ZrO ₂	115°C	1:30 h	79,70%	OMAR, 2011
Óleo de girassol	Metanol	WO ₃ /Zr-MCM-41	115,5°C	2,5 h	79,70%	JIMÉNEZ <i>et al.</i> , 2011
Óleo de moringa	Metanol	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂	150°C	2,5 h	84,00%	LAM <i>et al.</i> , 2010

Os sítios ativos presentes nos catalisadores podem se comportar como um ácido ou uma base de *Lewis* dependendo da composição do catalisador. Segundo a definição de *Lewis*, ácido é toda a substância receptora de um par de elétrons, e base é toda a substância doadora de um par de elétrons.

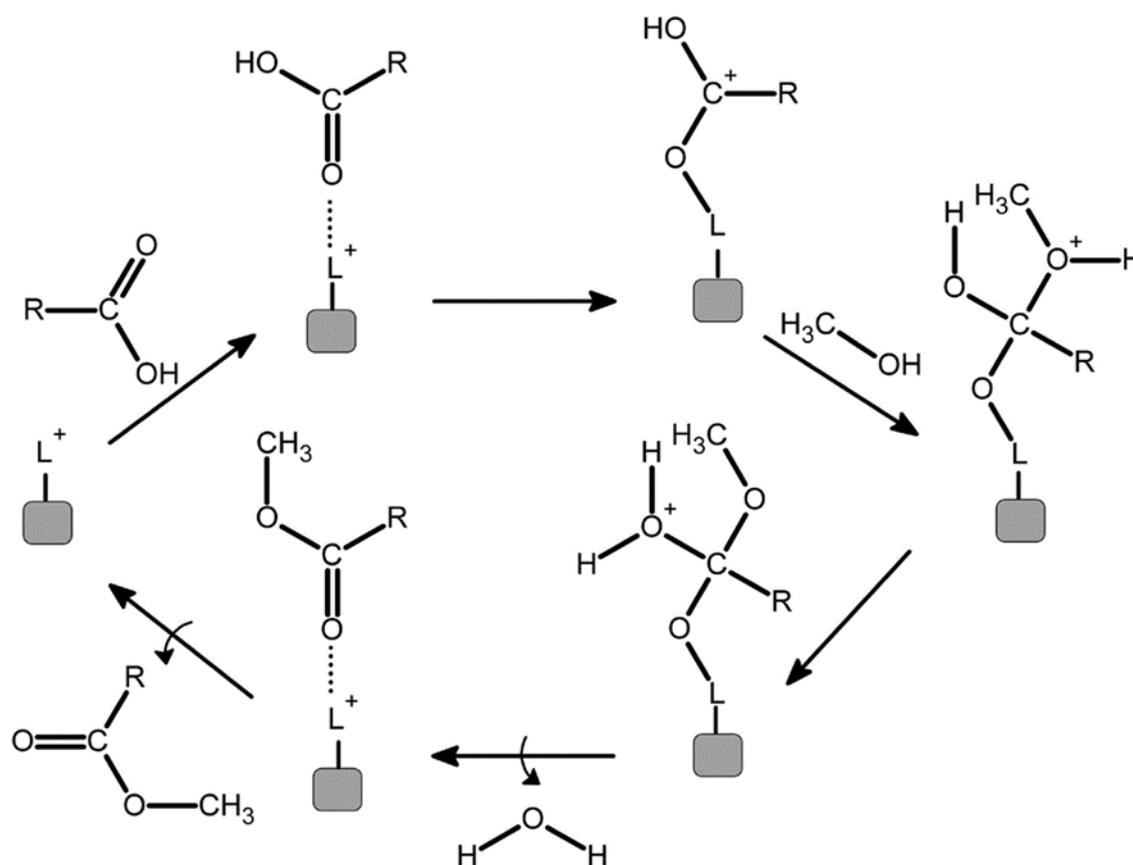
Os catalisadores óxidos heterogêneos foram então classificados em ácidos e básicos, assim como acontece na catálise homogênea (CARDOSO, 2008).

Entre os catalisadores heterogêneos ácidos mais empregados estão os óxidos de titânio e de zircônio (TiO₂ e ZrO₂), as zeólitas, algumas resinas e o ácido nióbbico (DOMINGOS, 2010).

Cordeiro e colaboradores (2011) relatam que na maioria dos casos os catalisadores heterogêneos são capazes de acelerar tanto a reação de transesterificação quanto a de esterificação, desta maneira a acidez elevada dos óleos não inviabiliza a obtenção do biodiesel. Apresentaram ainda uma revisão sobre catalisadores heterogêneos e sugeriram um mecanismo para a reação de esterificação de ácidos graxos por catálise ácida (CORDEIRO *et al.* 2011).

Em um dos mecanismos propostos para uso de catalisador heterogêneo ácido na reação de esterificação, o ácido graxo é polarizado na interação da carbonila com o sítio ácido de *Lewis*, facilitando o ataque nucleofílico do álcool a esta carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster como demonstrado na Figura 12 (CORDEIRO *et al*, 2011).

Figura 12: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de *Lewis* e “R” o radical do ácido graxo

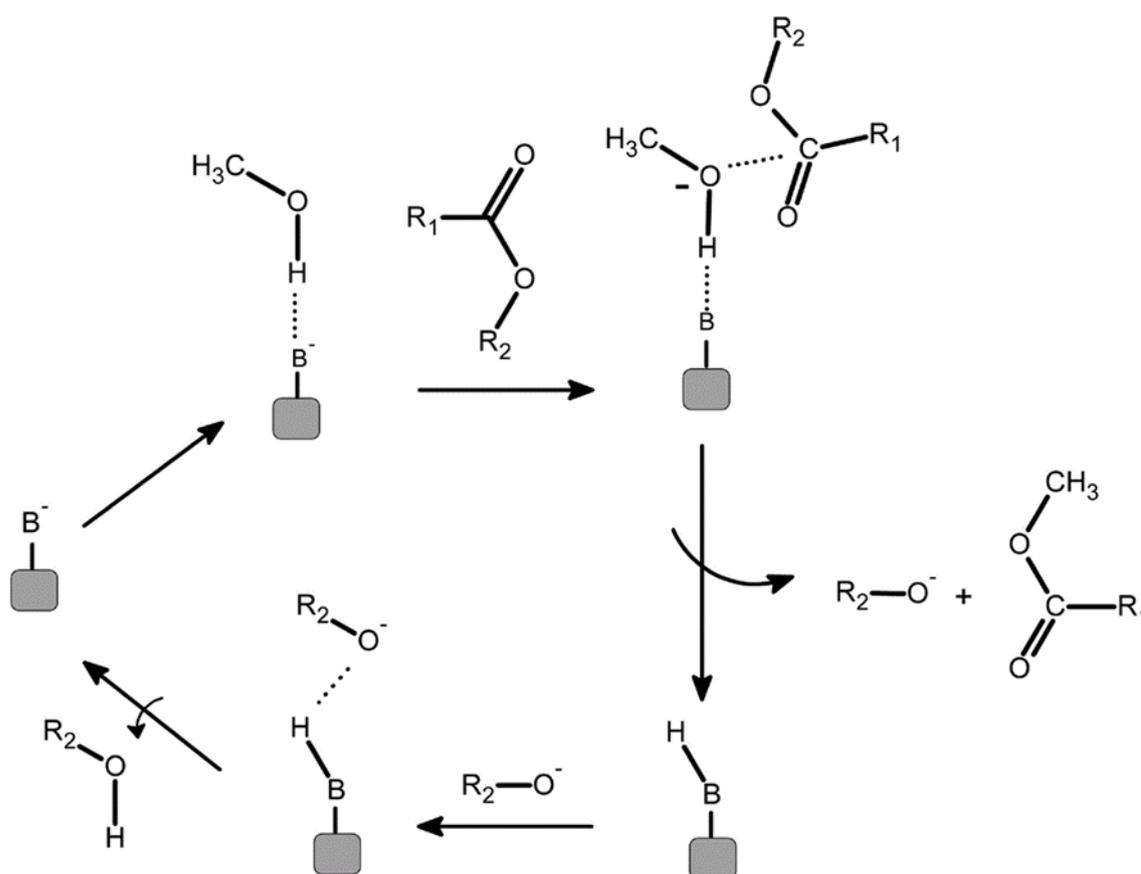


Fonte: CORDEIRO *et al*, 2011.

Outro mecanismo é visto na Figura 13, para a reação de transesterificação em meio heterogêneo básico, no qual ocorre a interação entre o sítio básico de *Lewis* do catalisador com uma molécula de álcool (metanol neste caso). Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a uma molécula de éster metílico (biodiesel) e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do

catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.* 2011).

Figura 13: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais.



Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Segundo Domingos (2011), a tecnologia do uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é um processo em desenvolvimento, que ao longo dos anos deve ser aprimorado e tende a substituir os processos industriais com base na catálise homogênea. Entre as desvantagens atuais no emprego de catalisadores heterogêneos está a lixiviação de sítios ativos do catalisador que pode resultar na contaminação do produto. Os catalisadores de sítios ativos básicos possuem baixo

custo, mas sofrem interferência da acidez livre do óleo e ainda podem ser envenenados pelo contato com o ar atmosférico. Os catalisadores heterogêneos com sítios ativos ácidos não apresentam sensibilidade à acidez livre do óleo e podem catalisar simultaneamente reações de esterificação e transesterificação, mas ainda possuem custo financeiro mais elevado e na maior parte das vezes exigem o emprego de altas temperaturas de reação (DOMINGOS, 2011).

3.0 NIÓBIO

Segundo dados do DNPM (2010), o Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas medidas de óxido de nióbio (Nb_2O_5) aprovadas pelo DNPM e contabilizadas em 2008 totalizaram 842.460.000 toneladas, correspondendo a cerca de 96% da produção mundial (IBRAM, 2010). As principais empresas produtoras no Brasil são a COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM) 60,7%, Anglo American Brasil (Mineração Catalão) 21%, Mineração Taboca 12,8% e outros 5,5% (IBRAM, 2010).

Em relação ao Brasil, o Estado de Minas Gerais responde por 74,85% das reservas de pirocloro, distribuídas entre os municípios de Araxá (maior reserva mundial de nióbio) e Tapira, com destaque também para o município amazonense de São Gabriel da Cachoeira, e os municípios de Catalão e Ouidor, ambos em Goiás. A produção de columbita-tantalita primária nos municípios de Presidente Figueiredo (AM), Araçuaí (MG) e Nazareno (MG) e columbita-tantalita secundária em Itambé (BA), Arquimedes (RO) e Jamari (RO) também são destacadas. Dentre as principais empresas produtoras no ano de 2005, destaca-se com 60,72% a Companhia CBMM (DNPM, 2010).

Os sítios ativos do Nb_2O_5 são receptores de par de elétrons, ou seja, atuam como um catalisador ácido de *Lewis*. A acidez dos sítios ativos pode ser maior ou menor dependendo das condições de obtenção, do material de partida e do tratamento térmico. Além disso, esses fatores podem interferir na estrutura do óxido. Tanabe mostrou em seu estudo que o ácido nióbico, quando calcinado entre 373 e 573 K, apresenta acidez que corresponde a uma solução de ácido sulfúrico 70% (TANABE, 1987).

Aranda *et al.* (2009) utilizaram pentóxido de nióbio, zeólitas e ácido sulfônico como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de palma. Além da

avaliação do tipo de catalisador utilizado, fizeram um estudo sobre o tratamento térmico nos catalisadores, o Nb_2O_5 especificamente foi mantido por 2 horas a 300°C em uma mufla. Os ensaios foram realizados em um reator de aço inoxidável com capacidade para 600 mL, as amostras mantidas sob agitação de 500 rpm a 130°C . Os resultados mostraram que o Nb_2O_5 tratado termicamente apresentou os melhores resultados na conversão dos ácidos graxos quando comparado aos outros catalisadores, chegando a valores próximos dos conseguidos via catálise homogênea.

4.0 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar o processo industrial de esterificação de ácidos graxos residuais contidos na glicerina bruta gerada no processo de produção de biodiesel, com ênfase no uso de tecnologias limpas.

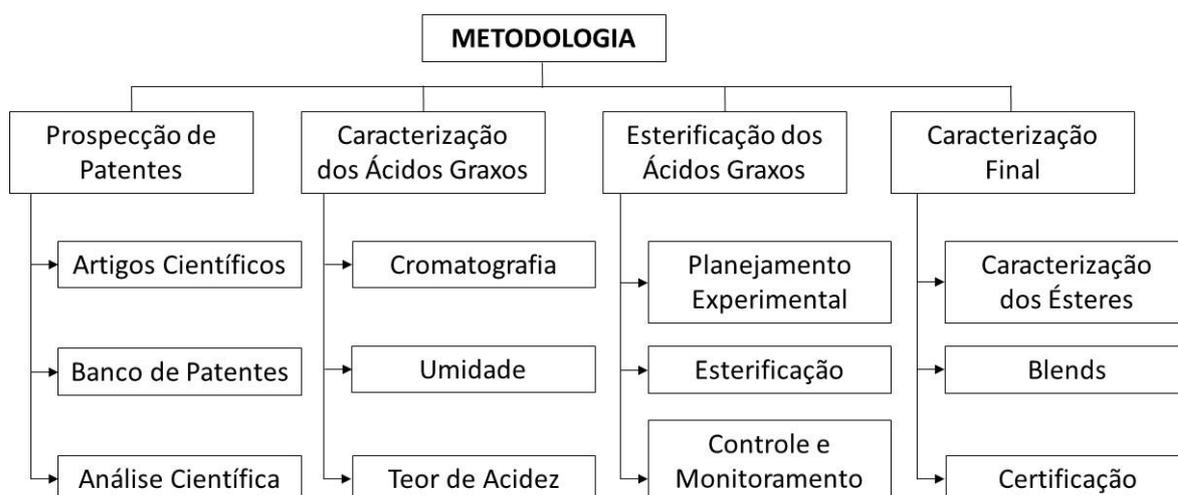
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar estudos de prospecção de patentes sobre esterificação de ácidos graxos, catálise heterogênea e rota etílica.
- ✓ Caracterizar as composições químicas das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.
- ✓ Definir os parâmetros reacionais de esterificação, para aperfeiçoar o processo produtivo via catálise heterogênea, usando ácido nióbico como catalisador.
- ✓ Definir percentual de éster etílico a ser misturado no biodiesel metílico, atendendo as especificações da ANP.

5.0 Materiais e Métodos

A metodologia utilizada para realização das atividades pode ser observada na Figura 14, através das seguintes etapas: levantamento em banco de patentes, caracterização das matérias-primas, esterificação e caracterização do biodiesel final.

Figura 14 – Metodologia das atividades realizadas.



5.1 Prospecção de patentes

O estudo da prospecção das patentes foi realizado no período do mês de novembro de 2014, utilizando a ferramenta de busca da *Espacenet*, da *European Patent Office* (EPO).

Foram utilizadas inicialmente, as palavras chaves, *esterification*, *fatty acids* e *biodiesel* diretamente vinculadas ao tema.

Com as palavras chave, foram encontrados os códigos de busca adequados para em seguida serem aplicados na pesquisa no banco de dados da International Patent Classification - IPC. O estudo foi realizado através da verificação do número de patentes registradas no mundo, subdividida por países.

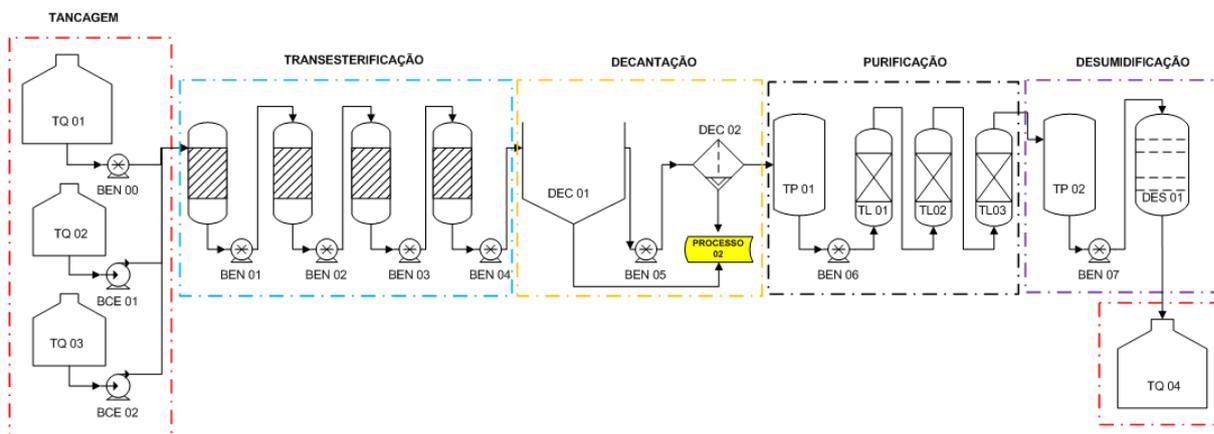
Com base na busca realizada na EPO foram gerados gráficos objetivando mostrar a relação entre a distribuição de patentes, com os países, empresas, períodos e aplicação.

5.2 Caracterização físico química

O biodiesel utilizado nesse estudo foi obtido da indústria Oleoplan Nordeste produzido a partir da mistura de 80% de óleo de soja degomado e 20% de gordura animal, razão molar 1:6 de metanol, 0,8 % de metilato de sódio, 60 minutos de reação e temperatura de 65°C.

Na Figura 15 pode ser observada a apresentação do processo de produção de biodiesel via transesterificação. O *processo 02* em destaque no fluxograma recebe a glicerina bruta gerada na produção de biodiesel via catálise homogênea e rota metílica. Essa glicerina ainda apresenta água, álcool e impurezas inerentes à matéria-prima, podendo ser purificada para obter um valor de mercado mais favorável. A reação para purificação ocorreu de caráter básico, e por isso é adicionado 5% (m/m) de ácido clorídrico, temperatura de 80°C, sob agitação constante. O ácido neutraliza o sabão transformando-o em ácidos graxos. As duas fases obtidas, uma mais densa composta por glicerina e sais (oriundos da neutralização do catalisador) e outra mais leve que é a oleína (ácidos graxos recuperados) são separadas por decantação. Após essa etapa a glicerina é retirada e obtém um grau de pureza numa faixa de 84%, vulgarmente chamada de glicerina loira. E a fase leve composta por ácidos graxos é chamada de oleína. Uma amostra de oleína foi enviada para caracterização dos ácidos graxos conforme descrito na Tabela 4. Estes ácidos graxos são o objeto de estudo deste trabalho para a produção de biodiesel por esterificação.

Figura 15 – Fluxograma do processo industrial de produção de biodiesel.



Fonte: Fluxograma da Oleoplan Nordeste adaptada pelo autor

Os ácidos graxos foram caracterizados por cromatografia gasosa a partir do método EN 14103, o qual definiu os tipos de ácidos graxos existentes na amostra. A análise foi realizada no laboratório Greentec, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

No laboratório de controle de qualidade da indústria Oleoplan Nordeste foram realizadas as análises de índice de acidez por volumetria utilizando solução de hidróxido de sódio 0,25N como agente titulante e solução indicadora de fenolftaleína 1%.

5.3 Reações de Esterificação

Para a realização das reações, a amostra contendo os ácidos graxos foi medida em proveta graduada e transferida para o balão de fundo chato de 250 mL; o etanol com concentração de 99,8% (marca Cromoline) teve o seu volume medido por pipeta volumétrica considerando as razões molares etanol/ácidos graxos previamente especificados (15:1 e 20:1). Na reação de esterificação foi utilizado o catalisador heterogêneo Ácido Nióbico em pó (HY-340), cedido pela empresa CBMM, sendo previamente tratado em um forno mufla (marca Nova Técnica) na temperatura de 200°C por 1 hora, visando à ativação e remoção de impurezas e água. Após este

tratamento térmico o catalisador foi esfriado em dessecador até atingir temperatura ambiente e foi pesado em balança analítica (Marca Adventurer Ohaus, 0,001 g).

Depois de adicionados os reagentes, no balão de fundo chato foram acoplados o condensador de refluxo (marca Vidro Labor), o agitador magnético (marca Fisaton) com sistema de aquecimento. Este sistema de aquecimento foi ajustado para manter o meio reacional na temperatura de cada experimento (150 e 200°C) e somente quando esta temperatura era atingida o tempo de reação era computado.

Para a etapa de esterificação etílica dos ácidos graxos, foi elaborado um planejamento experimental aleatório, utilizando-se o *software* Statistica 7, tendo como variáveis de processo: o percentual de catalisador em 10%, 15% e 20%, tempo de reação fixo de 6 horas, razão molar álcool/ácidos graxos de 15:1 e 20:1 e temperatura da reação de 150°C e 200°C, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento experimental aleatório dos ensaios de esterificação

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão (álcool:óleo)	% Catalisador
1	150	15:1	10
2	150	15:1	15
3	150	15:1	20
4	150	20:1	10
5	150	20:1	15
6	150	20:1	20
7	200	15:1	10
8	200	15:1	15
9	200	15:1	20
10	200	20:1	10
11	200	20:1	15
12	200	20:1	20

Ao término da reação, os ésteres etílicos ficaram sob decantação por 2 horas para a separação do catalisador, sendo em seguida filtrado em papel de filtro da marca Qualy, diâmetro 10 mm e funil de Buchner para um Becker em vidro (marca Vidro Labor).

Nas amostras de ésteres etílicos foram realizadas as análises de conversão dos ácidos graxos em porcentagem de ésteres através de técnica titulométrica descrita pela metodologia de quantificação de ácidos graxos livres Ca-5a-40 da American Oil Chemistry's Society (AOCS, 1998). O procedimento considera uma titulação ácido/base utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol/L, padronizada (marca Atrium). Pesa-se uma massa de aproximadamente 5 g em balança analítica (Marca Adventurer Ohaus) precisão de 0,001g diluídas com etanol P.A. (marca Cromoline), 99,80 % de pureza e então neutralizadas através de titulação com a solução alcalina de NaOH 0,1 mol/L até atingir o ponto de viragem do indicador usado (fenolftaleína 1% em solução alcóolica), cuja mudança atinge a coloração rosa após o ponto de equivalência. O resultado é então expresso em % de conversão em éster.

5.4 Caracterização do biodiesel final

A amostra com o melhor resultado do teor de acidez foi misturada com o biodiesel produzido por rota metílica e catálise homogênea na indústria Oleoplan Nordeste nos percentuais de 5 e 10%.

As amostras contendo as misturas de 5% e 10% foram enviadas para análise de certificação das especificações vigentes pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP na empresa credenciada *Saybolt* e submetidas as análises de certificação. Essas amostras contendo ésteres etílicos provenientes da esterificação dos ácidos graxos residuais e o biodiesel metílico normalmente produzido na Empresa Oleoplan foram caracterizadas por cromatografia a gás usando um cromatógrafo marca Varian 450, para análise de gliceróis e o modelo Varian 430 para o teor de metanol e ésteres através das metodologias: Visual, ASTM D 4052, ASTM D 445, ASTM D 6304, ASTM D 83, ASTM D 874, ASTM D 5453, ASTM D 130, ASTM D 6371, ASTM D 664, ASTM D 6584, EN 12662, EN 14103, EN 14110, EN 14111 e NBR 15553.

6.0 Resultados e Discussão

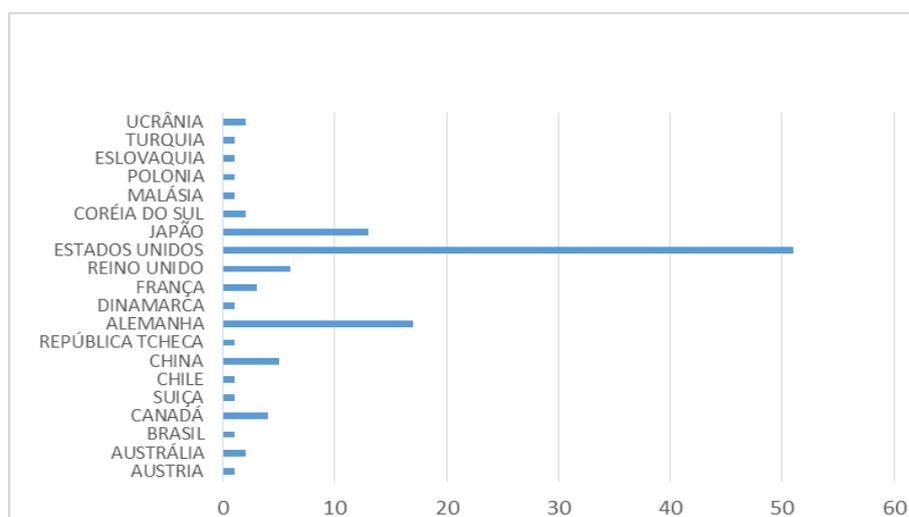
6.1 Prospecção de patentes

Os dados obtidos no estudo de prospecção de patentes demonstraram que grande parte da tecnologia pesquisada para a produção de biodiesel não vem sendo aplicada à produção em larga escala industrial.

Na figura 16 pode ser observado que os Estados Unidos lideram em número de registro de patentes e a Alemanha mostra um papel significativo no desenvolvimento de tecnologia, associada aos processos de esterificação de ácidos graxos.

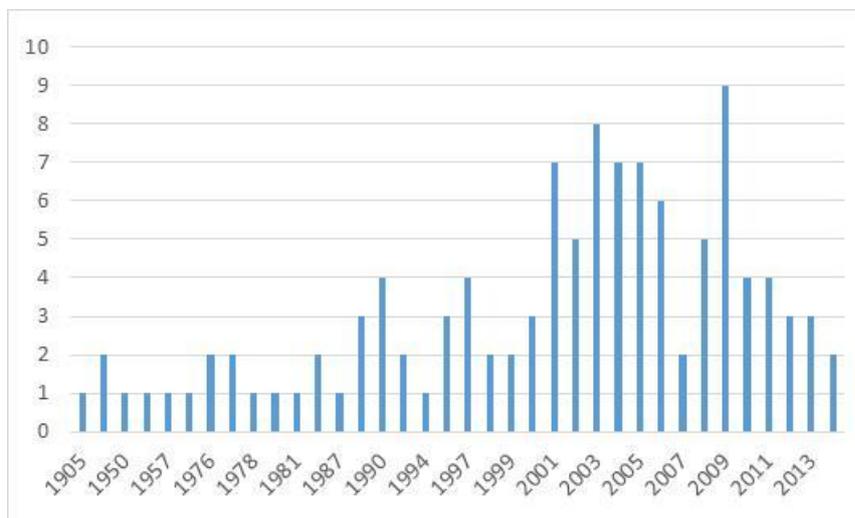
O Brasil é visto na lista com apenas uma patente, de propriedade da Petrobras, que se refere ao processo produtivo de biodiesel a partir de óleos naturais e gordura de baixo peso molecular.

Figura 16: Gráfico da distribuição das patentes de esterificação dos ácidos graxos no mundo.



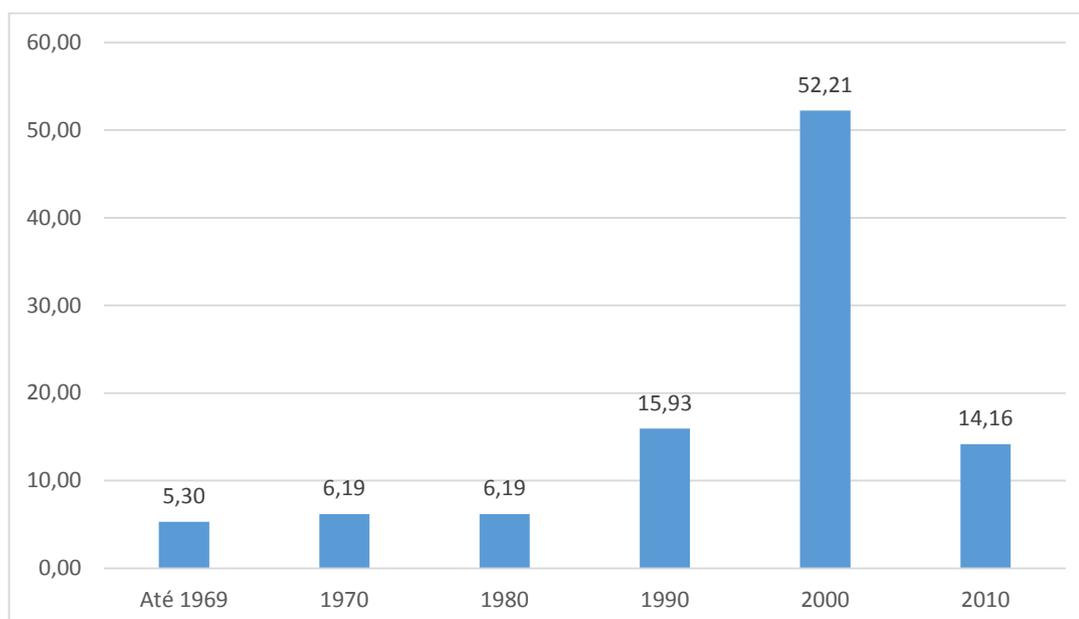
Conforme pode ser observado na Figura 17 é nítida uma tendência crescente no número de registros de patentes na área estudada, com aumento significativo de produção no início da década de 1990. Esta tendência crescente mostra que houve um incremento de tecnologia, bem como a busca por fontes renováveis na produção de combustíveis.

Figura 17: Gráfico da distribuição percentual das patentes de esterificação dos ácidos graxos registradas por ano.



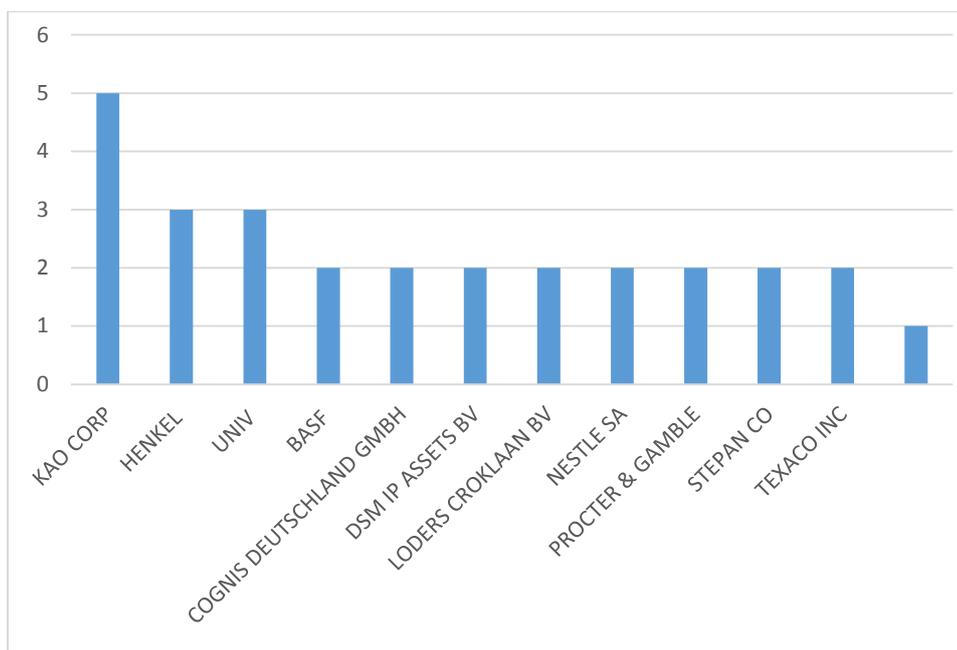
Na Figura 18 pode ser visualizado um incremento de tecnologia e alta produção na área na década passada (2000 a 2009). Nos últimos quatro anos o número de patentes depositadas também é crescente indicando que ao final desta década a soma de depósitos deve ser próxima aos realizados na década passada.

Figura 18: Gráfico da distribuição percentual das patentes de esterificação dos ácidos graxos registradas por décadas.



Na Figura 19 pode-se ver que as patentes relacionadas à esterificação de ácidos graxos possuem diversas aplicações desde as relacionadas às indústrias alimentícias até a produção de biocombustível.

Figura 19: Gráfico da distribuição percentual das patentes de esterificação dos ácidos graxos registradas por empresas.



6.2 Caracterização físico química

Os ácidos graxos gerados na hidrólise da glicerina são subprodutos provenientes do processo de purificação da glicerina da empresa Oleoplan Nordeste, denominados ácidos graxos residuais. Após o processo de hidrólise do glicerol, foram extraídos os ácidos graxos fase leve da hidrólise e realizados ensaios cromatográficos para sua caracterização. A caracterização foi realizada pelo método cromatográfico EN 14103, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (ANEXO I). A Tabela 4 mostra a composição apresentada pelos ácidos graxos residuais.

Tabela 4: Caracterização dos ácidos graxos.

Tempo de Retenção	% Ácidos Graxos	Nome	Fórmula
5.518	6,60	Caproico	C6:0
12.167	0,01	Undecanóico	C11:0
13.489	0,02	Láurico	C12:0
15.695	0,25	Mirístico	C14:0
16.242	0,02	Miristoléico	C14:1
17.850	9,58	Palmítico	C16:0
18.152	0,22	Palmitoléico	C16:1
18.983	0,11	Heptadecanóico	C17:0
19.272	0,09	Cis-10 Heptadecanóico	C17:1
20.198	2,36	Esteárico	C18:0
20.481	20,77	Oleico	C18:1n9c
21.103	52,08	Linoleico	C18:2n6c
21.918	6,99	Linolênico	C18:3n3
22.732	0,18	Araquídico	C20:0
23.025	0,17	Gadolínico	C20:1
23.161	0,17	Gadolínico	C20:1
25.135	0,04	Eicosapentanóico	C20:5
25.512	0,13	Behenico	C22:0
26.151	0,03	Erucico	C22:1n9
27.244	0,05	Tricosanóico	C23:0
29.138	0,17	Lignocérico	C24:0

Da composição final dos ácidos graxos encontrados tem-se 52,08% de linoleico, 20,76% de oleico, 9,58 palmítico e 6,70 linolênico. Podemos observar que esses ácidos graxos encontrados na amostra de ácidos graxos residuais, são os mesmos compostos presentes no óleo de soja e no sebo bovino, conforme esperado.

6.3 Reações de Esterificação

Os ácidos graxos residuais, matéria prima utilizada nesse estudo tem acidez livre de 64,9%. O ensaio que apresentou a melhor conversão em ésteres, cerca de 70%, foi o de número 12, com temperatura de 200⁰C, razão molar álcool/ácidos graxos 20:1 e

20% de catalisador, ou seja, com todas as variáveis em seus valores máximos (Tabela 5).

Tabela 5: Conversão em ésteres de acordo com o planejamento experimental

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão (álcool: ácidos graxos)	% Catalisador	% Ésteres
1	150	15:1	10	47,5
2	150	15:1	15	61,6
3	150	15:1	20	63,8
4	150	20:1	10	61,6
5	150	20:1	15	64,7
6	150	20:1	20	66,0
7	200	15:1	10	50,4
8	200	15:1	15	59,2
9	200	15:1	20	63,3
10	200	20:1	10	53,9
11	200	20:1	15	57,2
12	200	20:1	20	70,0

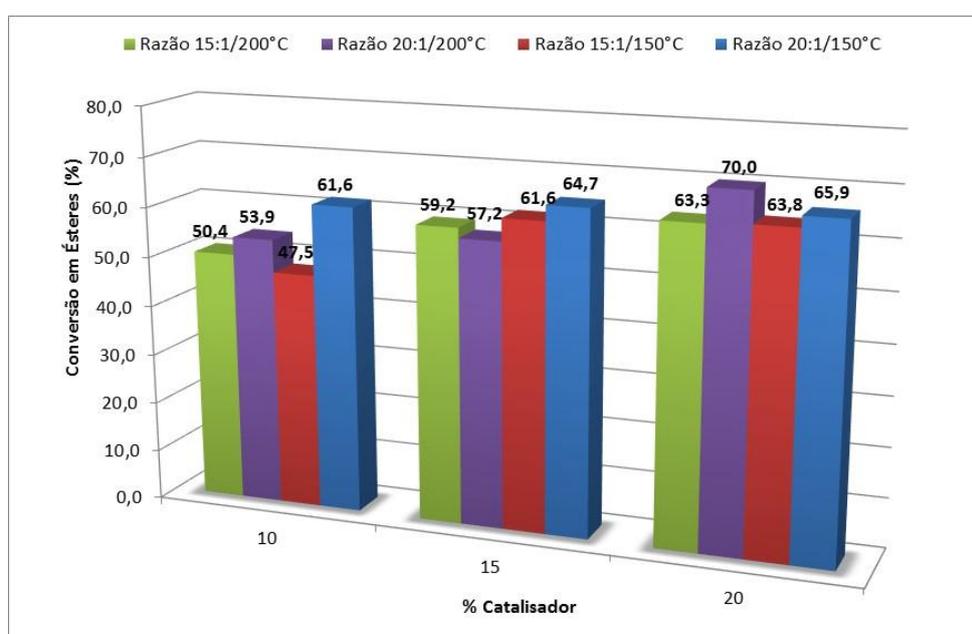
A Tabela 6 apresenta os valores da acidez após a reação de esterificação. A diminuição da acidez indica a formação de ésteres. O ensaio que apresentou ao melhor resultado foi o ensaio 12, com temperatura de 200^oC, razão molar álcool/ácidos graxos 20:1 e 20% de catalisador, ou seja, com todas as variáveis em seus valores máximos.

Tabela 6: Percentual de acidez dos ensaios realizados após a reação de esterificação de acordo com o planejamento experimental.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão (álcool:ácidos graxos)	% Catalisador	% Acidez
1	150	15:1	10	34,10
2	150	15:1	15	24,90
3	150	15:1	20	23,50
4	150	20:1	10	24,90
5	150	20:1	15	22,90
6	150	20:1	20	22,10
7	200	15:1	10	32,20
8	200	15:1	15	26,50
9	200	15:1	20	23,80
10	200	20:1	10	29,90
11	200	20:1	15	27,80
12	200	20:1	20	19,50

A Figura 20 apresenta a conversão dos ácidos graxos residuais em ésteres na temperatura de 150°C e 200°C, variando a razão molar álcool/ácidos graxos entre 15:1 e 20:1, percentual de catalisador entre 10%,15% e 20%. O valor mais elevado da conversão (70%) e foi obtido com razão molar 20:1 e 20% de catalisador com temperatura de 200°C.

Figura 20. Conversão em ésteres a 150 e 200°C



6.4 Caracterização do biodiesel final

A amostra que apresentou o melhor resultado de conversão em ésteres, avaliada pelo menor índice de acidez, foi misturada na proporção de 5% para 95% e 10% para 90% com o biodiesel produzido por rota industrial tradicional (Empresa Oleoplan). Os *blends* foram enviados para análise de qualidade e certificação na empresa Saybolt Concremat, credenciada pela ANP.

A amostra do *blend* contendo 10% dos ésteres etílicos, desenvolvida neste trabalho não apresentou resultados compatíveis com as normas de qualidade exigidos pela ANP. A amostra apresentou teor de água, glicerina total, monoglicerol e triglicerol superiores aos valores máximos permitidos pelas normas, e teor de éster inferior ao mínimo exigido, inviabilizando seu uso comercial, conforme pode ser visualizado na Tabela 7 (O resultado de análise é apresentado no ANEXO II).

Tabela 7: Análise do biodiesel final obtido para o *blend* de 10% dos ésteres de ácidos graxos residuais.

Propriedade Analisada	Método de Análise	Unidade	Especificação	Resultado Obtido
Aspecto/Temperatura lida em °C	Visual	-	NOTA 1	-
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	Kg/m ³	850,0 À 900,0	-
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D445	mm ² /s	3,000 À 6,000	-
Teor de água	ASTM D6304	mg/Kg	200 MÁX	1000
Contaminação Total	EN12662	mg/Kg	24 MÁX	-
Ponto de Fulgor	ASTMD83	°C	100,0 MÍN	-
Teor de Éster	EN14103	%MASSA	96,5 MÍN	95,3
Cinzas Sulfatadas	ASTMD874	%MASSA	0,020 MÁX	(-)
Enxofre Total	ASTMD5453	mg/Kg	10 MÁX	
Sódio + Potássio	NBR15553	mg/Kg	5 MÁX	3,8
Calcio + Magnésio	NBR15553	mg/Kg	5 MÁX	2,1

Fósforo	NBR15553	mg/Kg	10 MÁX	2,3
Corrosão ao Cobre, 3H a 50°C	ASTM D130	-	1 MÁX	
Ponto de entupimento	ASTMD6371	°C	19 MÁX	
Índice de acidez	ASTMD664	mg de HOH/g	0,50 MÁX	0,48
Glicerol Livre	ASTMD6584	%MASSA	0,02 MÁX	0,06
Glicerol Total	ASTMD6584	%MASSA	0,25 MÁX	0,33
Monoglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,70 MÁX	0,86
Diglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,20 MÁX	0,11
Triglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,20 MÁX	0,31
Metanol ou Etanol	EN 14110	%MASSA	0,20 MÁX	-
Índice de iodo	EN 14111	g de I ₂ /100g	ANOTAR	-
Estabilidade Oxidativa a 110°C	EM 14112	HORAS	6 MÍN	-
Número de Cetano	ASTM D 613		Anotar	-

A tabela 8 mostra os resultados obtidos para o *blend* de 5%, comparando os mesmos com a especificação vigente na Agência Nacional Petróleo e Biocombustíveis (ANP).

Tabela 8: Certificação do biodiesel final obtido a partir do *blend* de 5% dos ésteres de ácidos graxos.

Propriedade Analisada	Método de Análise	Unidade	Especificação	Resultado Obtido
Aspecto/Temperatura lida em °C	Visual	-	NOTA 1	L 1.1/24,2
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	Kg/m ³	850,0 À 900,0	876,4
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D445	mm ² /s	3,000 À 6,000	4,26
Teor de água	ASTM D6304	mg/Kg	200 MÁX	124

Contaminação Total	EN12662	mg/Kg	24 MÁX	20,1
Ponto de Fulgor	ASTMD83	°C	100,0 MÍN	146,0
Teor de Éster	EN14103	%MASSA	96,5 MÍN	98,8
Enxofre Total	ASTMD5453	mg/Kg	10 MÁX	1,9
Sódio + Potássio	NBR15553	mg/Kg	5 MÁX	3,1
Cálcio + Magnésio	NBR15553	mg/Kg	5 MÁX	1,7
Fósforo	NBR15553	mg/Kg	10 MÁX	1,6
Corrosão ao Cobre, 3H a 50°C	ASTM D130	-	1 MÁX	1
Ponto de entupimento	ASTMD6371	°C	19 MÁX	+8
Índice de acidez	ASTMD664	mg de HOH/g	0,50 MÁX	0,44
Glicerol Livre	ASTMD6584	%MASSA	0,02 MÁX	0,01
Glicerol Total	ASTMD6584	%MASSA	0,25 MÁX	0,17
Monoglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,70 MÁX	0,54
Diglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,20 MÁX	0,15
Triglicerol	ASTMD6584	%MASSA	0,20 MÁX	0,03
Metanol ou Etanol	EN 14110	%MASSA	0,20 MÁX	0,06
Índice de iodo	EN 14111	g de I ₂ /100g	ANOTAR	60
Estabilidade Oxidativa a 110°C	EM 14112	HORAS	6 MÍN	7,0

Estes resultados mostraram que o produto final da mistura de 95% de biodiesel produzido em rota industrial com 5% do biodiesel produzido através da esterificação dos ácidos graxos residuais, conforme o procedimento apresentado neste trabalho, via catalise heterogênea usando o ácido nióbio, atendeu as especificações da norma 007/14 da ANP. (O resultado de análise é apresentado no ANEXO III).

7.0 CONCLUSÕES

A matéria prima para a produção de biodiesel nesse trabalho foi uma corrente de ácidos graxos residuais, oriunda do processo de purificação da glicerina gerada na reação de transesterificação do biodiesel com metanol e metilato de sódio como catalisador. Esses ácidos graxos residuais foram esterificados utilizando a catálise heterogênea e o etanol.

A prospecção de patentes sobre o tema mostrou que há uma tendência crescente na pesquisa de novas tecnologias para produção de biodiesel, mas que ainda existem poucos depósitos de patentes nesta área realizados pelo Brasil.

A utilização de etanol como agente esterificante e do catalisador ácido níobico em pó, HY-340, possibilitou conversões em ésteres relativamente altas, em torno de 70 %, para os ácidos graxos.

O *blend* utilizando 5% de ésteres etílicos produzidos a partir dos ácidos graxos residuais e 95% do biodiesel obtido pelo processo convencional de transesterificação atendeu as especificações da ANP e está sendo prevista a sua comercialização pela empresa OLEOPLAN NORDESTE, onde foi realizado todo o procedimento experimental deste trabalho.

O processo industrial tradicional de produção do biodiesel é largamente utilizado, em especial por seus baixos custos e pelo atendimento as especificações do produto final. Este processo traz muitos impactos ambientais, pois gera grande quantidade de resíduos.

Esse trabalho permitiu a associação de um processo industrialmente consolidado com um processo inovador aplicado ao resíduo gerado na purificação do glicerol na formação de ésteres etílicos, que foram adicionados por mistura ao produto biodiesel convencional, buscando uma tecnologia mais limpa, permitindo a aplicação de uma nova tecnologia industrial visando ao mesmo tempo melhorias econômicas e ambientais.

8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar experimentos em reator diferencial para elaboração mais precisa da taxa de conversão.

- ✓ Investigar a desativação do catalisador (envelhecimento, depósito de material estranho sobre os sítios ativos do catalisador - entupimento ou envenenamento), a fim de possibilitar a regeneração do mesmo.

- ✓ Realizar estudos de rendimento, custos e benefícios do uso de etanol e do catalisador heterogêneo.

- ✓ Realizar estudos em escala piloto.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

USO DO ÁCIDO GRAXO RESIDUAL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA CATÁLISE HETEROGÊNEA E ROTA ETÍLICA M.S. DOURADO; J.A.M CARNEIRO JR; D.A.G.ARANDA; E.A SALES

I Simpósio Nacional Sobre Bioenergia, Tecnologia e Sustentabilidade 10 e 11 de novembro 2014 FTC Salvador /BA.

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA

M.S. DOURADO; J.A.M CARNEIRO JR; D.A.G.ARANDA; E.A SALES

8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis: Tecnologias, Sociedade e Ambiente 15 e 17 de abril 2015 Cuiabá /MT.

USO DOS ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DA PURIFICAÇÃO DO GLICEROL COMO MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA E ROTA ETÍLICA

M.S. DOURADO; J.A.M CARNEIRO JR; D.A.G.ARANDA; E.A SALES

10º Congresso Internacional de Bioenergia 15 e 16 de julho 2015 São Paulo /SP

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R., & ARANDA, D. A. Análise de reatividade e modelagem empírica da esterificação de compostos modelos sobre ácido níobico para produção de biodiesel. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise. ISSN 1980-9263 p. 7, 2007.

AGROPALMA: www.agropalma.com.br. Acesso em: 20/11/2014.

ALTIN, R. Ç. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. Energy Conversion and Management, v.42, 529-538, 2001.

AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND METATERIALS. ASTM D 4052: Standard Test Method for Density and API Gravity of liquids by. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2011.

_____.ASTM D 445: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2015.

_____.ASTM D 6304: Standard Test Method Petroleum Products, Lubricating oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2007.

_____.ASTM D 83: Standard Test Method Specification for Red Lead Pigment. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2014.

_____.ASTM D 874: Standard Test Method Test Method for Sulfated Ash from Lubricating oils and additives. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2013.

_____.ASTM D 5453: Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and. Engine oil by Ultraviolet Fluorescence. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2012.

_____.ASTM D 130: Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2012.

_____.ASTM D 6371: Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2010.

_____.ASTM D 664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2011.

_____.ASTM D 6584: Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel, Methyl Esters by Gas Chromatography. ASTM International, west Conshohocken, PA, 2013.

EN 12662, Liquid Petroleum Products. Determination of total Contamination in middle distillates, diesel fuels and fatty acid methyl esters. Standard by BSI Group, 2012.

EN 14103, Fat and oil Derivatives Fatty Acid Methyl Esters Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Standard by DIN adopted European Standard, 2015.

EN 14110, Fat and oil Derivatives Fatty acid methyl esters Determination of methanol Content. Standard by DIN adopted European Standard, 2003.

EN 14111, Fatty Acid Methyl Esters, Determination of iodine value in Fatty Acid Methyl Esters, Hereinafter referred. Standard by DIN adopted European Standard, 2003.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011. <disponível em: < www.anp.gov.br>. Acesso em: novembro de 2015.

ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters*, 122, p. 20-25, 2008.

ARANDA, D. A., & ANTUNES, O. A. *Patente Nº* PI0500333-4, 2005. ASAKUMA, Y. et. al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel*, London, v. 88, n. 5, p.786-791, May 2009.

ARANDA, D.A.G. et al; The use of acids, niobium oxide, and zeolites catalysts for esterification reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 22, p. 709-716, 2009.

ATIKINS, P.W. *Físico-Química*. 6ªed. V3, Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1999.

ATKINS, P., PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 8. ed. Nova York: Oxford Press. 2006

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Glycerin processing. In: HUI, Y. H. (Ed.). *Bailey's industrial oil and fat products*. 5 ed. New York: John Wiley, 1996. v. 5, p. 275-308.

BALAT, M., BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Review Applied Energy*. V. 87, No.6, p. 1815-1835, 2010.

BALAT, M. B. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, v.49, 2727-2741, 2008.

BASU, H., NORRIS, M. *Chem. Abstr.*, 554, 167, 1996.

BEZERGIANNI, S; KALOGIANNI, A. Hydrocracking of Used Cooking Oil for Biofuels Production. *Chemical Process Engineering Research Institute – CPERI, Center for Research and Technology Hellas, Greece*, 2009.

BIELANSKY, Peter; REICHHOLD, Alexander; SCHÖNBERGER, Christoph. Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 49, Issue 8, August 2010, Pages 873-880, ISSN 0255-2701. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270110001054>>. Acesso em: março de 2014.

BASU, P.; SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P.; RAO, S.; DHUNGANA, A.; ACHARYA, B. An Experimental and Theoretical Investigation on Torrefaction of a Large Wet Wood Particle. *Biores. Techn.*, 2014.

BOLZON, L. B. Nb₂O₅ **como** fotocatalisador para a degradação do índigo de carmina. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A.; New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, v.106, p. 190-192, 2005.

BOOCOCK, D.G.V.; KONAR, S.K.; ZHOU, W. Ethyl esters from the single-phase basecatalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 2003; 80(4), p.367–371.

BRAGA, V. S. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobaltos (III) aplicados em reações de esterificação e transesterificação. 2007. 114 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de Brasília, Brasília.

BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on sílica-alumina catalysis. *Catalysis Today*, v. 133, p.106-112, 2008.

BOTTON, Vanderléia et. al. Craqueamento termo catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 35, n. 4, 2012. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422012000400004>. Acesso em março de 2014.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transaction of the ASAE*, v.44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2008.

CASTELLANELLI, Carlo Alessandro. Estudo da viabilidade de produção de biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

CEBIN S.F. C; COLONELLE S.A. T; RASPE T.D; et. al. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais* V. 8 N.3. Pág. 901-908. Dez. 2012.

CORDEIRO C. S., SILVA F. R., WYPYCH F. RAMOS L.R. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres graxos (Biodiesel)- Revisão. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, Pág. 477-486, 2011.

CHISTOFF, Paulo. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, 2007.

DEMIRBAS, AYHAN. Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis. Trabzon, Turkey, 2002.

DERMIBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion Management, vol. 48, n. 3 p. 937 – 941 2007.

DIAS F.R.F., FERREIRA V.F., CUNHA A.C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. Rev. Virtual Quim. Vol. 4 No. 6, Pág. 840 871.

DOMINGOS A.K. Produção de Biodiesel via Catálise Heterogênea. Tese de Doutorado. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

DUPONT J. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. Química Nova, vol. 20 No 6. Pág. 825-831, 2000.

FARIA M. M. Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta. Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

FERRARI, R., OLIVEIRA, V., & SCABIO, A. Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. Química Nova, v.28, p. 19-23, 2005.

FUKUDA H., KONDO A., NODO H.; Review - Biodiesel fuel production by transesterification of oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

GARCILASSO, V. P., LORA, B. A, RENATA GRISOLI e COELHO, S. T. Biocombustíveis líquidos para transporte: etanol, biodiesel e tecnologia de segunda geração. Disponível: http://www.osetoreletrico.com.br/web/documentos/fasciculos/Ed8_0_fasc_renovaveis_cap8.pdf. Acesso em: abril de 2014.

GAZZONI, D. L. Panorama Energético Atual e Perspectivas Futuras. Revista biodiesel br.com, 2008. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/agro-energia.htm>>. Acesso em: maio de 2009.

GERHARD, K.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. Manual do Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

GERIS R., SANTOS N.A.C., AMARAL B.A., MAIA I.S., CASTRO V.D., CARVALHO J.R.M. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, Pág. 1369-1373, 2007.

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D. ROCHA, L. L. L., DOMINGOS, A. K, MONTEIRO, R. S. PERES, J. S., FURTADO, N. C., TAFT, C. A., ARANDA, D. A. G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. *Journal of Physical. Organic Chemistry*, v. 24, p. 54-64, 2010.

GRAFZIOLA, F., SOLIS, V. S., & CURI, R. Estrutura Química e Classificação dos Ácidos Graxos. In: *Entendendo a Gordura e os Ácidos Graxos*, pág. 7-23, 2002.

GRYGLEWICZ, G. Rapeseed oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology*, v. 70, s.n. p. 249-253, 1999.

HAMAGUCHI, M., CARDOSO, M., VAKKILAINEN, E.; Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills—Potential and Prospects, *Energies* 2012, 5, page 2288-2309.

HOOGENDOORN, A.; ADRIAANS, T.; KASTEREN, J.M.N.; JAYARAJ, K.M. Glycerine Purification via Bio-Catalysis and Column Adsorption for High Quality Applications. 12 de novembro de 2007. Disponível em: <http://www.bioenergy.nl/Flex/Site/Download.aspx?ID=2032>. Acesso em: fevereiro 2008.

HUANG, W.X; Synthesis of biodiesel from soybean oil using advced mesoporous heterogeneous KF/ZnO catalysis *Letters*. 107 (2006) 53-59.

http://www.iee.usp.br/biblioteca/producao/2012/Artigos%20de%20Periodicos/garcila_biocombustiveis.pdf, Acesso em: 07/2014.

IGNÁCIO, E. Energia: suas origens e consequências. Núcleo José Reis de Divulgação Científica da ECA/USP. São Paulo, 2007. V. 7, n. 39. Disponível em: <http://www.eca.usp.br/nucleos/njr/voxsocientiae/ercioignacio_38.htm>. Acesso em: abril, 2009.

JIMÉNEZ L.A, JIMÉNEZ, M. I, SANTAMARÍA, G.J, MAIRELES, T.P. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2011; 335:205–9.

JUAN, J.C.;ZHANG, J.Z.; YARMO,M.A.12- Tungstophosphoric acid supported on MCM -41 for esterification off fatty acid under solvent – free condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Amsterdam*, v. 267, n.4, p.265 -271, Apr. 2007.

KAWAHARA, Y, ONO, T. *Chem. Abstr.*, 554, 167, 1978.

KNOTHE, G., GERPEN, J.V., KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005. Of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Apple Catal.* N.94, 2009.

KONCAR, M.; MITTELBAACH, M.; GOSSLER, H.; HAMMER, W. Method for preparing fatty acid alkyl esters. US 20030004363, 4 junho 2002, 2 Janeiro 2003.

LAM, M.K, LEE K.T, MOHAMED A.R, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology: Advances* 2010; 28:500–18.

LEÃO, S. L. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

LUXEM, F. J.; GALANTE, J. H.; TROY, W. M.; BERNHARDT, R. R. Method of making alkyl esters using glycerin. United States Patent 7087771, novembro, 2004.

MA, F., HANNA, M. BIOR. TECH., v. 70, p. 1-15, 1999. 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, n. 3, p. 248-268, 2006.

MCMURRY J. Química Orgânica v.1 e 2. Tradução da 6ª edição norte americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

MARCHETTI J.M., Errazu A.F.; Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass and Bioenergy (2008), 32:892 – 895.

MEHER, L.C., SAGAR, V. NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 10, N. 3, Pg. 248-268, 2006.

MELO JÚNIOR, C. A. R. Esterificação catalítica e não catalítica para síntese de biodiesel em reator micro-ondas. Dissertação de mestrado. Universidade Tiradentes – Sergipe, 2008.

MME - Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2030. Brasília. Disponível: EPE, 2007 www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/ppt/riodejaneiro/Donato-Esterificacao.pdf - Acesso em 24/11/2014.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R.T.P.; MONTEIRO Jr, N.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióico. 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.

MORETTO, E. & FETT, R. Tecnologia de óleos de gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, v.150, 1998.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDINNI, H.; Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. Bioresource Technology, 56, p. 19 – 24 1996.

NASCIMENTO, S. F. do. Novo processo de síntese de nano partículas de óxidos mistos de Nb₂O₅-Al₂O₃. 2005. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.

OLIVEIRA, J.F.G. et al. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. Renewable Energy, Oxford, v. 35, n. 4, p.2581-2584, June 2001.

OLIVEIRA, F. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. Quím. Nova [online], v. 28, p. 3-8, 2008. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>>. Acesso em: 02/ 2014.

OMAR W.N.N.W, AMIN N.A.S.A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35:1329 –38.

PARENTE, E.J. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num País engraçado. Fortaleza, 2003.

PEREIRA, A.L.C. Efeito das Condições de Preparação Sobre as Propriedades do Óxido de Zircônio Sulfatado Contendo Ferro. (2004.119 p. (Dissertação de Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004).

PETERLE, S.K.; LACERDA JR, V.; SANTOS, R.B; GRECO, S.J.; CASTRO, E.V.R. Efeito da Temperatura na Reação de Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Pentóxido de Níbio Como Catalisador. 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, 2009.

PLÁ, J. A. Histórico do Biodiesel e suas Perspectivas, 2003. Portal da Agropalma. (s.d.). Disponível em: www.agropalma.com.br. Acesso em: 01/2015

PORTAL BIODIESEL BR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>, 2014. Acesso em: 11/2014

RATHMANN, R., BENEDETTI, O.PLÁ, J. A., & PADULA, A. D. Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica na Matriz Energética Brasileira, 2005.

GAIO, L. M.; SILVA, J. S.; RODRIGUES, J. P.; GHESTI, G. F.; CURADO, I. C.; RIBEIRO, B. P. M; AGUIAR, J. S. Conscientização e Execução de Projeto Ambiental a Partir do Projeto Extensão Biogama no Gama. In: seminário de extensão universitária da região centro-oeste. Goiânia-GO. 2012.

REDDY, C.R. et al. Bronsted and Lewis Acidity of Modified Montmorillonite Clay Catalyst Determined by FTIR spectroscopy. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 141, n. 1, p.157-160, Mar.2009.

SAMPAIO, M. J. F. Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química Instituto Politécnico de Bragança – Bragança 2008.

SANTOS, A. F. X. G. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel: Metanólise de Óleo de Soja Sobre Hidrocalcites de Magnésio e Alumínio Modificada. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa – Lisboa, 2007.

SILVA, C. S. Níbio Balanço Mineral Brasileiro - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2001. P. 1-17. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp. Banco Arquivo=361 >

SILVEIRA, B. I. Produção de biodiesel: análise e projeto de reatores químicos. São Paulo: Biblioteca pág. 413,2011.

SCHUCHARDT, U.F., LOPES, G.C. Brazil Patent, PI8202429, Universidade Federal da Bahia, 1998.

SOLOMONS, G., & FRYHLE, C. Química Orgânica. Rio de Janeiro: LTC, 7ª Edição, 2001.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides Based Diesel Fuels. Renewable Sustainable Energy Reviews, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUAREZ P.A.Z., MENEGHETTI S.M.P., MENEGHETTI M.R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: algumas aplicações da catálise no óleo química. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, Pg. 667-676, 2007.

SUAREZ Z. A. P., MENEGHETTI P. M. S. “70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil”. *Química Nova*, Vol. 30, No. 8, páginas: 2067-2071, 2007.

SUAREZ Z. A. P., MENEGHETTI P. M. S. e WOLF R. C.: “Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica”. *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, páginas: 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A., & MENEGHETTI, S. M. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, Vol. 28, NR. 1, p. 19-23, 2005. INTERNATIONAL AGENCY ENERGY – IEA; Sustainable Production of Second- Generation Biofuels, 2007.

TANABE, K; Niobic Acids as an Unusual Acidic Solid Material. *Materials Chemistry and Physics*, v.17, p. 217-225, 1987.

TANABE, K; OKAZAKI, S. Various Reaction Catalyzed by Niobium Compounds and Materials. *Applied Catalysis: A General*, v. 133, p. 191-218, 1995.

THOMPSON, J.C.; HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 22, p. 261-265, 2006.

TURATTI, J. M., GOMES, R., & ATHIÉ, I. Lipídeos: aspectos fundamentais e novas tendências. 78, 2002.

WANG, Y. Ou, S., Liu, P., Xue, F. and Tang, S. 2006. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalyst Analysis: Chemicals*, 252: 107-112.

VIEIRA, A. P. Síntese de Ésteres Monoaquílicos de Ácido Palmítico Utilizando Zeólita e Limpase imobilizada. Dissertação de mestrado. Escola de Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

YEE, K.F, LEE K.T, CECCATO R, ABDULLAH A.Z. Production of Biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst: effect of inter-action between process variables. *Bioresource Technology* 2011; 102: 4285–9.

ZIOLEK, M.; Niobium – containing catalysts – the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, p. 47-64, 2003.

ANEXO I



ESCOLA DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**CERTIFICADO DA QUALIDADE DE B-100(CADASTRO Nº 52)**

Empresa: OLEOPLAN
Análise: Identificação do perfil graxo
Matéria-prima: Oleo de Soja e Gordura Animal

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO	UNIDADE
Teor de éster, min	EN 14103	% massa

TEMPO DE RETENÇÃO	% DE ÁCIDO GRAXO	NOME	FÓRMULA
5.518	6,6043	Caproico	C6:0
12.167	0,0084	Undecanoico	C11:0
13.489	0,0157	Laurico	C12:0
15.695	0,2469	Mirístico	C14:0
16.242	0,0165	Miristoléico	C14:1
17.850	9,5765	Palmitico	C16:0
18.152	0,2219	Palmitoléico	C16:1
18.983	0,1064	Heptadecanoico	C17:0
19.272	0,0826	Cis-10-Heptadecanoico	C17:1
20.198	2,3598	Estearico	C18:0
20.481	20,7612	Oléico	C18:1n9c
21.103	52,0795	Linoléico	C18:2n6c
21.918	6,9878	Linolénico	C18:3n3
22.732	0,1796	Araquídico	C20:0
23.025	0,1658	Gadolínico	C20:1
23.161	0,1659	Gadolínico	C20:1
25.135	0,0375	Eicosapentanoico	C20:5
25.512	0,1296	Behénico	C22:0
26.151	0,0329	Erácico	C22:1n9
27.244	0,0514	Tricosanoico	C23:0
29.138	0,1697	Limocérico	C24:0

Rio de Janeiro, 18 de Julho de 2014

Donato Aranda

Prof. Donato A. G. Aranda
(AC Certisign RFB G3 ICP Brasil - a8 96 9f 4e 8c 23 c4 ee 23 64 19 65 d0 2c 25 10 95 4a 2f 3b)
Escola de Química/UFRJ
CRQ 03314401, 3ª Região
E-mail: donato@eq.ufrj.br

REGISTRO: 004_Julho_2014

ANEXO II



RELATÓRIO DE ENSAIO	Nº:	094
CENTRO DE CUSTO	Nº:	0.9.000.0050
PEDIDO DE ENSAIO	Nº:	14679
PÁGINA	Nº:	06/01
JOB	Nº:	107315

A : OLEOPLAN NORDESTE INDÚSTRIA DE BIOCOMBUSTIVEL LTDA.
 Referência : AMOSTRA TESTE
 Amostra : IRAQUARA/BA

ANÁLISE DE BIODIESEL B100

AMOSTRAGEM			
ORIGEM	-	TANQUE:	-
DATA DA AMOSTRAGEM:	-	HORÁRIO DE AMOSTRAGEM	-
DATA DE ENTRADA:	24/04/15	HORÁRIO DE ENTRADA:	16:25
DATA DO INÍCIO DO ENSAIO:	24/04/15	DATA DO TÉRMINO DO ENSAIO:	25/04/15
N.º DO LOTE:	-	LACRE:	-

INFORMAÇÕES ADICIONAIS
Especificações de acordo com a Resolução ANP N.º 45 de 25.08.2014 – DOU 28.08.2014. Regulamento Técnico ANP n.º 03/2014.

RESULTADOS OBTIDOS				
PROPRIEDADE ANALISADA	MÉTODO DE ANÁLISE	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO OBTIDO
MASSA ESPECÍFICA À 20°C	ASTM D 4062	Kg/m ³	920,0 À 900,0	-
VISCOSIDADE CINEMÁTICA À 40°C	ASTM D 445	mm ² /s	3,000 À 6,000	-
TEOR DE ÁGUA	ASTM D 6304	mg/kg	200 MÁX.	1000 (*)
CONTAMINAÇÃO TOTAL	EN 12662	mg/kg	24 MÁX.	-
PONTO DE FULGOR	ASTM D 93	°C	100,0 MÍN.	-
TEOR DE ÉSTER	EN 14100	%MADSA	96,5 MÍN.	95,0 (*)
CINZAS SULFATADAS	ASTM D 874	%MADSA	0,020 MÁX.	(#)
CINIFRTE TOTAL	ASTM D 5453	mg/kg	10 MÁX.	-
SÓDIO + POTÁSSIO	NBR 15553	mg/kg	5 MÁX.	2,0
CÁLCIO + MANGÊSIO	NBR 15553	mg/kg	5 MÁX.	2,1
FÓSFORO	NBR 15553	mg/kg	10 MÁX.	2,3
CORROSÃO AO COBRE, 2H À 50°C	ASTM D 130	-	1 MÁX.	(#)
PONTO DE ENTURPECIMENTO	ASTM D 6371	°C	19 MÁX.	-
ÍNDICE DE ACIDIZ.	ASTM D 664	mg de KOH/g	0,50 MÁX.	0,48
GLICEROL LIVRE	ASTM D 6584	%MADSA	0,02 MÁX.	0,058 (*)
GLICEROL TOTAL	ASTM D 6584	%MADSA	0,25 MÁX.	0,200 (*)
MONOGLICEROL	ASTM D 6584	%MADSA	0,70 MÁX.	0,861 (*)
DIGLICEROL	ASTM D 6584	%MADSA	0,20 MÁX.	0,109
TRIGLICEROL	ASTM D 6584	%MADSA	0,20 MÁX.	0,212 (*)
METANOL CUETANOL	EN 14110	%MADSA	0,20 MÁX.	-
ÍNDICE DE IODO	EN 14111	g de I ₂ /100g	ANOTAR	-
ESTABILIDADE OXIDATIVA À 110°C	EN 14112	HORAS	8 MÍN.	-
NÚMERO DE CETANO	ASTM D 613	-	ANOTAR	(#)

OBSERVAÇÕES
Nota T: L.L.L. = Limpo e isento de impurezas. (#): ANÁLISE TRIMESTRAL. (*): ITEM FORA DE ESPECIFICAÇÃO

Candeias, 25 de Abril de 2015.

Danilo Cajul Silva
 Chefe de Laboratório
 CRQ 07402424 - 7ª REGIÃO

ANEXO III



RELATÓRIO DE ENSAIO	RP:	775
CENTRO DE CUSTO	RP:	0.4.9.003.0050
PEDIDO DE ENSAIO	RP:	10895
PÁGINA	RP:	01/01
JOB	RP:	338414

A : OLEOPLAN NORDESTE INDÚSTRIA DE BIOCOMBUSTIVEL LTDA.
Referência : Lote n.º 140809-IRA
Amostra : TQ-15T2D - IRAQUARA/BA

ANÁLISE DE BIODIESEL B100

AMOSTRAGEM			
ORIGEM	BOMBADEJA + 40% SEBO	TANQUE	15T2D
DATA DA AMOSTRAGEM	30/08/14	HORÁRIO DE AMOSTRAGEM	02:00
DATA DE ENTRADA	30/08/14	HORÁRIO DE ENTRADA	08:50
DATA DO INÍCIO DO ENSAIO	30/08/14	DATA DO TÉRMINO DO ENSAIO	30/08/14
N.º DO LOTE	140809-IRA	LACRE	000201

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Especificações de acordo com a Resolução ANP N.º 45 de 25.08.2014 – DOU 26.08.2014, Regulamento Técnico ANP n.º 03/2014.

RESULTADOS OBTIDOS

PROPRIEDADE ANALISADA	MÉTODO DE ANÁLISE	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO OBTIDO
ASPECTO / TEMPERATURA LÍQUIDA EM °C	VISUAL	-	NOTA 1	L.L. / 24.2
MASSA ESPECÍFICA À 20°C	ASTM D4052	kg/m³	890,0 À 900,0	875,4
VISCOSIDADE CINEMÁTICA À 40°C	ASTM D445	mm²/s	3,000 À 6,000	4,258
TEOR DE ÁGUA	ASTM D1524	mg/kg	300 MÁX.	124
CONTAMINAÇÃO TOTAL	EN 12962	mg/kg	24 MÁX.	25,1
PONTO DE FULGOR	ASTM D93	°C	100,0 MÍN.	146,0
TEOR DE ÉSTER	EN 14102	MASSA	99,0 MÍN.	99,0
CINZAS SULFATADAS	ASTM D874	MASSA	0,020 MÁX.	001
ENXOFRE TOTAL	ASTM D2459	mg/kg	10 MÁX.	1,9
SÓDIO - POTÁSSIO	NBR 15593	mg/kg	5 MÁX.	3,1
CÁLCIO - MAGNÉSIO	NBR 15593	mg/kg	5 MÁX.	1,7
FÓSFORO	NBR 15593	mg/kg	10 MÁX.	1,8
CORROSÃO AO COBRE 2H À 50°C	ASTM D130	-	1 MÁX.	1
PONTO DE ENTURPECIMENTO	ASTM D6371	°C	19 MÁX.	-6
ÍNDICE DE ACIDIZ	ASTM D664	mg de KOH/g	0,50 MÁX.	0,44
GLICÉROL LIVRE	ASTM D659	MASSA	0,20 MÁX.	0,203
GLICÉROL TOTAL	ASTM D659	MASSA	0,25 MÁX.	0,174
MONOGLICÉROL	ASTM D659	MASSA	0,20 MÁX.	0,038
DIGLICÉROL	ASTM D659	MASSA	0,20 MÁX.	0,145
TRIGLICÉROL	ASTM D659	MASSA	0,20 MÁX.	0,028
METANOL OU ETANOL	EN 14110	MASSA	0,20 MÁX.	0,06
ÍNDICE DE FODD	EN 14111	g de g/100g	ANOTAR	80
ESTABILIDADE OXIDATIVA À 110°C	EN 14112	HORAS	6 MÍN.	7,0
NÚMERO DE CETANO	ASTM D613	-	ANOTAR	001

OBSERVAÇÕES

Nota 1: L.L. = Limpo e livre de Impurezas.

##: ANÁLISE TRIMESTRAL.

Lacres: CARGA: 000202 DESCARGA: 000203

Candeias, 30 de Agosto de 2014

Daniilo Cajal Silva
Chefe de Laboratório
CRQ 07402424 - 7ª REGIÃO