



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE
LICENCIATURA QUÍMICA



AMANDA DE SENA GUSMÃO

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA**

Recife, 2019

AMANDA DE SENA GUSMÃO

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção de título de Licenciada em Química, pelo curso de Licenciatura Plena em Química da UFRPE.

Orientador: Profº. Dr. Manoel de Farias Souza Filho.

Co-Orientador: Me. Benjamim Henrique de Lima e Silva

Recife, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

G982a Gusmão, Amanda de Sena.
Avaliação das concentrações dos ácidos e ésteres graxos na
Produção de biodiesel de óleo de soja por transesterificação alcalina
/ Amanda de Sena Gusmão. – Recife, 2019.
53 f.: il.

Orientador(a): Manoel de Farias Souza Filho.
Coorientador(a): Benjamim Henrique de Lima e Silva.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade
Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife,
BR-PE, 2019.
Inclui referências.

1. Ácidos graxos 2. Biodiesel 3. Ésteres graxos 4. Soja
5. Transesterificação alcalina I. Souza Filho, Manoel de Farias,
orient. II. Silva, Benjamim Henrique de Lima e, coorient. III. Título

CDD 540

AMANDA DE SENA GUSMÃO

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de licenciada em Química pela banca examinadora representada pelos membros:

Aprovado em:

Orientador

Dr. Manoel de Farias Souza Filho (UFRPE)

Co-orientador

Me. Benjamim Henrique de Lima e Silva (UFPE)

Examinador 1

Dr(a) Katia Cristina Silva de Freitas (UFRPE)

Examinador 2

Dr. Clécio Souza Ramos (UFRPE)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida, por nunca me desamparar mesmo nos momentos mais difíceis, por sua misericórdia e amor por mim e pelos que me rodeiam. Sem Ele eu nada seria.

Aos meus pais (Lenilza e Cláudio), meus irmãos (Thiago e Gabriel), meu sobrinho (Gabriel), minha tia (Lenise) que sempre estiveram ao meu lado, pelo amor incondicional, dedicação, apoio e incentivo. Vocês sempre vão ser o meu porto seguro.

Ao meu esposo Benjamim Henrique por todo amor, compreensão, carinho, dedicação e companheirismo. E por toda a ajuda, conselhos e ensinamentos que me passou ao longo do curso e, principalmente, para a elaboração deste trabalho. Seria muito mais difícil se não tivesse você ao meu lado. “Pro que der e vier”.

Ao meu orientador, professor Dr. Manoel Farias (Taperoá) por aceitar me orientar e colaborar para a construção deste trabalho.

Aos meus amigos/irmãos (Danilo, Tassia, Márcia, Nathalia, Mark e Alexsandra) e minha madrinha de curso (Jordana) que foram minha família no período de intercâmbio, por todo carinho, paciência, noites em claro estudando, conversas fiadas, brigas e reconciliações, foi muito bom viver tudo aquilo com vocês. Aos amigos e colegas do PLI e de Coimbra, em especial Mari e Joana, a experiência não teria sido a mesma se não fosse com vocês e aos meus amigos e colegas da UFRPE pelo companheirismo no decorrer do curso.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, em especial a professora Ruth, por toda assistência ao longo do curso.

Ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra e seus gestores, em especial a professora Dra. Elisa e o professor Dr. António Canelas, pela diligência e acolhimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mobilidade concedida através do “Programa de Licenciaturas Internacionais (PLI)” no período de 2013 a 2015.

E a todos os familiares, amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação. Meus sinceros agradecimentos!

E o fim é belo, incerto, depende de como você
vê. O novo, o credo, a fé que você deposita em
você e só.

(O Anjo Mais Velho – O Teatro Mágico)

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível alternativo ao diesel de petróleo. É constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos. Normalmente é obtido por transesterificação alcalina de oleaginosas ou gordura animal com álcoois de cadeias curtas como o metanol e o etanol. A transesterificação para produção de biodiesel é um processo que envolve efeitos de transferência de massa e de reação química. Nesse sentido, álcoois (metanol ou etanol) e óleo de soja refinado foram misturados na razão molar álcool:óleo de 6:1 e agitados à temperatura de 60 °C com velocidade de agitação de 600 rpm a fim de se analisar a transferência de massa dos ácidos graxos individuais que compõem o óleo de soja para fase álcool, tendo em vista o processo de transesterificação para a obtenção de biodiesel. Amostras da fase álcool foram coletadas ao longo do tempo, transesterificadas usando método analítico e analisadas por cromatografia gasosa. No processo reativo, biodiesel foi produzido a partir de óleo de soja refinado, utilizando os álcoois metanol e etanol. Operou-se os experimentos nas condições especificadas acima, utilizando hidróxido de sódio como catalisador na concentração de 0,5 % (m/m) em relação ao óleo. As evoluções das concentrações de ésteres alquílicos (biodiesel) ao longo do tempo foram obtidas por análises em cromatografia gasosa. Análise comparativa foi feita da avaliação temporal e dos rendimentos dos ésteres graxos individuais. A análise dos resultados mostrou que os ácidos graxos em maiores concentrações na matéria-prima (C16:0; C18:1; C18:2) alcançaram maiores níveis de transferência de massa na fase álcool (etanol; metanol). Nos sistemas reativos, observou-se que os ésteres de ácidos palmíticos e linoléicos foram favorecidos no processo enquanto que os de ácidos oléicos apresentaram menor reatividade.

Palavras chave: ácidos graxos, biodiesel, ésteres graxos, soja, transesterificação alcalina.

ABSTRACT

Biodiesel, a biofuel alternative to petroleum diesel, consists of a mixture of monoalkyl esters of fatty acids. The most common method of obtaining biodiesel is through the reaction of alkaline transesterification of oleaginous or animal fat with alcohols of short chains, such as methanol and ethanol. Transesterification for biodiesel production is a process involving mass transfer and chemical reaction effects. In this sense, alcohols (methanol or ethanol) and refined soybean oil were mixed in the alcohol: oil: 6: 1 molar ratio and stirred at 60 ° C with a stirrer speed of 600 rpm in order to analyze the mass transfer of the individual fatty acids from soybean oil to alcohol phase. Samples of the alcohol phase were collected at determined times, then they were transesterified using an analytical method and analyzed by gas chromatography. In the reactive process, biodiesel was produce from refined soybean oil, using the alcohols methanol and ethanol. The experiments were run under the conditions specified above, using sodium hydroxide as the catalyst at the concentration of 0.5% (w / w) relative to the oil. The evolution of alkyl esters concentrations (biodiesel) over time were obtain by gas chromatographic analysis. Comparative analysis was made of the temporal evolution and yields of the individual fatty esters. The analysis of the results showed that the fatty acids in higher concentrations in the raw material (C16:0; C18:1; C18:2) reached higher levels of mass transfer in the alcohol phase (ethanol, methanol). It was observe in the reactive systems that the esters of palmitic and linoleic acids were favored in the process, whereas those of oleic acids presented lower reactivity.

Key words: fatty acids, biodiesel, fatty esters, soy, alkaline transesterification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição centesimal de ácidos graxos em oleaginosas	24
Tabela 2	Fórmulas químicas e massas molares (MM) dos principais ácidos graxos no óleo de soja. FONTE: SILVA, 2015	25
Tabela 3	Composição centesimal de ácidos graxos no óleo de soja	34
Tabela 4	Valores das seletividades dos ácidos graxos transferidos para a fase metanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.	38
Tabela 5	Valores das seletividades dos ácidos graxos transferidos para a fase etanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.	38
Tabela 6	Valores das seletividades dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.	42
Tabela 7	Valores do rendimento da transferência de massa dos ácidos graxos para a fase etanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm	40
Tabela 8	Valores das seletividades dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm	43
Tabela 9	Valores das seletividades dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm	44
Tabela 10	Valores do rendimento dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm	45
Tabela 11	Valores do rendimento dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico de pizza mostrando as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel em 2017.....	17
Figura 2	Gráfico de barras mostrando a variação da percentagem de biodiesel no diesel no decorrer dos anos	18
Figura 3	Reação global de transesterificação	20
Figura 4	Etapas da transesterificação de triglicerídeos. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 são radicais alquilas; R' é cadeia de triglicerídeo; e “ i ” simboliza os grupos R_1 , R_2 e R_3	21
Figura 5	Esquema das três etapas da reação de transesterificação. R_i representam radicais alquílicos	22
Figura 6	Fórmula estrutural reduzida dos principais ácidos graxos que compõem o biodiesel. FONTE: SILVA, 2012	25
Figura 7	Estrutura utilizada para operação: (a) banho termostático; (b) reator de vidro encamisado; (c) agitador mecânico; (d) condensador para recuperação do álcool. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C.	32
Figura 8	Cromatogramas do óleo de soja utilizado. C16:0 – éster do ácido palmítico; C18:0 – éster do ácido esteárico; C18:1 éster do ácido oleico; C18:2 – éster do ácido linoleico; C18:3 – éster do ácido linolênico.	34
Figura 9	Esquema das etapas de transferência de massa de triglicerídeos entre as fases óleo e álcool. Onde C representa concentração (g/g) e os índices TG, OL, A indicam os triglicerídeos, o óleo e o álcool, respectivamente, e I Simboliza a interface óleo-álcool.....	35
Figura 10	Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase (a) metanol e (b) etanol. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.	36
Figura 11	Evolução dinâmica das concentrações dos ácidos graxos na fase (a) metanol e (b) etanol. Condições: RA:O = 6:1; T = 60°C; N = 600rpm.....	37
Figura 12	Evolução temporal das concentrações de biodiesel: (a) metanol; (b) etanol. Condições: NaOH = 0,50 %(g/g), RA: O: 6: 1, 600 rpm, 333 K.	40
Figura 13	Evolução das concentrações experimentais dos ésteres metílico e etílico individuais. (a) biodiesel metanoico; (b) biodiesel etanoico. Condições: óleo de soja, NaOH/Álcool 0.50 %wt, razão molar álcool: óleo A: O: 6: 1, 600 rpm, 333 K	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B2 – Percentagem de 2% de biodiesel no diesel

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

C14:0 – (éster de) ácido mirístico

C16:0 – (éster de) ácido palmítico

C18:0 – (éster de) ácido esteárico

C18:1 – (éster de) ácido oléico

C18:2 – (éster de) ácido linoléico

C18:3 – (éster de) ácido linolênico

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

MM – massa molar

MME – Ministério de Minas e Energia

RPM – rotação por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	BIODIESEL	15
2.2	ORIGEM DO BIODIESEL	15
2.3	BIODIESEL NO BRASIL	16
2.4	OBTENÇÃO DO BIODIESEL	18
2.5	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA	20
2.5.1	Álcoois	22
2.5.2	Óleo de soja	23
2.5.3	Ácidos graxos	24
2.6	PROPRIEDADES DO BIODIESEL	25
2.6.1	Viscosidade cinemática	26
2.6.2	Ponto de fusão	27
2.6.3	Ponto de fulgor	27
2.6.4	Calor de combustão	28
2.6.5	Número de cetano	28
2.6.6	Estabilidade a oxidação	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	MASSA MOLAR DO ÁLCOOL	30
3.2	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS ÓLEO-ÁLCOOL	30
3.2.1	Método Analítico de Transesterificação de Hartman e Lago (1973)	31

3.3	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA	31
3.4	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	34
4.2	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS ÓLEO-ÁLCOOL	34
4.3	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA	41
5	CONCLUSÃO	47
6	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XIX, combustíveis fósseis derivados de petróleo são utilizados como fonte de energia nos principais meios de transportes humano, tais como aéreo, automotivo, ferroviário e marítimo. São também fundamentais para o crescimento e manutenção de indústrias e usinas elétricas, estando diretamente relacionado com o desenvolvimento nacional e crescimento econômico dos países (HAJJARIA *et al*, 2017; PINTO *et al*, 2005; TRAN *et al*, 2016; NEJAT *et al*, 2015; ISSARIYAKUL, 2014).

No entanto, devido ao caráter não renovável desses combustíveis, a poluição atmosférica gerada com seu uso e os conflitos ocorridos nas principais zonas de extração, que dificultaram sua oferta, forçou a busca por combustíveis alternativos. Nesse contexto, o biodiesel surgiu como alternativa de destaque ao diesel de petróleo, pois se trata de um composto obtido a partir de fontes renováveis e tem menor caráter poluente e tóxico que o diesel de petróleo (SILVA *et al*, 2018; LIKOZAR e LEVEC, 2014; SILVA, 2012; KNOTHE, 2017).

Inserir os biocombustíveis na matriz energética mundial é muito importante por ser energia limpa e sustentável. Além disso, os biocombustíveis poderiam reduzir a dependência de alguns países quanto ao petróleo e seus derivados e beneficiar/incentivar a produção agrícola e a melhoria das condições de vida no campo (SOUZA *et al*, 2016).

O biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos. Seu principal método industrial de produção é através transesterificação alcalina de oleaginosas ou gordura animal utilizando álcoois de cadeia curtas, tais como o etanol, metanol e propanol. Geralmente hidróxidos de sódio ou de potássio são utilizados como catalisadores básicos (SILVA *et al*, 2018; LIKOZAR e LEVEC, 2014; SILVA, 2018; KNOTHE, 2017; FREEDMAN *et al*, 1984; NOUREDDINI *et al*, 1998).

Algumas características do biodiesel, sobretudo: pureza do produto, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação, calor de combustão, lubricidade, e número de cetano, dependem diretamente das propriedades dos ésteres graxos que o compõe como estrutura molecular, comprimento da cadeia de hidrocarboneto e o número de ligações insaturadas (SILVA *et al*, 2018; SILVA, 2012; KNOTHE, 2017; FREEDMAN *et al*, 1984; NOUREDDINI *et al*, 1998; KINNEY e CLEMENTE, 2005).

Por essa razão, informações sobre a evolução temporal e o nível de concentração final dos ésteres graxos individuais, e rendimento dos biodieseis obtidos, permitirão melhor controle sobre o processo de produção de biodiesel e auxiliará na tomada de

decisão a fim de se obter o produto com propriedades químicas adequadas. Nesta direção, avaliou-se, neste trabalho, as reatividades químicas dos ésteres graxos individuais, os perfis de suas concentrações ao longo do tempo e seus níveis finais de concentração nos biodieseis obtidos pela transesterificação de óleo de soja por rotas metílicas e etílicas, usando hidróxido de sódio como catalisador.

Mediante o exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar as concentrações dos ácidos e éteres graxos individuais relacionados à produção de biodiesel por transesterificação, etílica e metílica, de óleo de soja refinado. Os objetivos específicos foram caracterizados como:

- caracterizar a matéria-prima;
- realizar experimentos de transferência de massa entre o óleo de soja e os álcoois metanol e etanol;
- operar a transesterificação do óleo de soja refinado por via metílica e etílica;
- analisar a transferência de massa de ácidos graxos individuais em sistema não reativo contendo óleo de soja refinado e álcool (metanol e etanol);
- analisar a formação de ésteres graxos individuais no processo de transesterificação alcalina, via metílica e etílica, de óleo de soja refinado para produção de biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2018), o biodiesel é um combustível derivado de biomassa renovável, alternativo e de queima limpa. É utilizado em motores de ciclo diesel com aplicação na área automotiva e pretende-se substituir parcial ou totalmente a eficiência mecânica dos combustíveis fósseis derivados de petróleo, sem nenhuma modificação.

O biodiesel é um combustível ecológico, pois é biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos. Em termos técnicos, o biodiesel é um combustível de aquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Sua produção normalmente é realizada através da reação de transesterificação, tendo como matéria prima principal as oleaginosas e gordura de origem animal. Através desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina. Após passar por processos de purificação para adequação à especificação de qualidade, o éster pode ser comercializado como biodiesel, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ANP, 2018).

Os biocombustíveis que são em sua maioria derivados de óleos comestíveis, óleos não comestíveis, gorduras, algas, e óleos de frituras residuais (GNANAPRAKASAM *et al.* 2013). Os óleos comestíveis são os mais vantajosos para a produção do biodiesel, pois apresentam baixos teores de ácidos graxos livres, por outro lado, os óleos residuais possuem altas porcentagens desses ácidos sendo menos vantajosos.

2.2 ORIGEM DO BIODIESEL

O pioneiro na utilização de óleos vegetais como matéria prima para combustível de automóveis foi Rudolph Diesel que em 1900 inventou um motor, que levou seu nome, que funcionava perfeitamente com óleo de amendoim como combustível. Este motor foi apresentado na Exposição Universal em Paris a pedido do governo francês. Entretanto, a grande oferta de petróleo e o seu baixo preço favoreceram a utilização dos derivados de petróleo, como combustível, nos motores de combustão, enquanto que os óleos vegetais foram direcionados para outros fins. (KRAUSE, 2008; KNOTHE, 2006)

Devido as crises mundiais no abastecimento do petróleo que ocorreram na metade do século XX, houve pouca utilização de óleo vegetal como combustível nos motores. Entretanto, seu uso apresentou diversos problemas devido à sua viscosidade e densidade que impedia uma injeção adequada nos motores e dificultava a queima dentro do motor, além dos depósitos de carbono nos cilindros e injetores, levando a formação de coques e comprometendo os motores. Através de pesquisas com a tentativa de solucionar esses problemas, descobriu-se que a partir da transesterificação do óleo vegetal era possível produzir o biodiesel. Este processo permitia a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool formando uma mistura de ésteres monoalquílicos. Esses não apresentavam as dificuldades de combustão do óleo vegetal (SILVA, 2015; BENEVIDES, 2011; KNOTHE, 2006).

No início da década de 1990, na Europa, o biodiesel começou a ser utilizado como combustível, a nível comercial, principalmente na Alemanha, Itália, Áustria e França, contudo, a Alemanha sozinha era a responsável por mais da metade de toda a produção europeia. Países como Estados Unidos, Canadá, Malásia e Argentina, posteriormente, investiram em novas tecnologias para produção de combustíveis utilizando óleos vegetais (MARQUES et al., 2010; SILVA, 2012).

2.3 BIODIESEL NO BRASIL

Desde a década de 1920 o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), vem desenvolvendo estudos no Brasil relacionados a combustíveis renováveis e alternativos. Logo após a Primeira Guerra Mundial, por motivos de segurança nacional, foram desenvolvidos os primeiros estudos relacionados a utilização de óleo vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo. A crise do petróleo na década de 1970 e 1980 motivou a implantação de programas de incentivo à produção de combustíveis renováveis. Em 1970 surgiu o programa Pro-óleo, no qual os resultados foram posteriormente anotados na forma de relatórios oficiais do governo brasileiro (BENEVIDES, 2011; RAMOS, *et al.*, 2017).

A Universidade Federal do Ceará foi pioneira no Brasil no desenvolvimento de pesquisas e testes com esse tipo de combustível. Essa instituição possuiu uma patente para bioquerosene, contudo ao expirar não conseguiu uma nova patente para o biodiesel, porém a experiência foi consolidada ao longo do tempo (MEIRA et al., 2014; SEBRAE, 2013).

Uma grande variedade de óleos foi utilizada para a realização de pesquisas e a meta de um milhão de quilômetros rodados foi ultrapassada utilizando nos testes caminhões e máquinas agrícolas. Algumas desvantagens foram observadas com a utilização direta de óleos virgens como a ocorrência de demasiados acúmulos de carbono no motor, filtros de óleo e bicos injetores entupidos, mistura do combustível no lubrificante, fragilidade no motor e excessivos aumentos no custo de manutenção. Com isso foram realizados teste por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais originando ésteres metílicos, onde foram comprovadas as vantagens na qual gerava um produto com melhores propriedades combustíveis e com menor viscosidade do que os óleos vegetais virgens (RAMOS, *et al.*, 2017).

Segundo a UBRABIO (2017) a matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, seguida de gordura bovina, óleo de algodão, outros materiais graxos, e etc. como mostra a Figura 1.

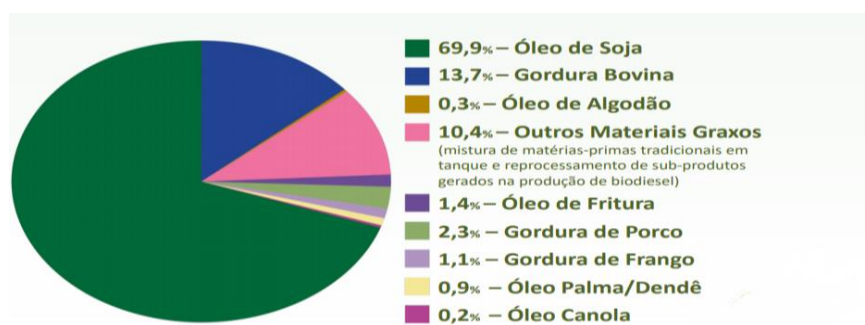


Figura 1 Gráfico de pizza mostrando as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel em 2017. Fonte: UBRABIO, 2018

Em 2003 a utilização de uma percentagem de biodiesel no diesel era facultativa. A partir de janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2) em todo o território nacional. Com o desenvolvimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) até o atual percentual de 10%, conforme pode ser observado na Figura 2.

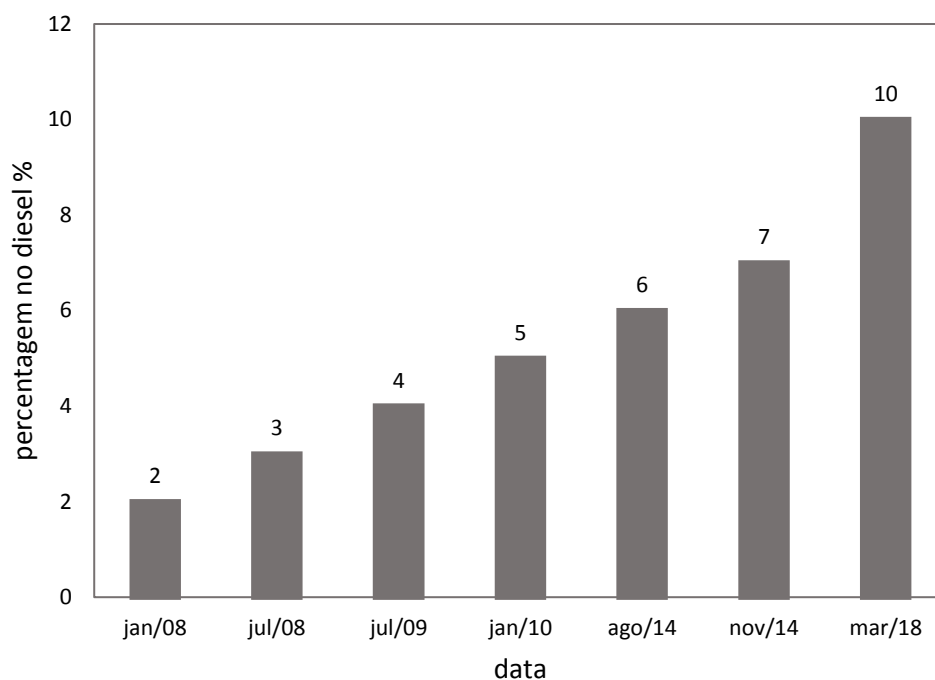


Figura 2 Gráfico de barras mostrando a variação da percentagem de biodiesel no diesel no decorrer dos anos. Fonte: ANP, 2018.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), o CPNE propôs estabelecer a adição de 11% do biodiesel ao diesel comercializado nos postos de combustíveis a partir de junho de 2019. Segundo os produtores, esse aumento é devido a uma proposta mais ampla na qual propõe um aumento gradual de 1% ao ano até atingir a meta de 15% em março de 2023, prevendo a estimulação de investimentos no setor nos próximos anos (BRASILAGRO, 2018).

Atualmente, cerca de 80% do biodiesel é produzido a partir do derivado de soja, sendo o Brasil o maior exportador global da oleaginosa. Ao aumentar a mistura de biodiesel no diesel irá elevar a procura pelo óleo de soja para a produção desse biocombustível (BRASILAGRO, 2018).

A substituição dos combustíveis derivados de petróleo é urgente, pois esses emitem muitos poluentes ocasionando doenças respiratórias. Segundo a URBABIO (2018) a Organização Mundial da Saúde alertou que cerca de 50 mil pessoas morrem anualmente no Brasil por causa da poluição do ar.

2.4 OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Para a obtenção do biodiesel as matérias primas podem ser óleos ou gorduras de origem vegetal, animal ou residuais. As principais oleaginosas utilizadas são soja, amendoim, algodão, girassol, canola, coco de dendê, coco de babaçu, mamona, palma, castanha, pinhão manso, entre outras. As gorduras de origem animal têm um grande potencial na produção de biodiesel devido ao fato do Brasil ser destaque com maior rebanho bovino do mundo e ser o segundo maior produtor de carne bovina, terceiro em carne de frango e quarto em carne suína (SILVA, 2012).

Para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e permitir um melhor funcionamento dos motores diesel sem problemas operacionais como depósitos e incrustações, existem métodos que podem ser usados tais como, misturas binárias com petrodiesel, pirólise (craqueamento térmico), microemulsão, destilação reativa, esterificação e transesterificação. Por possuir menor número de cetano, os métodos de microemulsão e craqueamento térmico originam combustões incompletas e são mais poluentes (SILVA, 2015; ALBUQUERQUE, 2015; SILVA, 2014; KNOTHE, et al., 2006).

A Pirólise, também chamado de craqueamento térmico, é um processo onde ocorre a decomposição térmica de materiais orgânicos para conversão em combustíveis. Pode ser realizado com ou sem o uso de catalisadores (ANDRADE, 2017).

A microemulsão é um processo usado para formar dispersões coloidais a partir de fluidos isotrópicos. Seu uso se deve ao fato de possibilitar a diminuição da viscosidade dos óleos através da adição de solventes aos óleos vegetais, o que permite reduzir a viscosidade dos óleos vegetais (ANDRADE, 2017).

A destilação reativa consiste em uma operação unitária, em que a reação química e a separação dos produtos ocorrem simultaneamente. Como a retirada do produto, o equilíbrio químico é deslocado no sentido para a direita, sem a necessidade do uso excessivo de reagentes ou etapas de separação (PÉREZ-CISNEROSA *et al.*, 2016). Na destilação reativa pode se utilizar tanto catalisadores homogêneos quanto com heterogêneos.

A esterificação é uma reação química onde um ácido graxo reage com um álcool (geralmente de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido, para produzir um éster e água. Para produção de biodiesel, geralmente se utiliza catalisadores ácidos homogêneos, pois o uso de catalisadores básicos leva a reação a produzir preferencialmente sabões (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015; VEILLETTE *et al.*, 2017).

A transesterificação catalítica é o método mais utilizado industrialmente para a produção de biodiesel devido a sua simplicidade, eficiência e viabilidade econômica.

Nesse tipo de reação, triglicerídeos (éster) reage com etanol ou metanol (álcoois), formando uma mistura de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (álcool), como se pode ver na Figura 3. Os catalisadores utilizados na transesterificação podem ser ácidos ou básicos em fase homogênea ou heterogênea (VIEIRA *et al.*, 2018).

Na catálise homogênea básica, bases fortes como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são os catalisadores mais utilizados. Os catalisadores ácidos homogêneos são geralmente utilizados quando há alguma restrição ao uso de catalisadores básicos, principalmente quando há um alto teor de ácido graxo livre ou de água na matéria prima. Os catalisadores mais utilizados são os ácidos sulfúrico, fosfórico e o ácido clorídrico. A desvantagem da aplicação industrial da catálise ácida é que apresenta taxa de conversão mais lenta e necessita de temperatura reacional maior, além de causar problemas de corrosão nos reatores. A catálise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação a homogênea, sendo a mais importante delas a fácil separação do catalisador dos produtos da reação ao final do processo (AL-SAKKARIA *et al.*, 2017; PEITER, 2017).

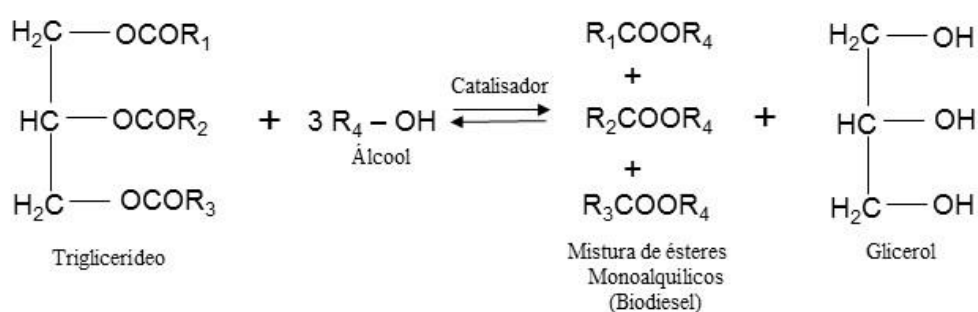


Figura 3. Reação global de transesterificação. R₁, R₂, R₃, R₄ são radicais alquílas.
 FONTE: NOUREDDINI *et al*, 1998.

2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

A transesterificação alcalina é uma reação química reversível com cinética regida pelo princípio de Le Châtelier. Como catalisador é utilizado normalmente uma base forte de Brønsted-Lowry, tais como os hidróxidos de sódio e de potássio e os metóxidos de sódio e de potássio. Estes são mais utilizados devido a seu baixo custo, uma alta velocidade de reação e de rendimento (RAMOS *et al.*, 2017).

No início da reação, ocorre a formação das espécies do catalisador, os alcóxidos (RO) ativos, que realizam um ataque nucleofílico ao grupo carbonila do triglicerídeo produzindo um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre a quebra do intermediário tetraédrico e a regeneração dos alcóxidos. Essa sequência de etapas é repetida na quebra dos diglicerídeos e monoglicerídeos, conforme pode ser visto na Figura 4 (SILVA, 2015).

A cinética da reação é geralmente descrita como ocorrendo em três etapas. Inicialmente, ocorre a reação entre um triglicerídeo com o álcool, gerando um éster monoalquílico e um intermediário, o diglicerídeo. A reação segue com o diglicerídeo reagindo com o álcool para formar outro éster monoalquílico e um monoglicerídeo, que por fim reage com outra molécula de álcool para formar outro éster monoalquílico e outro álcool, o glicerol, como mostrado na Figura 5 (FREEDMAN *et al.*, 1986).

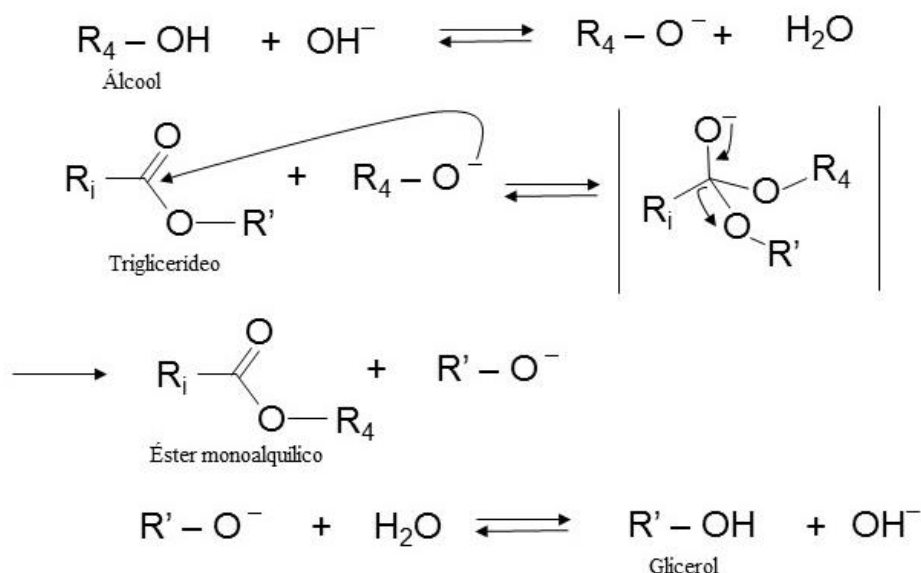


Figura 4 Etapas da transesterificação de triglicerídeos. R' é cadeia de triglicerídeo e "i" simboliza os grupos R₁, R₂ e R₃. FONTE: ARAUJO, 2011.

A transesterificação alcalina homogênea possui algumas limitações, tais como a possibilidade de formação de sabão devido à reação do catalisador com os ácidos graxos livres. De fato, tem sido relatado que usando óleos com mais de 1% de ácidos graxos livres, a formação de sabão dificulta a separação dos produtos finais e compromete a pureza do biodiesel (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014). Os sabões formados também atuam durante a reação favorecendo a formação de emulsões e reduzindo o rendimento da produção do éster. Contribuem ainda para a formação de água. A presença de água

causa a hidrólise dos ésteres diglicerídeos e triglicerídeos para formar ácidos graxos (LACERDA, 2018).

2.5.1 Álcoois

Os álcoois mais utilizados na transesterificação alcalina são o metanol e, em segundo lugar, o etanol. O metanol é mais utilizado devido ser mais barato e pelo fato da metanolíse apresentar maiores rendimento e menos tempo de processo, sobretudo na separação dos produtos. No entanto, por ser tóxico e produzido geralmente de fontes não renováveis, vem sendo sistematicamente substituído pelo etanol. O etanol é menos tóxico e possui caráter mais sustentável, pois pode ser facilmente produzido a partir de fontes renováveis, como a fermentação.

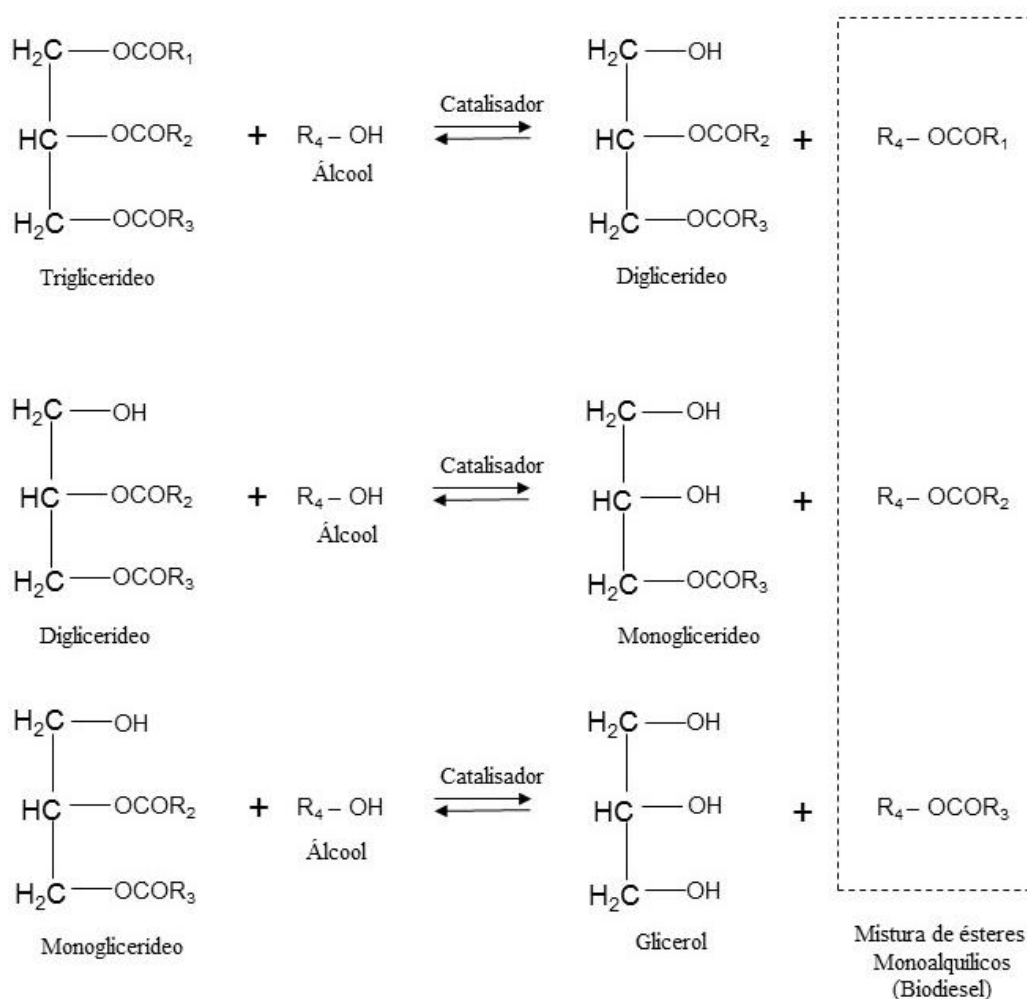


Figura 5 Esquema das três etapas da reação de transesterificação. Ri representam radicais alquílicos.

Em relação aos biodieseis produzidos, as características dos éteres metílicos e etílicos apresentam ligeiras diferenças; os biodieseis etílicos apresentam viscosidade ligeiramente maior e pontos de névoa e de fluidez ligeiramente menores que os metílicos correspondentes. A transesterificação por rota etílica, no entanto, apresenta problemas de separação e purificação do produto final, pois o glicerol e os ésteres de etila, na presença de etanol têm maior miscibilidade no biodiesel e tendem a formar emulsões mais estáveis e difíceis de separar. Isso afeta a viabilidade econômica do processo. Além disso, maiores quantidades de sabões são formadas na presença de etanol do que na de metanol, o que complica ainda mais a separação de fases e exige procedimento de lavagem com volumes grandes de água, levando a maiores perdas e menores rendimentos (BESSA, 2016; ENCINAR *et al.*, 2007; VERMA *et al.*, 2016).

2.5.2 Óleo de soja

A soja é a oleaginosa mais cultivada no mundo. Sua produção mundial ultrapassou, em 2017, 330 milhões de toneladas, ocupando um lugar de destaque dentro do agronegócio mundial. O Brasil passou a ser, no início de 2018, o maior produtor de soja do mundo, com 33% de toda produção mundial, seguido pelos Estados Unidos com 32,85% da produção mundial e Argentina com 15,80% da produção mundial (CONAB, 2018).

A soja pode ser consumida como um vegetal ou aplicada em ingredientes de diversos produtos, porém seu uso mais conhecido é como óleo refinado. O óleo de soja é um dos principais óleos vegetais em termos de produção e consumo. O conteúdo total de lipídeos na soja varia de 18 a 23 %, sendo que este óleo possui alto teor de fosfolipídeos (3,7 %) e baixo teor de ácidos graxos livres (0,3-0,7 %) (BESSA, 2016; FERREIRA, 2016).

Mesmo possuindo baixo teor de lipídios em comparação com outras oleaginosas como o girassol, a soja é responsável, no Brasil, por cerca de 80% da produção anual de biodiesel. Seu óleo é constituído principalmente pelos: ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico e alguns outros em pequenas quantidades (Tabela 1).

Tabela 1 Composição centesimal de ácidos graxos em oleaginosas.

		PALMA	SOJA	GIRASSOL	ALGODÃO
Ácido graxo	Nome	g/100g	g/100g	g/100g	g/100g
C 14:0	Mirístico	0,5 - 2,0	< 0,5	< 0,5	0,4 - 2,0
C 16:0	Palmítico	35,0 - 47,0	7,0 - 14,0	3,0 - 10,0	17,0 - 31,0
C 18:0	Estearico	3,5 - 6,5	1,4 - 5,5	1,0 - 10,0	1,0 - 4,0
C 18:1	Oléico	36,0 - 47,0	19,0 - 30,0	14,0 - 35,0	13,0 - 44,0
C 18:2	Linoléico	6,5 - 15,0	44,0 - 62,0	55,0 - 75,0	33,0 - 59,0
C 18:3	Linolênico	< 0,5	4,0 - 11,0	< 0,3	0,1 - 2,1

Fonte: ISSARIYAKUL e DALAI, 2014.

2.5.3 Ácidos graxos

Óleos e gorduras são formados, principalmente, por triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol. Os ácidos graxos pertencem a classe dos ácidos carboxílicos, compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura o grupo carboxílico (-COOH) ligado a um grupo alquila (R) representado por (R-COOH). Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular que podem ser saturadas ou insaturadas. O número de insaturações pode variar entre 1 e 6, sendo que três insaturações são comuns (ARAÚJO, 2011; DIAS, 2016). Na Figura 6, pode-se ver a estrutura reduzida dos principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja e na Tabela 2 estão dispostas suas massas molares.

Os ácidos graxos de cadeias curtas apresentam polaridade mais acentuada e, por isso, são moderadamente solúveis em água. Com o aumento da cadeia carbônica, a polaridade diminui e os ácidos se tornam cada vez menos solúveis na água. Quanto maior a cadeia, menor grau de ramificação e número de insaturações, mais apolar a estrutura se torna. Porém tendem a ser mais solúveis em álcoois, principalmente temperaturas mais elevadas. A densidade dos ácidos graxos geralmente aumenta com o aumento do grau de insaturação da cadeia e com a diminuição da massa molar do ácido graxo (ARAÚJO, 2011; BESSA, 2017).

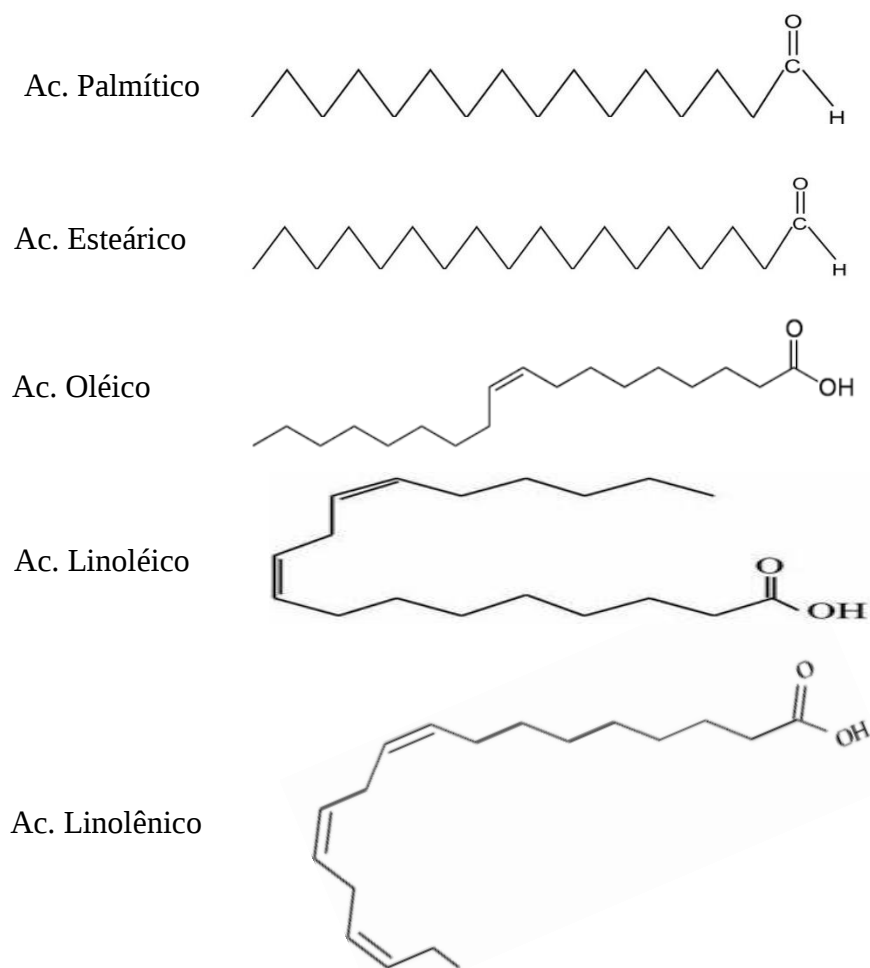


Figura 6 Fórmula estrutural reduzida dos principais ácidos graxos que compõem o biodiesel. FONTE: SILVA, 2012.

Tabela 2 Fórmulas químicas e massas molares (MM) dos principais ácidos graxos no óleo de soja. FONTE: SILVA, 2015.

Ác. Graxo	Nº de C	Fórmula Química	MM (g/mol)
Mirístico	C:14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228
Palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256
Esteárico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284
Oleico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282
Linoleico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280
Linolênico	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	278

Fonte: ISSARIYAKUL e DALAI, 2014.

2.6 PROPRIEDADES DO BIODIESEL

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos, cuja composição corresponde à composição dos ácidos graxos no óleo. Dessa forma, as características desses ácidos como estrutura molecular, comprimento da cadeia de hidrocarboneto e o número de ligações insaturadas têm grande influência nas propriedades do biodiesel. As propriedades do biodiesel, como a viscosidade cinemática, a estabilidade à oxidação, o calor de combustão, o ponto de fusão, calor de combustão e o número de cetano dependem diretamente de sua composição de ésteres graxos (KNOTHE e RAZON, 2017; YUAN, YANG E YANG, 2009).

Os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos são classificados em saturados quando apresentam apenas ligações simples entre carbonos e insaturados quando possuem alguma ligação dupla. Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são normalmente sólidos e chamados de gorduras, enquanto que os triglicerídeos com altos teores de ácidos graxos insaturados geralmente são líquidos à temperatura ambiente e são chamados de óleos (LEHNINGER, 1986; KNOTHE, 2008; KNOTHE e RAZON, 2017).

Yuan *et al.* (2009) estudaram a relação entre a massa específica, a viscosidade e ponto de fulgor do biodiesel com as estruturas moleculares dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Eles observaram que se aumentando o comprimento da cadeia carbônica, os valores da viscosidade e do ponto de fulgor também aumentavam.

Verduzco *et al.* (2012) observaram que a presença de insaturações também afetam nessas propriedades e que biodieseis constituídos por misturas com maior concentração de ésteres insaturados tendem a apresentar menores valores de viscosidade e de ponto de fulgor e maiores valores de massa específica. Yuan *et al.* (2009), no entanto, observaram que a presença de insaturação nos compostos afetam menos as propriedades que o tamanho da cadeia carbônica.

As propriedades do biodiesel, no Brasil, são controladas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Para a massa específica, as especificações são 850 - 900 Kg/m³. Quando o biodiesel apresenta massas específicas maiores que 900 Kg/m³, a queima nos motores pode causar a emissão de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (ANP, 2018).

2.6.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é uma medida da resistência oferecida pelo fluido para o seu próprio escoamento. Para o biodiesel, os valores devem estar entre 3 mm² /s e 6 mm² /s (EN ISO 3104). A viscosidade é a principal razão do uso de biodiesel, pois impede que os óleos sejam usados diretamente nos motores. Os óleos normalmente possuem valores de viscosidade cinemática uma ordem de grandeza maior que a dos biodieseis correspondentes. Valores altos de viscosidades podem gerar diversos problemas, como entupimentos nos motores, produção de coque, combustão incompleta, diminuição do desempenho do motor, problemas na injeção, na fluidez e distribuição do combustível.

A viscosidade aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura e por isso influencia as propriedades de fluxo do combustível e se torna um parâmetro importante a ser considerado quando se usa o biodiesel em baixas temperaturas. Essa propriedade também depende da estrutura dos ésteres graxos. A viscosidade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e diminui com o aumento do grau de insaturação. A presença de sabões ou de glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel também aumentam a viscosidade do biodiesel (CHUM-IN *et al.*, 2017; GÜLÜM e BILGIN, 2017).

2.6.2 Ponto de fusão

O ponto de fusão determina a temperatura em que uma substância passa do estado sólido para o estado líquido. Este é o parâmetro usado para avaliar a adequação de ésteres graxos individuais em relação às propriedades do biodiesel à baixa temperatura, pois o biodiesel apresenta propriedades de fusão semelhantes às dos ésteres que o compõe.

O ponto de fusão está diretamente relacionado com o número de átomos de carbono, aumentando com o aumento da quantidade de átomos de carbono menor será o ponto de fusão, e com o número de ligações insaturadas, ésteres graxos insaturados possuem ponto de fusão menores que aqueles saturados com o mesmo número de átomos de carbono (DIAS, 2016; KNOTHE e RAZON, 2017; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005).

2.6.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor.

É uma medida da inflamabilidade do biodiesel, sendo definido como a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Dessa forma é um parâmetro importante tanto para a eficiência do motor quanto para a segurança no transporte, manipulação e armazenamento do combustível. Seu valor não deve ser inferior a 100°C (EN ISO 3679), pois pode causar problemas no transporte ou armazenamento do combustível.

O ponto de fulgor possui maior dependência com o comprimento da cadeia hidrocarbônica, aumentando com ela. Quanto ao grau de insaturação, diminui levemente com o aumento de ligações duplas (LÔBO e FRREIRA, 2009; DIAS, 2016).

2.6.4 Calor de combustão

Calor de combustão de uma substância é a variação de entalpia verificada na combustão total de 1 mol de uma determinada substância, supondo-se no estado padrão todas as substâncias envolvidas nessa combustão. O calor da combustão é indicador do consumo do combustível pelo motor. Quanto maior o calor da combustão, maior será a eficiência do motor e menos combustível será consumido. Ele aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o aumento da saturação. Assim, biodieseis com alto teor de ésteres graxos insaturados e/ou de cadeia curtas apresentarão menores valores para o calor de combustão e, provavelmente, maior consumo na queima em um motor diesel (KNOTHE e RAZON, 2017; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005).

2.6.5 Número de cetano

Cetano é um hidrocarboneto parafínico ($C_{16}H_{34}$) usado como padrão na avaliação das propriedades ignitoras do diesel. O número de cetano é um indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível. Uma combustão é de qualidade quando após a ignição segue-se uma rápida, completa e uniforme combustão do combustível (BESSA, 2017).

Quanto maior o número de cetano mais curto será o tempo de ignição e maior será a qualidade da combustão. Se o número de cetano é demasiado baixo, a combustão é inadequada e resulta em excesso de ruído, um aumento das emissões, o desempenho do veículo e fadiga reduzida aumentado do motor. Comparado com o diesel fóssil, o biodiesel apresenta maiores valores de número de cetano (SILVA, 2013).

O número de cetano aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada e diminui com o aumento da insaturação. Compostos ramificados e aromáticos têm baixos valores de número de cetano. (KNOTHE e RAZON, 2017; KNOTHE, 2008; KNOTHE *et al.*, 2005).

2.6.6 Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação está associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas. Ésteres graxos saturados não oxidam com facilidade, enquanto as ligações duplas conferem aos ácidos graxos a suscetibilidade a reação com oxigênio. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor (BITU, 2018; KUMAR, 2017; LÔBO e FERREIRA, 2009; SILVA, 2017).

A degradação do biodiesel durante o armazenamento pode ocorrer de duas formas: a) Química, através de reações com ar, água, luz, temperatura e presença de metais, cuja reação ocorre preferencialmente nas insaturações das cadeias carbônicas (OLIVEIRA; COELHO, 2017), e b) Por microrganismos, que atuam em todo o éster, sem distinção de tipos de ligações químicas (BUCKER, *et. al*, 2018). De acordo com a EN 14112 a estabilidade de oxidação à 110 °C é de 6 horas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MASSA MOLAR DO ÓLEO

Para obter a massa molar do óleo, usou-se uma média ponderada das massas molares dos ácidos graxos individuais, Equação 1, tendo cada ácido como peso, na equação, sua percentagem na composição, determinada por transesterificação do óleo pelo método de Hartman e Lago (1973) e análise por cromatografia gasosa, método normalização de áreas.

$$MM_{OLEO} = 3 \cdot \left(\sum_i x_i (MM_i - MM_H) \right) + [(MM_{glicerol} - 3 \cdot MM_{OH})] \quad (1)$$

Onde o índice i os ésteres graxos individuais; MM , massa molar; H representa o átomo de hidrogênio e O , o de oxigênio.

3.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS ÓLEO-ÁLCOOL

Os processos foram operados em reator batelada de vidro encamisado com capacidade de 1,5 litros sob as seguintes condições de operação: temperatura (T) de 60 °C (controlada a partir de banho termostático); velocidade de agitação (N) de 600 RPM; e proporção molar álcool:óleo (RA:O) de 6:1.

Utilizou-se óleo de soja refinado de marca popular adquirido em comércio local na Zona Oeste do Recife – PE. Os álcoois utilizados foram: metanol P.A., marca Dinâmica, pureza de 99,8%, etanol P.A., marca Dinâmica, pureza de 99,5%.

Em ambos processos (utilizando metanol ou etanol), utilizou-se 460 g do óleo de soja, enquanto que as massas de metanol e etanol foram 115 g e 144 g, respectivamente.

O óleo foi adicionado ao reator e esperou-se atingir a temperatura de 60 °C. Os álcoois foram aquecidos em uma manta aquecedora sob baixa agitação, sendo a temperatura medida por termômetro analógico. Em seguida, o álcool foi adicionado ao óleo e se iniciou a agitação, sendo o processo cronometrado. Nos intervalos de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a agitação foi cessada e, ao final de tempo de separação de fases de 5 minutos, amostras de 2,0 g da fase álcool foram coletadas e

transesterificadas usando o método analítico de Hartman e Lago (1973). A quantificação dos ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa a partir das concentrações dos ésteres totais de cada amostra e da estequiometria do processo, sabendo-se que a reação de transesterificação completa tem estequiometria de um mol de éster de ácido graxo para cada mol de ácido graxo.

3.2.1 Método Analítico de Transesterificação de Hartman e Lago (1973)

Esse método permite a quantificação dos triglicerídeos indiretamente. Pesou-se, em um balão de destilação de 250 mL, 0,50 g da amostra e adicionou-se 5,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol/L em metanol. A mistura foi então refluxada durante 5 minutos. Depois, foi adicionado à solução, ainda quente, 15,0 mL do reagente de esterificação (o reagente de esterificação foi produzido deixando-se refluxar 2,00 g de cloreto de amônio (para evitar a formação de sabões) P.A., marca Dinâmica, pureza 99,5%, com 60,0 mL de metanol P.A., marca Dinâmica, pureza de 99,8% e 3,0 mL de ácido sulfúrico P.A., marca Syth e pureza de 95%, concentrado por 15 minutos) e deixou-se refluxar por mais 3 minutos.

Após esfriar, transferiu-se a mistura para um funil de separação, adicionou-se 5,0 mL de hexano P.A, pureza 98,5%, marca Dinâmica, e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio, marca Dinâmica, pureza de 99%. Essa mistura foi agitada vigorosamente e, após a separação completa de fases, retirou-se 1,0 mL da fase orgânica para as análises cromatográficas.

3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGENEA

Esses experimentos foram realizados sob as mesmas condições de operação daqueles realizados para avaliar a transferência de massa dos sistemas óleo-álcool, com a diferença que nesses processos utilizou-se hidróxido de sódio, marca Dinâmica, pureza de 97%, na concentração 0,5% (m/m), como catalisador.

Também, ao término da operação, elevou-se a temperatura a fim de remover o álcool por destilação. O conteúdo final resfriado foi, então, transferido para um funil de separação onde ocorreu a separação do glicerol formado por decantação (tempo de separação: duas horas para o processo com metanol e vinte e quatro horas com o etanol). A fase superior teve, então seu pH corrigido para 7,0 com solução de ácido sulfúrico a 10

%. Lavou-se então com água destilada para remoção de resíduos de glicerol, do álcool utilizado e do hidróxido de sódio. A Figura 7 mostra a estrutura utilizada para execução dos experimentos.

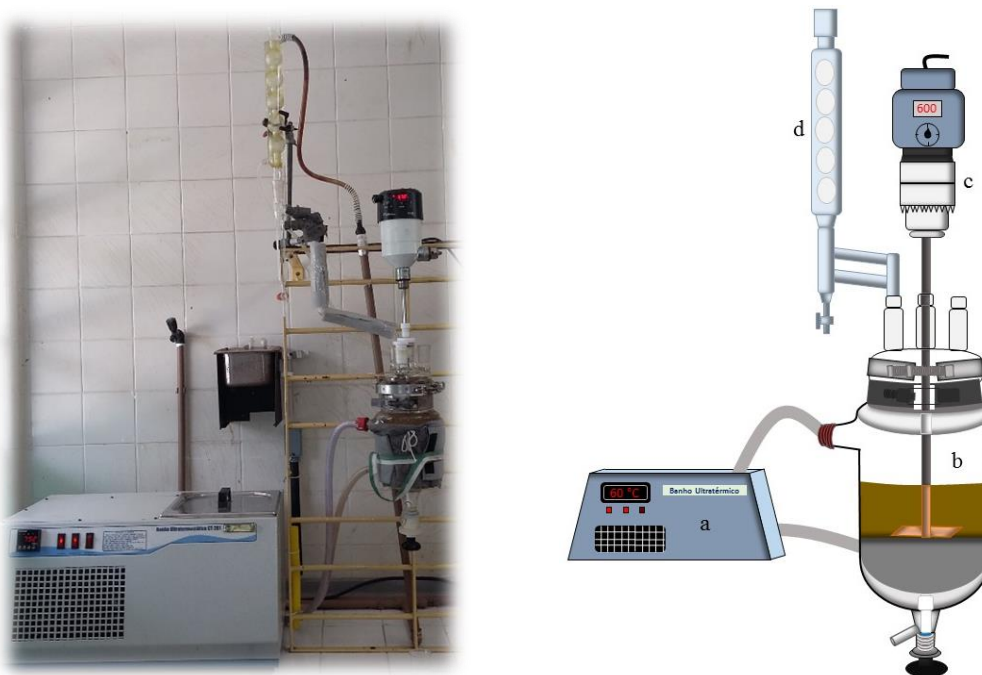


Figura 7 Estrutura utilizada para operação: (a) banho termostático; (b) reator de vidro encamisado; (c) agitador mecânico; (d) condensador para recuperação do álcool. Condições: velocidade de agitação: 600 rpm; temperatura: 60 °C.

3.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Para determinação da concentração do biodiesel, pesou-se 30 mg da amostra, diluiu-se em 5,0 mL de hexano P.A, pureza 98,5%, marca Dinâmica. Essa mistura foi analisada por cromatografia gasosa. O cromatógrafo a gás utilizado foi da marca CG-Master dotado de detector por ionização de chama.

Usou-se o método de padronização interna adaptado da Norma EN 14103:2001. O volume de injeção no cromatógrafo foi de 2 μ L e uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0), marca Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99\%$, em hexano P.A, pureza 98,5%, marca Dinâmica, com concentração de 1,0 mg/mL foi usada como padrão interno. Gás hidrogênio, com vazão 5mL/min, foi usado como fase móvel na razão de *split* de 1/20. Utilizou-se uma coluna capilar (megabore) de sílica fundida contendo um filme com 0,53

µm de polietilenoglicol (Carbowax 20 M), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de diâmetro. A programação da temperatura foi isotérmica com temperatura do forno, do detector e do vaporizado iguais a 180 °C, 230 °C e 200 °C, respectivamente.

A concentração foi determinada pela Equação (2).

$$x = \frac{(\sum A_i)}{A_p} \times \frac{C_p \times V_p}{m} \quad (2)$$

Sendo, x a concentração do biodiesel (m/m); $\sum A_i$ a área total dos picos dos ésteres individuais, exceto o heptadecanoato de metila; A_p , a área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila; C_p a concentração da solução de padrão interno (heptadecanoato de metila). V_p é o volume, em mililitros, da solução do padrão interno e m é a massa, em miligramas, da amostra de biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O valor da massa molar média do óleo calculado pela Equação 1 foi de 871,2 g/mol. A partir desse valor calcularam-se as massas de álcool e óleo utilizadas em cada processo. A Figura 8 mostra os cromatogramas correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de soja utilizado. A Tabela 3 dispõe a composição centesimal em ácidos graxos do óleo obtida por cromatografia gasosa. Os percentuais mássicos para os ácidos graxos do óleo de soja utilizado estiveram de acordo com o previsto na literatura (Tabela 1).

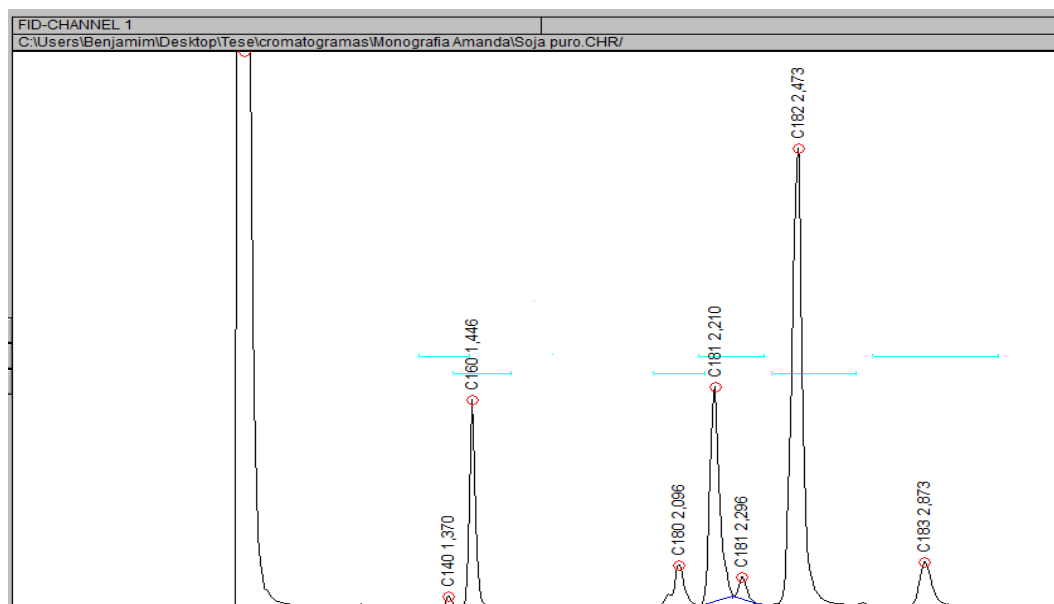


Figura 8 Cromatogramas do óleo de soja utilizado. C16:0 – éster do ácido palmítico; C18:0 – éster do ácido esteárico; C18:1 éster do ácido oleico; C18:2 – éster do ácido linoleico; C18:3 – éster do ácido linolênico.

Tabela 3 Composição centesimal relativa de ácidos graxos no óleo de soja

	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
(%)	0,106	11,8	3,05	27,1	51,6	6,05

4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NOS SISTEMAS ÓLEO-ÁLCOOL

Devido ao fato do óleo e do álcool serem parcialmente miscíveis, a transesterificação não ocorre em regime puramente químico. De fato, vários autores têm relatado que a transesterificação é um processo cujo mecanismo se inicia com uma etapa inicial controlada pela transferência de massa entre as fases óleo e álcool, determinando a quantidade de triglicerídeo que chegará até a fase do álcool para reagir, seguida, então, por uma região controlada pela cinética química e, finalmente, outra etapa controlada pela transferência de massa na separação das fases apolares (biodiesel) e polares (glicerol, álcool e água) dos produtos estudados (SILVA, 2015; STAMENKOVIC *et al.*, 2008; YUSUFF *et al.*, 2014). Nesse sentido, na ausência de catalisador se observou apenas os efeitos de transferência de massa entre as fases óleo e álcool.

Na transesterificação, destaca-se as seguintes etapas de transferência de massa dos triglicerídeos para a fase álcool: 1) transferência de massa dos triglicerídeos da fase óleo para a interface da fase álcool, componente utilizado em excesso; 2) dissolução dos triglicerídeos nesta interface; 3) transferência de massa desta interface para o seio da fase álcool (Figura 9).

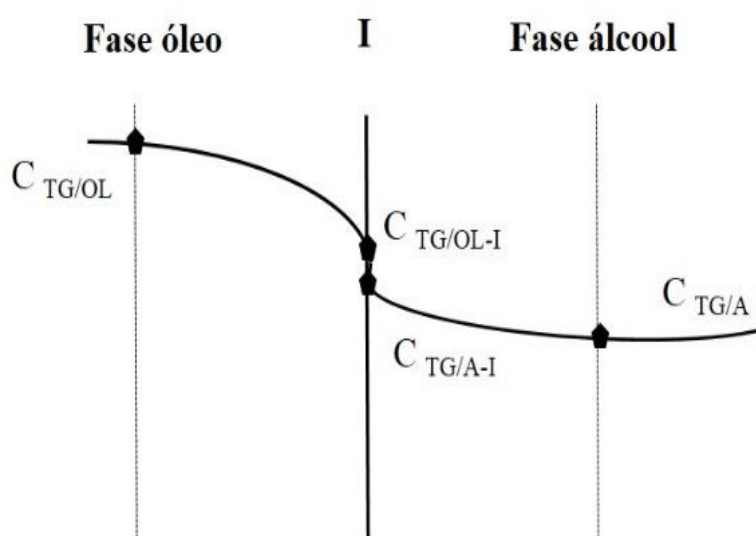


Figura 9 Esquema das etapas de transferência de massa de triglicerídeos entre as fases óleo e álcool. Onde C representa concentração (g/g) e os índices TG, OL, A indicam os triglicerídeos, o óleo e o álcool, respectivamente, e I simboliza a interface óleo-álcool.

Os resultados obtidos nos experimentos de transferência de massa do triglicerídeo entre as fases óleo e álcool permitiram dispor a concentração em função do tempo de processo, conforme se pode ver na Figura 10.

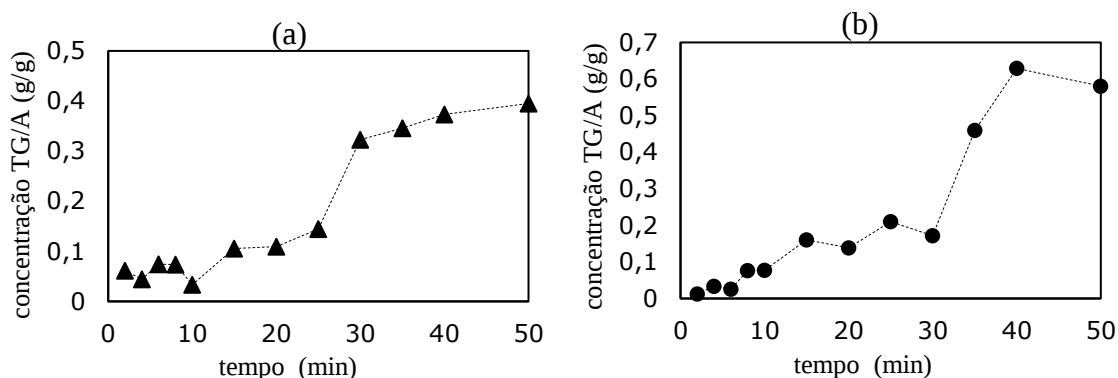


Figura 10 Evolução dinâmica das concentrações dos triglicerídeos na fase (a) metanol e (b) etanol. Condições: RA:O = 6:1; T = 60°C; N = 600rpm.

Na Figura 10, é possível observar três comportamentos em ambos sistemas: a) discreto aumento da concentração de triglicerídeos na fase álcool (metanol e etanol), inicialmente; b) aumento acentuado dos níveis de triglicerídeos transferidos, e por último, c) estabilização das curvas, indicando que o sistema chegou ao equilíbrio.

As limitações de transferência de massa iniciais ocorrem devido à baixa solubilidade dos triglicerídeos nos álcoois. Essas limitações são maiores com o metanol, que sendo menos apolar que o etanol, tem menos afinidade química com os triglicerídeos oferecendo menor nível de distribuição no equilíbrio da interface. Isso pode ser verificado na Figura 10 onde o etanol obteve maiores níveis de transferência de massa ao final do processo.

No entanto, observa-se que os triglicerídeos se transferem para o metanol com velocidade maior que para o etanol. Isso pode ser explicado considerando que no início dos processos, a transferência de massa é lenta em ambos casos, mas que após algum tempo ocorrem quebras das gotas de álcool, o que diminui seus tamanhos e aumenta a área interfacial para solubilização. Esse aumento de área interfacial provoca um aumento da velocidade de transferência de massa. Isso explica a forma sigmoidal das curvas observadas na Figura 10.

Embora o metanol seja mais polar que o etanol, as moléculas de metanol possuem áreas superficiais menores e apresentam forças intermoleculares menores que as que

atuam entre as moléculas de etanol. Isso é corroborado por suas temperaturas de ebulição. O metanol tem ponto de ebulição de 64,7 °C, enquanto o etanol entra em ebulição numa temperatura maior: 78,4 °C. Dessa forma, depois de iniciado o processo, a agitação provoca a quebra das gotas do metanol, diminuindo seus tamanhos e aumentando suas áreas interfaciais. Esse tempo é maior que para o etanol.

Na transferência de massa, os ácidos graxos não se transferem individualmente, mas ligados nas moléculas de triglicerídeos. No entanto, espera-se que seus comprimentos e grau de insaturação influenciem no processo. A Figura 11 dispõe as concentrações dos ácidos graxos individuais na fase álcool em função do tempo. As concentrações correspondentes aos ácidos graxos mirístico (C14:0), esteárico (C18:0) e linolênico (C18:3) foram agrupados e simbolizadas por “Baixa”.

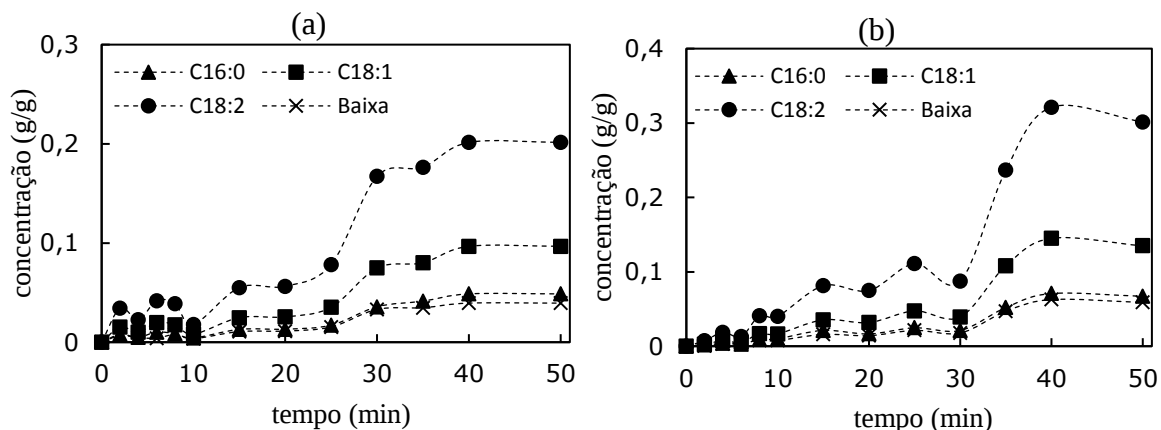


Figura 11 Evolução dinâmica das concentrações dos ácidos graxos na fase (a) metanol e (b) etanol. Condições: RA:O = 6:1; T = 60°C; N = 600rpm.

A análise do exposto na Figura 11 mostra que o efeito principal na transferência de massa é a concentração. Os ácidos graxos em maiores composições alcançam maiores níveis de transferência. É possível dispor os valores da seletividade dos ácidos graxos em função do tempo (Tabelas 4 e 5). O valor da seletividade de um ácido graxo 1 é dado pela divisão de sua concentração (x_1) pela soma das concentrações de todos os ácidos graxos ($\sum x_i$), Equação 3.

$$S_1 = \frac{x_1}{\sum x_i} \times 100\% \quad (3)$$

Tabela 4 Valores das seletividades dos ácidos graxos transferidos para a fase metanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	S _{C16:0} (%)	S _{C18:1} (%)	S _{C18:2} (%)	S _{Baixa} (%)
2	12,21	23,80	53,56	10,43
4	11,86	24,04	53,45	10,64
6	13,42	26,09	55,05	5,43
8	11,75	24,21	53,42	10,62
10	12,61	24,03	52,81	10,55
15	12,53	23,91	53,19	10,37
20	12,37	24,05	53,00	10,58
25	11,78	24,07	53,63	10,52
30	11,49	24,08	53,79	10,64
35	12,45	24,08	53,00	10,46
40	12,61	25,03	52,15	10,20
50	12,61	25,03	52,15	10,20

Tabela 5 Valores das seletividades dos ácidos graxos transferidos para a fase etanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	S _{C16:0} (%)	S _{C18:1} (%)	S _{C18:2} (%)	S _{Baixa} (%)
2	12,64	21,90	60,54	4,92
4	11,85	22,46	56,84	8,85
6	10,77	20,34	50,88	18,01
8	12,03	22,58	55,18	10,21
10	13,48	22,16	54,03	10,32
15	13,80	23,01	52,88	10,30
20	12,05	23,19	54,44	10,32
25	12,01	23,22	54,26	10,42
30	12,76	23,76	52,76	10,73
35	11,72	24,37	53,34	10,58
40	11,81	24,18	53,56	10,45
50	11,90	23,99	53,60	10,47

É importante destacar que a seletividade tem a mesma unidade da composição centesimal. A primeira mede a percentagem de ácido graxo em relação ao total de ácidos graxos transferidos para a fase álcool, enquanto que a composição centesimal mede a percentagem de ácido graxo em relação ao total de ácidos graxos que compõem o óleo.

Os resultados expostos nas Tabelas 4 mostram que os valores correspondentes ao ácido palmítico se mantêm aproximadamente iguais durante todo o processo e seus valores são próximos daquele observado no óleo puro (Tabela 3). O mesmo comportamento é observado quando o álcool é o etanol (Tabela 5).

As Tabelas 6 e 7 mostram os valores dos rendimentos da transferência de massa dos ácidos graxos para as fases metanol e etanol, respectivamente. Em ambas, é possível ver que os rendimentos máximos são alcançados nos tempos de 40 minutos.

Tabela 6 Valores do rendimento da transferência de massa dos ácidos graxos para a fase metanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	R _{C16:0} (%)	R _{C18:1} (%)	R _{C18:2} (%)	R _{Baixa} (%)
2	6,62	5,64	6,74	6,67
4	4,28	3,78	4,45	4,53
6	8,67	7,35	8,21	4,13
8	7,24	6,52	7,63	7,72
10	3,61	3,09	3,50	3,56
15	10,99	9,17	10,80	10,73
20	11,15	9,47	11,05	11,25
25	14,59	13,03	15,36	15,37
30	30,27	27,72	32,79	33,08
35	35,11	29,66	34,57	34,79
40	41,28	35,80	39,49	39,41
50	40,16	35,54	37,19	38,38

Tabela 7 Valores do rendimento da transferência de massa dos ácidos graxos para a fase etanol ao longo do tempo. Condições: RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	R _{C16:0} (%)	R _{C18:1} (%)	R _{C18:2} (%)	R _{Baixa} (%)
2	1,32	1,00	1,46	0,60
4	3,28	2,72	3,64	2,89
6	2,30	1,90	2,52	4,54
8	7,56	6,20	8,02	7,57
10	8,48	6,09	7,86	7,66
15	18,00	13,11	15,96	15,85
20	14,02	11,79	14,65	14,17
25	20,96	17,58	21,74	21,30
30	17,85	14,53	17,08	17,72
35	44,05	40,06	46,40	46,93
40	60,00	53,70	62,97	62,68
50	56,86	49,96	59,09	58,86

Tanto para o metanol quanto etanol, os ácidos graxos C8:1 estão em menor composição nos triglicerídeos transferidos que no óleo puro (Tabelas 4 e 5). Também atingiram menores valores de rendimentos, conforme pode ser visto nas Tabelas 6 e 7.

Para os ácidos C18:2 ocorre o oposto e em ambos os processos apresentam valores maiores de seletividade. Assim como os CBaixa, esse grupo é composto por ácidos graxos possuindo, todos praticamente, 18 átomos de carbono (Os CBaixa são compostos por C18:0 e C18:3 com resquícios de C14:0). A solubilidade no álcool dos ácidos graxos com cadeias de mesmo comprimento, aumenta com aumento do número de insaturações, que torna as moléculas menos apolares.

O aumento do número de insaturações, no entanto, diminuem a mobilidade das moléculas, pois os sítios de insaturações são zonas com cargas negativas que atraem os átomos de oxigênio e hidrogênio do álcool. Essas interações podem provocar a retenção do ácido graxo dentro do álcool, diminuindo a velocidade e o nível de transferência de massa. Isso é o que parece ocorrer com os ácidos graxos C18:1, que tendo apenas uma insaturação tem menor solubilidade que os demais ácidos graxos (com 18 átomos de carbonos) na fase álcool.

Para a fase etanol, observa-se na Tabela 5 um comportamento estranho para os ácidos C18:2 e C18:3 no início. Outros estudos precisariam ser feitos para explicar adequadamente o fenômeno observado. Uma possível explicação é que devido as duas insaturações, os ácidos C18:2 tenha sido favorecido em detrimento dos C18:3 que estão em menores concentração no óleo e possuem menor gradiente de concentração (uma das forças motrizes da transferência de massa).

Nas Tabelas 6 e 7 pode-se observar que os valores obtidos para o rendimento dos ácidos graxos $R_{C16:0}$ e $R_{C18:2}$ foram próximos. Isso pode ser devido ao tamanho da cadeia e ao número de insaturações. Pois, enquanto o $R_{C16:0}$ tem uma cadeia carbônica menor e não possui insaturações, o $R_{C18:2}$ tem maior número de insaturações e maior cadeia carbônica. Como tanto a diminuição da cadeia carbônica quanto o aumento do número de insaturações aumentam a polaridade da substância, isso pode explicar os valores observados na Tabela 8.

4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA

A Figura 12 mostra as evoluções das concentrações de ésteres alquílicos (biodiesel) formados ao longo do tempo pelo processo de transesterificação do óleo de soja.

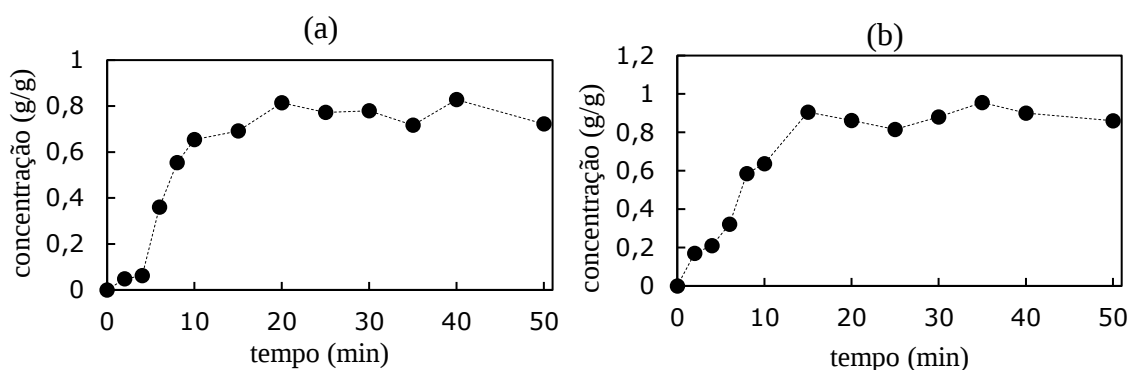


Figura 12 Evolução temporal das concentrações de biodiesel: (a) metanol; (b) etanol. Condições: NaOH = 0,50 % (g/g), RA: O: 6: 1, 600 rpm, 60 °C.

As curvas observadas na Figura 12 têm aparências sigmoidais e indicam que os efeitos de transferência de massa também influenciaram no processo reativo. Na Figura 12, observa-se na metanólise três regiões: uma região com baixa conversão durante os 5

primeiros minutos, seguida de uma região onde a taxa de conversão cresce até 20 minutos e segue-se, por fim, uma região onde a concentração se estabiliza.

A primeira região é controlada pela transferência de massa entre as fases óleo e álcool e determina a quantidade de triglicerídeo que chegará até o leito do álcool para reagir. Logo em seguida, com a formação de acilgliceróis intermediários como o mono e diglicerídeos, que atuam como surfactantes, as limitações à transferência de massa são minimizadas e o processo segue em regime químico. Nessa região o processo é controlado pela cinética química. Finalmente, o sistema atinge o equilíbrio químico e a concentração de biodiesel se estabiliza.

As propriedades surfactantes dos intermediários são devidas ao fato de possuírem tanto caráter polar quanto apolar. As limitações de transferência de massa são mais notáveis antes de ocorrer formação de intermediários suficientes para minimiza-las. Por essa razão, a agitação do sistema é umas variáveis mais importantes do processo e deve ser intensa a fim de melhorar a solubilização das fases através da quebra das gotas de álcool e do aumento da área interfacial disponível (SILVA, 2015; SILVA, 2013).

Na etanólise, a aparência da curva de evolução temporal da concentração de biodiesel indica que o processo ocorre de forma homogênea. Como a polaridade do etanol, constante dielétrica de 24,5, é menor que a do metanol, constante dielétrica de 32,7, ele é mais solúvel nos óleos vegetais e conseqüentemente atinge maiores valores de transferência de massa. Sendo a transferência dos triglicerídeos um fator que influencia diretamente sobre o rendimento do processo, haja visto que atua fornecendo um dos reagentes, esse fato explica a evolução mais rápida da etanólise.

Assim, como não há tantas limitações à transferência de massa na etanólise, a evolução dos ésteres graxos individuais na etanólise é influenciada, sobretudo, pelo o efeito da concentração, onde os ésteres correspondentes aos ácidos graxos individuais presentes em maiores níveis de concentração no óleo evoluem mais rapidamente (Figura 13).

Na metanólise, durante os 5 primeiros minutos iniciais, os ésteres individuais evoluem com a mesma velocidade e em mesmo nível de concentração. Com o prosseguimento da reação, observa-se que os ésteres graxos são formados em níveis diferentes, mas a taxa de reação parece ser a mesma para todos os ésteres. Isso é melhor visualizado através dos valores de seletividade, conforme as Tabelas 8 e 9.

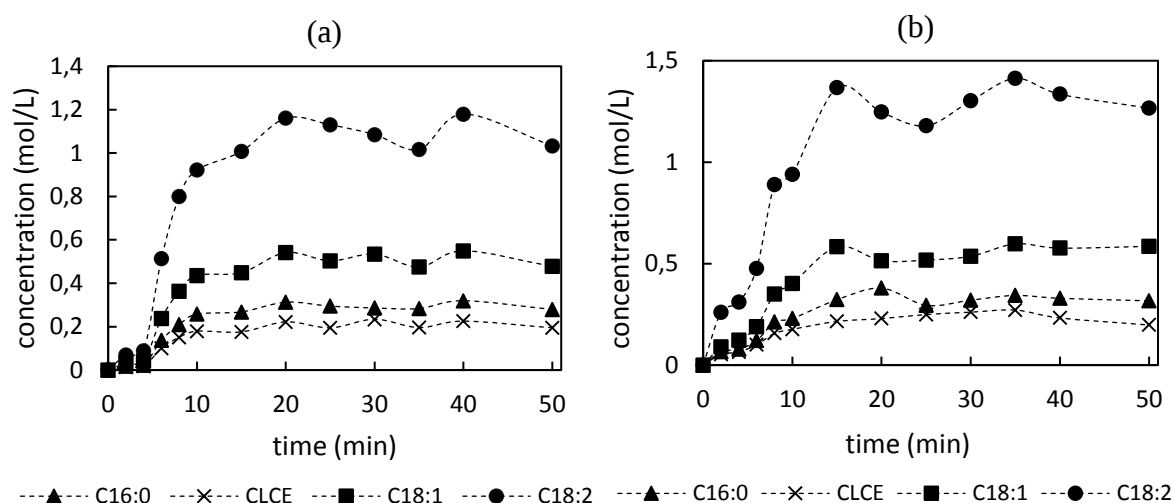


Figura 13 Evolução das concentrações experimentais dos ésteres metílico e etílico individuais. (a) biodiesel metanoico; (b) biodiesel etanoico. Condições: NaOH = 0,50 %(g/g), RA: O: 6: 1, 600 rpm, 333 K.

Tabela 8 Valores das seletividades dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	$S_{C16:0}$ (%)	$S_{C18:1}$ (%)	$S_{C18:2}$ (%)	S_{Baixa} (%)
2	13,63	23,81	52,45	10,11
4	13,42	24,22	51,92	10,44
6	13,92	24,07	51,86	10,15
8	13,75	23,80	52,51	9,94
10	14,37	24,30	51,35	9,98
15	14,10	23,61	53,03	9,25
20	13,98	24,21	51,88	9,93
25	13,88	23,72	53,22	9,17
30	13,37	24,98	50,71	10,94
35	14,39	24,09	51,59	9,93
40	14,05	24,17	51,87	9,91
50	14,07	24,07	52,05	9,81

Os resultados mostrados nas Tabelas 8 e 9 mostram que assim como observado para os sistemas sem reação, os ácidos graxos C18:1 parecem reagir em menores níveis.

Ésteres C18:1 são relevantes para o biodiesel, pois possuem baixos pontos de fusão e suas viscosidades são adequadas para queima em motores a combustão. De fato, já foi sugerido que o perfil de ácidos graxos do óleo de soja cru foi modificado com a inserção de ácido oléico para melhorar as propriedades do biodiesel obtido. No entanto, os resultados obtidos mostraram que os ácidos graxos C18:1 têm menor reatividade na transesterificação metílica e etílica e também apresentaram os rendimentos mais baixos (Tabela 10 e 11).

Tabela 9 Valores das seletividades dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	S _{C16:0} (%)	S _{C18:1} (%)	S _{C18:2} (%)	S _{Baixa} (%)
2	13,98	19,06	55,70	11,26
4	13,67	21,35	53,77	11,16
6	13,57	21,39	53,70	11,34
8	13,22	21,77	55,27	9,73
10	13,13	22,99	53,80	10,09
15	12,95	23,45	54,95	8,64
20	16,00	21,70	52,62	9,67
25	13,14	23,10	52,63	11,13
30	13,23	22,17	53,82	10,78
35	13,08	22,76	53,83	10,33
40	13,31	23,31	53,98	9,39
50	13,39	24,74	53,52	8,35

Tabela 10 Valores do rendimento dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	R _{C16:0} (%)	R _{C18:1} (%)	R _{C18:2} (%)	R _{Baixa} (%)
2	5,57	4,25	4,96	4,87
4	7,06	5,57	6,32	6,48
6	42,50	32,11	36,63	36,57
8	64,57	48,86	57,07	55,10
10	79,58	58,80	65,80	65,23
15	82,67	60,51	71,95	64,03
20	96,46	73,02	82,86	80,86
25	90,96	67,90	80,67	70,89
30	88,24	72,08	77,47	85,19
35	87,46	63,99	72,56	71,25
40	98,59	74,12	84,20	82,08
50	86,16	64,41	73,76	70,89

Tabela 11 Valores do rendimento dos ácidos graxos na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Condições: NaOH = 0,5%(m/m); RA:O = 6:1; T = 60 °C; N = 600 rpm.

tempo (min)	R _{C16:0} (%)	R _{C18:1} (%)	R _{C18:2} (%)	R _{Baixa} (%)
2	20,16	12,01	18,59	19,16
4	24,30	16,62	22,12	23,42
6	37,10	25,56	33,97	36,58
8	65,59	47,20	63,43	56,96
10	70,80	54,17	67,12	64,18
15	99,40	78,66	97,56	78,28
20	99,99	69,36	89,02	83,45
25	90,82	69,80	84,19	90,76
30	98,74	72,31	92,94	94,94
35	99,98	80,54	99,97	98,71
40	99,88	77,75	95,30	84,54
50	97,72	78,91	90,38	71,94

Por outro lado, observou-se que os ácidos C16:0 apresentaram os maiores valores de rendimento, seguidos por C18:2. Os valores de seletividade para esses ácidos também foram os maiores. Os ésteres C16:0 são mais estáveis à oxidação do que os ésteres C18:1, uma vez que não possuem insaturação na sua estrutura. Eles também têm números maiores de cetano e maior calor de combustão. Os maiores problemas com esses ésteres são os altos valores de viscosidade e de ponto de fusão. À 25 ° C, eles estão em estado físico sólido.

É possível observar nas Tabelas 10 e 11 que o rendimento na etanólise é maior do que na metanólise. Isso também ocorreu no sistema não reativo (Tabelas 6 e 7). A explicação para esse fenômeno é que apesar do metanol ser mais reativo, o etanol, por possuir menor polaridade, tem maior solubilidade nos triglicerídeos favorecendo a velocidade da reação, o motivo disso são os efeitos da solubilização já discutido. Os ácidos C18:1 têm menor rendimento provavelmente devido a sua cadeia carbônica ser maior e por possuir apenas uma insaturação.

5 CONCLUSÃO

No sistema sem reação, observou-se o efeito de solubilização dos ácidos graxos individuais na fase álcool metanol e etanol. Os triglicerídeos se transferiram mais rapidamente para a fase metanol, enquanto que atingiram maiores níveis de transferência de massa no etanol.

A análise da transferência de massa dos ácidos graxos individuais mostrou que valeu o efeito da concentração, onde os ácidos graxos em maiores concentrações na matéria-prima alcançaram maiores níveis de transferência de massa na fase álcool. Os valores da seletividade e do rendimento mostraram que os ácidos oléicos foram desfavorecidos no processo, enquanto que os ácidos linoléicos se transferiram com maior preferência.

Nos sistemas reativos, os resultados mostraram que na metanólise há um atraso inicial atribuído a limitações de transferência de massa. Também se observou nos sistemas reativos que o principal efeito foi o da concentração e os ésteres graxos em maiores concentrações no biodiesel corresponderam aos ácidos graxos em maiores concentrações no óleo. As análises da seletividade e do rendimento mostraram que os ésteres de ácidos palmíticos e linoléicos foram favorecidos no processo, enquanto que os de ácidos oléicos apresentaram menor reatividade.

REFERÊNCIAS

- AL-SAKKARIA, E. G.; EL-SHELTAWYA, S. T.; ATTIAB, N. K.; MOSTAFA, S. R., Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p.146–157, 2017.
- ALBUQUERQUE, A. A. **Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE. 2015. 155p.
- ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande, PB: UFCG, 2017. 95p.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Ministério de Minas e Energia (Org.). **Biodiesel**. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 28 Jul. 2018.
- ANP. **Resolução ANP nº 45/2014**, publicada no Diário Oficial da União de 20 Ago. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>.
- ARAÚJO, F. A. D. **Processo MDL de produção de biodiesel por via química ácida com sulfato de sódio desidratante**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: ITEP, 2011. 131p.
- BENEVIDES, M.S.L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea**. Trabalho de Conclusão de Curso. Angicos, RN: UFERSA, 2011. 76p.
- BESSA, L. C. B. A. **A rota etílica na produção de ésteres graxos: extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido**. Tese de Doutorado. Campinas, SP: Unicamp, 2016. 183p.
- BITU, S. G. **Biodiesel de *Moringa oleifera* Lam e seus Ecodieseis: Análise da eficiência no processo de armazenagem**. Dissertação de Mestrado. Pombal, PB: UFCG, 2018. 46p.
- BRASILAGRO. **Biodiesel: CNPE quer mistura em 11% em 2019, aumentos anuais até B15 em 2023**. Disponível em: <<http://www.brasilagro.com.br/conteudo/biodieselnpe-quer-mistura-em-11-em-2019aumentos-anuais-ate-b15-em-2023.html>>. Acesso em: 19/01/19.
- CHUM-IN, T.; SUDAPRASERT, K.; PHANKOSOL, S.; SUPATHRA LILITCHAN, S.; ARYUSUK, K.; KANIT KRISNANGKURA, K. Gibbs energy additivity approaches to QSPR in modeling of high pressure density and kinematic viscosity of FAME and biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p 385-393, 2017.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, **Relatório análise mensal**: maio/2018 – soja.

DIAS, T. O. L. V. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e cinética de reação na produção de ésteres etílicos**. Tese de Doutorado. Campinas, SP: Unicamp, 2016. 171p.

European Committee for Standardization; **EN 14112:2003 - Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME)**, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; REINARES, A. R. **Biodiesel from used frying oil variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5491-5499, 2005.

FERREIRA, M. C. **Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido**. Tese de Doutorado. Campinas, SP: Unicamp, 2016. 157p.

FREEDMAN B, PRYDE EH, MOUNTS, TL Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, p.1638–1643, oct, 1986.

GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; SURENDHAR, A.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. **Journal of Energy**. Coimbatore, p. 1-11. 22 abr. 2013.

GÜLÜM, M; BILGIN, A. Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. **Fuel**, V. 199,P 567–577, 2017.

HAJJARIA M, TABATABAEI M, AGHBASHLOD M, GHANAVATIA H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable Sustainable Energy Reviews**. v.72, p.445–464, may, 2017.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-477, 1973.

ISO 3104 Petroleum Products—Transparent and Opaque Liquids—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity.

ISSARIYAKUL T, DALAI AK Biodiesel from vegetable oils. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.31, p.446–471, mar, 2014.

KINNEY AJ, CLEMENTE TE. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1137–1147, jun, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. Manual de Biodiesel. Editora Edgard Blücher, São Paulo. Tradução de Luiz Pereira Ramos, 2006.

KNOTHE G, RAZON LF Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.58, p.36–59, jan, 2017.

KNOTHE, G., “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1358–1364, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J., **The biodiesel handbook**. AOCS Press: Illinois, 2005; pp 31-36.

KRAUSE, L. C.; **Desenvolvimento do processo de produção de Biodiesel de origem animal**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, RS: UFRS, 2008. 147p.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p328-350, 2017.

LACERDA, J. G. P. **Biodiesel de óleo de fritura via hidroesterificação utilizando vermiculita como catalisador heterogêneo**. Dissertação de Mestrado. Pombal, PB: UFCG, 2018. 33p.

LIKOZAR B, LEVEC J (a) Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**, v.122, p.30–41, jun, 2014.

_____ (b) Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. **Applied Energy**, v.123, p.108–120, jun, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MARQUES, M. V., NACIUK, F. F., MELLO, A. M. S., SEIBEL, N. M., FONTURA, L. A. M., Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Sobre o biodiesel**. 2019. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/programas/biodiesel/biodiesel?inheritRedirect=true>> Acesso em: 10/01/19

NEJAT P, JOMEHZADEHA F, TAHERIB MM, GOHARIC M, MAJID AMZ. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.43, p.843–862, mar, 2015.

NOUREDDINI H, HARKEY, D, MEDIKONDURU V. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p.1775–1783, dec, 1998

OLIVEIRA, F. C. de; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, 2017.

PEITER, A. S. **Estudo experimental, simulação e modelagem do efeito de agitação e mistura no processo da produção de biodiesel de soja (*glycine max*) metílico e etílico**. Tese de Doutorado. Campina Grande, PB: UFCG, 2017. 117p.

PÉREZ-CISNEROSA, E. S.; MENA-ESPINOA, X.; RODRÍGUEZ-LÓPEZC, V.; SALES-CRUZB, M.; VIVEROS-GARCÍA, T.; LOBO-OEHMICHENA, R. An integrated reactive distillation process for biodiesel production. **Computers & Chemical Engineering**, vol. 91, p. 233–246, 2016.

PINTO AC, GUARIEIROA, LLN, REZENDEA, MJC, RIBEIROA, NM, TORRES EA, LOPES WA, PEREIRAC PAP, ANDRADE JB. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, p.1313–1330, 2005.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**. n. 1, v.9, p. 317-319, dez, 2016.

SEBRAE - SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf> Acesso em: 18/01/2019.

SILVA, B. H. L. S. **Avaliação de efeitos de transferência de massa associados à cinética do processo transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.

SILVA, E. S. **Avaliação de antioxidantes naturais na estabilidade de biodiesel de soja**. Dissertação de Mestrado. Cuité, PB: UFCG, 2017. 72p.

SILVA, S. P. **Planejamento Operacional e Cinética do Processo Heterogêneo de Transesterificação de Oleaginosas em Biodiesel**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2012. 134p.

SILVA, S. P.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. P.; SCHULER, A. R. P.; ABREU, C. A. M. Kinetics of the biphasic liquid–liquid transesterification of vegetable oils into biodiesel. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**. v.123, p. 529-542, 2018.

SOUZA, V. H. A.; SANTOS, L. T.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: Esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**. v. 21, n. 41, p. 117-130, 2016.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1131–1140, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. Brasília, DF: CNPq 2015.

TRAN, D.; CHANG, J.; LEE, D. Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. **Applied Energy**, v.185, p.376–409, 2016.

UBRABIO. **Ubrabio propõe dois projetos de lei para o biodiesel**. Disponível em: <<https://ubrablo.com.br/2018/05/21/-propoe-dois-projetos-de-lei-para-o-biodiesel/>>. Acesso em: 19/01/19.

VEILLETTE, M.; GIROIR-FENDLER, A; FAUCHEUX, N.; HEITZ, M. Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 101-109, 2017.

VERDUZCO, L. F. R.; RODRÍGUEZ, J. E. R.; JACOB, A. R. J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, p. 102–111, 2012

VERMA, P.; SHARMA, M.P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.56, 319-333, 2016.

VIEIRA, J. S. C; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S; LIMA, A, L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, Vol. 41, No. 1, 10-16, 2018.

YUAN, H.; YANG, B.; YANG, J. Predicting properties of biodiesel fuels using mixture topological index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 375-382, 2009.

YUSUFF, A.S.; EKWONU, M.C.; AJALA, I. I., A. A. ADEYI; AWOFOLAJU, T. T.; Modelling and Simulation of Transesterification Reaction in a Batch Reactor. **Journal of bioprocessing and chemical engineering**. 2014 V1I1. DOI: 10.15297/JBCE.V1I1.02.