CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
MARCELO CARVALHO FERREIRA

**CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA EM MEIO
ALCALINO**

São Bernardo do Campo

2016

MARCELO CARVALHO FERREIRA

**CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA EM MEIO
ALCALINO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Centro universitário da FEI para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Química. Orientado pelo Prof. Dr. Luís
Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2016

Carvalho Ferreira, Marcelo.

Cinética de transesterificação de óleo de palma em meio alcalino / Marcelo Carvalho Ferreira. São Bernardo do Campo, 2016.

141 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

1. Biodiesel. 2. Óleo de palma. 3. Cinética. 4. Transesterificação. I. Novazzi, Luís Fernando, orient. II. Título.

Aluno: Marcelo Carvalho Ferreira

Matrícula: 414306-1

Título do Trabalho: Cinética de transesterificação de óleo de palma em meio alcalino.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 30/09/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 30 / 09 / 2016.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi

Ass.: _____

Prof. Dr. Newton Libanio Ferreira

Ass.: _____

Prof. Dr. Roberto Guardani

Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho a minha querida esposa Mary, meus pais, Dorivaldo e Elaine, minhas três irmãs, Marise, Mariane e Thais e meus três sobrinhos, Beatriz, Lorenzo e Luiza.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus por ter me dado saúde e lucidez para chegar até aqui.

A minha esposa por todo carinho, apoio, paciência e compreensão pelos muitos momentos em que tive que me dedicar ao desenvolvimento deste trabalho.

A meus pais por tudo que me ensinaram e pelo apoio incondicional às minhas decisões.

A minhas irmãs por estarem sempre ao meu lado me apoiando.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi, por todo apoio e ensinamentos para o desenvolvimento deste trabalho, além de toda a ajuda no planejamento inicial de minha carreira acadêmica. Foi muito mais do que um orientador, um grande amigo e parceiro.

A Prof. Dra. Maristhela Passoni Araújo Marin e a Prof. Dra. Andréia de Araujo Morandim Gannetti por toda a ajuda no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos demais professores do curso de Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário da FEI que contribuíram de alguma forma para a minha formação.

A todos os colegas da segunda turma de Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário da FEI, Ana Paula Queiroz, André Cardoso Alencar, Bruna Bertoni Giron, Karinne Esteves Prado e Pedro Lucas Attico Fortini assim como outros colegas de Mestrado por todo o tempo que passamos juntos e pela troca de conhecimentos.

Ao Centro Universitário da FEI, por toda a infraestrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar o estudo da cinética da transesterificação alcalina homogênea do óleo de palma com metanol catalisada por hidróxido de potássio. Foram determinados os graus de conversão em biodiesel para diferentes condições reacionais, cujos valores obtidos foram sempre em torno de 90%, partindo da seguinte condição reacional: temperatura de 50 °C, relação molar metanol:óleo de 6:1, dosagem de catalisador de 1,0% em relação à massa de óleo, velocidade de agitação de 400 rpm e tempo de reação de 45 minutos. Para estudo da cinética da reação de transesterificação, foram propostos três modelos matemáticos: um modelo cinético de reação global pseudo-homogênea irreversível, um modelo cinético de reação global pseudo-homogênea reversível e um modelo cinético de reações parciais por etapas pseudo-homogêneas reversíveis. As temperaturas de reação avaliadas foram 40, 45, 50, 55 e 60 °C. Os valores encontrados para as constantes de velocidade de reação variaram de 0,0382 a 0,3979 $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^{-8,2}\cdot\text{min}^{-1}$, as ordens de reação para o óleo de palma e para o metanol foram respectivamente, 4,4 e 3,8 e o valor da energia de ativação foi de 101,00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o segundo modelo, as constantes cinéticas variaram entre 0,1709 e 2,3689 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e as energias de ativação foram de 52,31 e 17,72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para as reações direta e reversa, respectivamente. No modelo de reações parciais por etapas, as constantes cinéticas encontradas variaram 0,0119 e 8,7376 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e as energias de ativação entre 20,00 e 80,00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Concluiu-se que o modelo de reações reversíveis em etapas foi aquele que melhor representou os dados experimentais do sistema.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo de palma. Cinética. Transesterificação.

ABSTRACT

The aim of this work was the study of the kinetics of palm oil homogeneous alkaline transesterification with methanol, catalyzed by potassium hydroxide. An experimental design was carried out, based on the following reaction conditions: temperature of 50 ° C, molar ratio methanol / oil 6:1, catalyst dosage 1,0%, stirring speed 400 rpm and 45 minutes for time reaction, which led to reaction yields greater than 90%. To study the kinetics of the transesterification reaction, three kinetic models were taken into account: an irreversible pseudo-homogeneous shunt reaction kinetic model; a reversible pseudo-homogeneous shunt reaction kinetic model; a reversible pseudo-homogeneous partial and consecutive reactions kinetic model. The reaction temperatures were evaluated at 40, 45, 50, 55 and 60 ° C. In the first kinetic model, values for the reaction rate constants ranged from 0.0382 to 0.3979 $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^{-8,2}\cdot\text{min}^{-1}$, reaction orders for palm oil and methanol were respectively 4.4 and 3.8 and the value of activation energy was 101.00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In the second kinetic model, values found for the reaction rate constants ranged from 0.1709 to 2.3689 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ and the activation energy was equal to 52.31 and 17.72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the forward and reverse reactions, respectively. In the third model, the values found for the reaction rate constants ranged from 0.0119 to 8.7376 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ and values of activation energy ranged from 20,00 to 80,00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Experimental data was best fitted by the third kinetic model.

Keywords: Biodiesel. Palm oil. Kinetics. Transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal.....	31
Figura 2 - Produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em julho de 2015.....	31
Figura 3 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (Perfil Nacional)	32
Figura 4 - Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil por região	33
Figura 5 - Hidrólise e saponificação durante a transesterificação	44
Figura 6 - Aparato experimental para determinação do índice de saponificação (<i>IS</i>) conforme a Equação (7)	77
Figura 7 - Sistema para síntese de biodiesel através da transesterificação alcalina	80
Figura 8 - Produto da transesterificação do óleo de palma: biodiesel (fase superior) e glicerol (fase inferior)	81
Figura 9 - Biodiesel purificado após filtração a vácuo.....	81
Figura 10 - Alíquotas de amostras reacionais após a neutralização com solução de ácido clorídrico para estudo da cinética da reação	83
Figura 11 - Curva de calibração do laurato de metila	86
Figura 12 - Curva de calibração do miristato de metila.....	86
Figura 13 - Curva de calibração do palmitato de metila.....	87
Figura 14 - Curva de calibração do gama-linolenato de metila.....	87
Figura 15 - Curva de calibração do linoleato de metila.....	88
Figura 16 - Curva de calibração do oleato de metila	88
Figura 17 - Curva de calibração do estearato de metila	89
Figura 18 - Grau de conversão de óleo de palma em ésteres em função da temperatura e da relação molar óleo/metanol	101
Figura 19 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 40 °C.....	105
Figura 20 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 45 °C.....	106
Figura 21 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 50 °C.....	107

Figura 22 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 55 °C.....	108
Figura 23 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 60 °C.....	109
Figura 24 - Reação global e irreversível a 40 °C.....	113
Figura 25 - Reação global e irreversível a 45 °C.....	113
Figura 26 - Reação global e irreversível a 50 °C.....	114
Figura 27 - Reação global e irreversível a 55 °C.....	114
Figura 28 - Reação global e irreversível a 60 °C.....	115
Figura 29 - Determinação da energia de ativação da reação global irreversível	116
Figura 30 - Estimativa da energia da energia livre de Gibbs	118
Figura 31 - Reação global reversível a 40 °C.....	119
Figura 32 - Reação global reversível a 45 °C.....	120
Figura 33 - Reação global reversível a 50 °C.....	120
Figura 34 - Reação global reversível a 55 °C.....	121
Figura 35 - Reação global reversível a 60 °C.....	121
Figura 36 - Determinação da energia de ativação para a reação global reversível	122
Figura 37 - Reação reversível em etapas a 40 °C.....	125
Figura 38 - Reação reversível em etapas a 45 °C.....	125
Figura 39 - Reação reversível em etapas a 50 °C.....	126
Figura 40 - Reação reversível em etapas a 55 °C.....	126
Figura 41 - Reação reversível em etapas a 60 °C.....	127
Figura 42 - Reação reversível em etapas a 50 °C.....	128
Figura 43 - Reação reversível em etapas a 50 °C.....	128
Figura 44 - Comparação entre os valores de concentração dos componentes intermediários propostos pelo modelo de reações parciais por etapas e de valores experimentais da literatura	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas típicas do biodiesel.....	24
Tabela 2 - Produção mundial anual, teor de óleo (base seca), preços médios das sementes e dos óleos (dados dos anos de 2006 e 2007) e rendimentos por tipos de sementes	27
Tabela 3 – Matérias-primas para obtenção de biodiesel no Brasil.....	36
Tabela 4 - Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais	37
Tabela 5 - Ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais utilizados para obtenção de biodiesel.....	39
Tabela 6 - Índices de Saponificação e lodo de alguns óleos vegetais	39
Tabela 7 - Condições típicas para síntese de biodiesel via catálise homogênea alcalina	49
Tabela 8 - Condições típicas para síntese de biodiesel via catálise homogênea ácida	50
Tabela 9 - Exemplos de sínteses de biodiesel com catálises heterogêneas	52
Tabela 10 - Vantagens e desvantagens dos principais tipos de catálise	54
Tabela 11 - Condições operacionais para transesterificação homogênea alcalina de diversos tipos de óleo com metanol e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação.....	62
Tabela 12 - Condições operacionais para esterificação ácida seguida de transesterificação homogênea alcalina de óleos com alto teor de acidez com metanol e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação	65
Tabela 13 - Condições operacionais para esterificação ácida de óleos com alto teor de acidez e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação	66
Tabela 14 - Condições operacionais para transesterificação alcalina heterogênea e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação.....	68
Tabela 15 - Condições operacionais para transesterificação enzimática e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação	71
Tabela 16 - Reagentes utilizados para síntese de biodiesel.....	72
Tabela 17 - Reagentes utilizados para caracterização da matéria-prima e produto ..	73

Tabela 18 - Pontos de operação A, B, C, D e E com as combinações de relação molar metanol:óleo e temperatura	79
Tabela 19 - Tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos injetados	85
Tabela 20 - Índice de acidez (<i>IA</i>) do óleo de palma	98
Tabela 21 - Índice de saponificação (<i>IS</i>) do óleo de palma	99
Tabela 22 - Massa molar média de óleo de palma refinado	99
Tabela 23 - Graus de conversão para o planejamento experimental.....	101
Tabela 24 - Composição média de ésteres nas bateladas E1, E2 e E3	103
Tabela 25 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 40 °C.....	105
Tabela 26 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 45 °C.....	106
Tabela 27 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 50 °C.....	107
Tabela 28 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 55 °C.....	108
Tabela 29 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 60 °C.....	109
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos para a reação global e irreversível	111
Tabela 31 - Parâmetros cinéticos para a reação global e irreversível, com valores médios de ordens de reação	111
Tabela 32 - Concentrações de equilíbrio e constantes de equilíbrio.....	117
Tabela 33 - Constantes de equilíbrio e de velocidade de reação	119
Tabela 34 - Valores das energia de ativação para as reações globais direta e reversa	122
Tabela 35 - Valores das constantes cinéticas e das energias de ativação para as reações parciais	124
Tabela 36 - Comparação entre os valores dos erros para os três modelos cinéticos propostos	129

LISTA DE SÍMBOLOS

a	volume de ácido clorídrico para titulação do óleo de palma	mL
A	álcool	-
AE	éster	-
$A_{a,i}$	área do cromatograma da amostra de éster i	-
$A_{p,i}$	área do cromatograma do padrão de éster i	-
b	volume de ácido clorídrico para titulação da amostra em branco	mL
$C_{A,o}$	concentração inicial de álcool	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C_A	concentração de álcool	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C_{AE}	concentração de éster	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C_G	concentração de glicerol	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_{TG,o}$	concentração inicial de triacilgliceróis	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C_{TG}	concentração de triacilgliceróis	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
D_a	diâmetro das hélices do agitador	m
DG	diacilgliceróis	-
DG_{lit}	dados experimentais da literatura de concentração molar de diacilgliceróis	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
E_a	energia de ativação	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
f	fração volumétrica de ésteres	-
$\bar{f}$	fração volumétrica média de ésteres	-
f_{HCL}	fator da solução de ácido clorídrico	-
f_{KOH}	fator da solução de hidróxido de potássio	-
G	glicerol	-
IA	índice de acidez	$\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$
IS	índice de saponificação $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$
k	constante de velocidade da reação global irreversível	
k_{dir}	constante de velocidade da reação global direta reversível	$\text{L}\cdot(\text{mol}^{-1})^{-8,2}\cdot\text{min}^{-1}$
k_{rev}	constante de velocidade da reação global reversa reversível	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

k_o	constante pré-exponencial da equação de Arrhenius	
k_1	constante de velocidade da primeira reação parcial direta	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_{-1}	constante de velocidade da primeira reação parcial reversa	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_2	constante de velocidade da segunda reação parcial direta	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_{-2}	constante de velocidade da segunda reação parcial reversa	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_3	constante de velocidade da terceira reação parcial direta	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
k_{-3}	constante de velocidade da terceira reação parcial reversa	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
K_C	constante de equilíbrio da reação global reversível	-
$K_{C_{exp}}$	constante de equilíbrio da reação global reversível experimental	-
$K_{C_{mod}}$	constante de equilíbrio da reação global reversível do modelo	-
$m_{a,i}$	massa de éster i da amostra	mg
$m_{p,i}$	massa de éster i do padrão	mg
$M_{a,i}$	massa molar de éster i da amostra	$g \cdot mol^{-1}$
M_{HCl}	massa molar de ácido clorídrico	$g \cdot mol^{-1}$
M_{KOH}	massa molar de hidróxido de potássio	$g \cdot mol^{-1}$
$[M]_{HCl}$	concentração molar de ácido clorídrico	$mol \cdot L^{-1}$
$[M]_{KOH}$	concentração molar de hidróxido de potássio	$mol \cdot L^{-1}$
$\bar{M}$	massa molar média de triacilgliceróis	$g \cdot mol^{-1}$
MG	monoacilgliceróis	-
MG_{lit}	dados experimentais da literatura de concentração molar de monoacilgliceróis	$mol \cdot L^{-1}$
n	velocidade de agitação da hélice	rps
$n_{a,i}$	número de mols de éster i da amostra	mol
n_{AE}	número de mols de ésteres	mol
n_{TG}	número de mols de triacilgliceróis	mol
N_{aliq}	número de alíquotas	-

N_{Re}	número de Reynolds	-
r_i	velocidade de reação do componente i	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
r_{TG}	velocidade de reação dos triacilgliceróis	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
r_1	velocidade de reação da primeira reação parcial	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
r_2	velocidade de reação da segunda reação parcial	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
r_3	velocidade de reação da terceira reação parcial	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
R	constante universal dos gases	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	temperatura de reação K	K
TG	triacilgliceróis	-
TG_{exp}	concentração molar de triacilgliceróis experimental	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
TG_{mod}	concentração molar de triacilgliceróis do modelo	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
V_a	volume da amostra de solução analisada	mL
V_{exp}	volume de alíquota para estudo da cinética	mL
V_p	volume do padrão de solução analisada	mL
V_{KOH}	volume de KOH consumido na titulação para o índice de acidez	mL
$x_{a,i}$	fração em massa de éster i presente na amostra analisada	-
X	grau de conversão da reação global de transesterificação	%

LETRAS GREGAS

α	ordem de reação dos triacilgliceróis	-
β	ordem de reação do álcool	-
γ	ordem de reação dos ésteres	-
δ	ordem de reação do glicerol	-
μ_{sol}	viscosidade da solução reacional	Pa·s
ρ_{sol}	densidade da solução reacional	kg·m ³
ΔG	energia livre de Gibbs	kJ·mol ⁻¹
Σ	somatória	-

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 USO DO BIODIESEL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL	21
3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	22
3.2.1 Especificações técnicas do biodiesel	25
3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS CARACTERÍSTICAS	26
3.3.1 Matérias-primas ao redor do mundo	26
3.3.1.1 Óleo de soja	27
3.3.1.2 Óleo de canola	28
3.3.1.3 Óleo de palma	28
3.3.1.4 Óleo de girassol	28
3.3.1.5 Farelo de arroz	29
3.3.1.6 Óleo de <i>Jatropha curcas</i> (pinhão manso)	29
3.3.1.7 Óleo de karanja	29
3.3.2 Produção de biodiesel no Brasil	29
3.3.3 Potencial para diversificação de sementes para produção de biodiesel no Brasil	32
3.3.4 Caracterização dos principais óleos vegetais	36
3.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	40
3.4.1 Uso direto e mistura de óleos	40
3.4.2 Microemulsão	41
3.4.3 Pirólises (Termocraqueamento)	41
3.4.4 Transesterificação	41
3.5 FATORES IMPORTANTES PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO	42
3.5.1 Efeitos da presença de água e ácidos graxos livres	43
3.5.2 Efeitos da relação molar álcool:óleo	44
3.5.3 Efeito do tipo de álcool	45
3.5.4 Efeito do tempo de reação	46

3.5.5 Efeito da temperatura de reação	47
3.6 CATÁLISE DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	47
3.6.1 Catálise homogênea	47
3.6.1.1 <i>Catálise homogênea alcalina</i>	47
3.6.1.2 <i>Catálise homogênea ácida</i>	49
3.6.1.3 <i>Catálise homogênea ácida seguida de alcalina</i>	50
3.6.2 Catálise heterogênea	50
3.6.2.1 <i>Catálise heterogênea alcalina</i>	51
3.6.2.2 <i>Catálise heterogênea ácida</i>	51
3.6.3 Catálise Enzimática	53
3.7 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	55
3.7.1 Cinética da catálise homogênea alcalina	55
3.7.2 Cinética da catálise homogênea ácida-alcalina	63
3.7.3 Cinética da catálise homogênea ácida	65
3.7.4 Cinética da catálise heterogênea alcalina	66
3.7.5 Cinética da catálise heterogênea ácida	68
3.7.6 Cinética da catálise enzimática	70
4 MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1 MATERIAIS	72
4.1.1 Reagentes	72
4.1.1.1 <i>Reagentes para síntese de biodiesel</i>	72
4.1.1.2 <i>Reagentes para caracterização da matéria-prima e produto</i>	73
4.1.2 Equipamentos	73
4.1.2.1 <i>Equipamentos utilizados para caracterização da matéria-prima</i>	73
4.1.2.2 <i>Equipamentos utilizados para síntese de biodiesel</i>	74
4.1.2.3 <i>Equipamentos utilizados para análise do biodiesel produzido</i>	74
4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	74
4.2.1 Metodologia para caracterização da matéria-prima	74
4.2.1.1 <i>Determinação do índice de acidez (IA)</i>	75
4.2.1.2 <i>Determinação do índice de saponificação (IS)</i>	76
4.2.1.3 <i>Determinação da massa molar média</i>	77
4.2.2 Metodologia para síntese de biodiesel e análise do grau de conversão ..	78
4.2.3 Metodologia para estudo da cinética de transesterificação	82

4.2.4 Metodologia para qualificação e quantificação de ésteres	84
4.2.4.1 Preparação das amostras para injeção no CG.....	84
4.2.4.2 Parametrização do cromatógrafo gasoso	84
4.2.4.3 Modelagem para quantificação dos ésteres produzidos.....	89
4.2.4.3.1 Quantificação dos ésteres para cálculo do grau de conversão (X)	91
4.2.4.3.2 Quantificação dos ésteres para estudo da cinética de transesterificação ..	91
4.2.5 Modelagem matemática para estudo da cinética de transesterificação ...	92
4.2.5.1 Modelagem do grau de conversão da reação de transesterificação	93
4.2.5.2 Modelagem da cinética de reação.....	94
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	98
5.1.1 Cálculo do índice de acidez (IA).....	98
5.1.2 Cálculo do índice de saponificação (IS)	99
5.1.3 Cálculo da massa molar média do óleo de palma M	99
5.2 CÁLCULO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO	100
5.3 QUALIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES	102
5.4 CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO	103
5.4.1 Cálculo das concentrações de reagentes e produtos ao longo do tempo de reação.....	104
5.4.2 Determinação dos parâmetros cinéticos.....	110
5.4.2.1 Reação global irreversível	110
5.4.2.2 Reação global reversível	116
5.4.2.3 Reação reversível em etapas	123
5.4.2.4 Comparação dos erros entre os modelos e comparação do modelo de reações parciais por etapas com a literatura	129
6 CONCLUSÃO	132
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
REFERÊNCIAS	135

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de se buscar fontes de energia alternativa aos combustíveis fósseis se deve a algumas razões, podendo ser destacadas: o fato de a matriz energética mundial ainda ser extremamente dependente dos derivados de petróleo; as reservas naturais de petróleo devem se esgotar em um futuro próximo; os gases oriundos da combustão de derivados de petróleo têm grande contribuição para a geração dos gases do efeito estufa.

No Brasil, o petróleo representa 43% da matriz energética, enquanto que, em âmbito mundial, 80% da matriz energética é baseada em combustíveis fósseis, sendo 36% de petróleo (Kuss et al, 2015). Como grande alternativa aos combustíveis fósseis, a biomassa, da qual faz parte o biodiesel, tem se mostrado uma importante alternativa por ser renovável, biodegradável e normalmente de grande disponibilidade. Atualmente, já é misturado 7% de biodiesel ao diesel de petróleo no território brasileiro, mas essa quantidade será elevada para até 10% até o ano de 2019 (Kuss et al, 2015). Assim, é extremamente importante que o país busque matérias-primas que possibilitem o aumento da produção de biodiesel e a diminuição do seu alto custo de produção, quando comparado ao custo de produção do diesel de petróleo.

Este trabalho tem como objetivo apresentar o estudo cinético da reação de transesterificação de óleo de palma, uma fonte de energia renovável para produção de biodiesel. A escolha do óleo de palma para a realização deste trabalho tem dois principais motivos: o primeiro motivo se deve ao fato de que o óleo de palma tem o maior rendimento de produção de óleo por hectare de plantação, fator importantíssimo para a diminuição do custo de produção de biodiesel que ainda é muito alto frente ao custo de produção do diesel de petróleo; o segundo motivo, é que o Brasil tem um potencial enorme para se tornar um dos maiores produtores mundiais de óleo de palma, pois este poderia ser cultivado em regiões degradadas da Região Amazônica, onde contribuiria para o recobrimento dessas áreas e não seria necessário a devastação de novas áreas para o seu cultivo. Em termos de área disponível nessa condição descrita, os Estados do Amazonas e do Pará têm 50 milhões e 20 milhões de hectares disponíveis, respectivamente. Se apenas 30% da área amazônica devastada fosse utilizada para o cultivo de palma, a produção de óleo resultante dessa área poderia suprir 460 mil barris de diesel consumidos

diariamente no Brasil (Kuss et al, 2015). Outros fatores que colocam a Região Amazônica com grande potencial para produção de óleo de palma são: excelentes condições climáticas para o cultivo da palma, possibilidade da mobilização de grandes empresas para a região para instalação de plantas para extração de óleo de palma ou para produção de biodiesel e grande geração de empregos, já que o cultivo da palma necessita de mão de obra intensiva, pois a sua colheita é manual, podendo viabilizar também a agricultura de pequena escala.

Considerando todos os fatores apresentados, aliado ao fato de que na pesquisa bibliográfica realizada para esse trabalho foi encontrado pouca produção científica de pesquisadores brasileiros a respeito da cinética de transesterificação do óleo de palma, este trabalho tem a possibilidade de ser uma contribuição para o desenvolvimento da produção de biodiesel a partir de óleo de palma no Brasil.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo da cinética da reação de transesterificação do óleo de palma para produção de biodiesel.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar diferentes modelos cinéticos para a reação transesterificação de óleo de palma com metanol, em meio alcalino.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos desse trabalho envolvem os seguintes pontos:

- a) caracterização do óleo de palma;
- b) condução da reação de transesterificação num sistema batelada, em meio alcalino;
- c) avaliação de diferentes condições reacionais;
- d) análise de três diferentes modelos cinéticos pseudo-homogêneos, sendo o primeiro baseado numa reação global e irreversível, o segundo numa reação global e de equilíbrio e o último numa cinética com reações reversíveis e em etapas, envolvendo componentes intermediários do sistema;
- e) levantamento dos parâmetros cinéticos dos modelos;
- f) comparação com dados de literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente será apresentado um panorama geral sobre a utilização do biodiesel como fonte renovável de energia e a sua aplicação como complemento e / ou substituto do diesel de origem fóssil, ou seja, o diesel de petróleo. Em seguida, serão apresentadas as fontes de origem vegetal de onde ele pode ser extraído, as características próprias de cada produto obtido conforme o tipo de óleo, os processos tradicionais de obtenção, os principais catalisadores utilizados e, finalmente, a cinética envolvida no processo de transesterificação para obtenção do biodiesel, objetivo principal deste trabalho.

3.1 USO DO BIODIESEL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

A combinação de fatores como o crescimento populacional, o aumento mundial na demanda de energia, o elevado consumo das reservas de combustíveis fósseis, o aquecimento global devido às emissões de gases de efeito estufa e o aumento da poluição ambiental têm levado os cientistas à busca de fontes renováveis de energia. Alguns exemplos dessas fontes são: os biocombustíveis e as energias hidrelétrica, solar e eólica. Dentre os biocombustíveis, existe o biodiesel, que pode ser obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e de diversos resíduos que contenham lipídios ou ácidos graxos em sua composição (Jerpen, 2005).

O biodiesel tem grande viabilidade como complemento ou substituto do diesel de petróleo porque é renovável e biodegradável, não é tóxico, e, se comparado ao diesel de petróleo, contém baixo teor de enxofre e os gases gerados em sua combustão são menos poluentes (Knothe, 2010).

O conceito de aplicar biocombustíveis para abastecer motores a diesel vem desde a própria criação do motor a diesel em 1900, quando o seu criador, Rudolf Diesel, fez a apresentação de sua invenção abastecendo-a com óleo de amendoim (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011). Muitos outros óleos vegetais como óleo de palma, óleo de algodão, óleo de soja, entre outros, foram testados em motores a diesel e apresentaram desempenhos semelhantes ao diesel de origem fóssil. Porém, como na época a oferta de petróleo era muito abundante, o desenvolvimento dos biocombustíveis acabou ficando em segundo plano. O grande inconveniente dos

óleos vegetais usados nos motores a diesel, apesar do desempenho muito similar ao combustível fóssil, era a alta viscosidade que acabava causando depósito nos motores e entupimento dos bicos injetores, dificultando a atomização do combustível dentro da câmara de combustão (Issariyakul; Dalai, 2014).

Durante o verão de 1938, um ônibus urbano rodou entre Bruxelas e Louvain com óleo de palma transesterificado (esse processo foi utilizado para reduzir a viscosidade desse óleo através da separação do glicerol, subproduto da reação). A performance do motor foi analisada, onde se constatou que com a redução na viscosidade do óleo, os problemas de formação de depósitos não ocorreram (Issariyakul; Dalai, 2014). O termo biodiesel apareceu em artigos científicos pela primeira vez em 1988 e, desde então, passou a ser sistematicamente utilizado (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

O biodiesel é um combustível obtido a partir da reação química entre fontes renováveis como óleos vegetais novos e usados, gorduras animais ou outras fontes que contenham triacilgliceróis em sua composição com álcoois de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol (Issariyakul; Dalai, 2014). Também podem ser usados outros álcoois como propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol, entre outros. Comparando os produtos obtidos a partir de metanol ou etanol, é possível destacar as seguintes diferenças: o metanol é mais barato e mais reativo do que etanol, os ésteres obtidos dele são mais voláteis do que os obtidos por etanol e o processo de separação dos produtos da reação é mais fácil; o etanol é menos tóxico e obtido a partir de fontes renováveis como a cana de açúcar ou o milho, enquanto que o metanol é obtido principalmente a partir de fontes não renováveis como o gás natural; a separação dos produtos é mais complicada com etanol, pois como ele tem uma cadeia apolar maior, existe uma tendência elevada de formação de emulsão no final da reação (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011). Quanto aos álcoois de cadeia apolar maior, são de custo mais elevado e suas reatividades são menores em relação ao metanol e ao etanol (Likoza; Levec, 2014). Os produtos dessa reação química, a transesterificação, são os ésteres (biodiesel) e o glicerol. Os ésteres obtidos da reação com metanol recebem o nome de ésteres metílicos de ácidos graxos (*fatty acid methyl ester* ou *FAME*) e os ésteres obtidos da reação com etanol

recebem o nome de ésteres etílicos de ácidos graxos (*fatty acid ethyl ester* ou *FAEE*). Para conduzir a reação de transesterificação com os dois tipos de álcool é necessário o uso de catalisadores, normalmente uma base forte como hidróxido de sódio ou de potássio, mas também são possíveis sínteses por catálise ácida ou enzimática.

O biodiesel é um líquido límpido e transparente de coloração variando entre amarelo e castanho com viscosidade similar à do diesel de petróleo. É considerado como não inflamável e, ao contrário do diesel de petróleo, não é explosivo, sendo que o seu ponto de inflamação é de 423 K, enquanto que o do derivado de petróleo é de 337 K. Alguns pontos-chave sobre suas características merecem destaque (Abbaszaadeh et al, 2012):

- a) antiespumante: o biodiesel puro tem excelentes propriedades antiespumantes e melhores do que as do diesel de petróleo;
- b) número de cetano (índice que mede a qualidade da ignição do diesel): o biodiesel tem número de cetano entre 45 e 70, enquanto que o diesel de petróleo varia entre 40 e 52; essa propriedade está diretamente relacionada com a distribuição de ácidos graxos na matéria-prima de origem e quanto maior e mais saturada for a cadeia de ácidos graxos, maior será o número de cetano;
- c) estrutura química: uma pequena combinação de moléculas de cadeias lineares de ésteres de ácidos graxos variando entre C12 e C25 compõem o biodiesel; no diesel de petróleo existe uma complexa mistura de moléculas variando entre C12 e C25, com a presença de parafinas, naftênicos e aromáticos, além da presença de compostos com nitrogênio e enxofre;
- d) presença de oxigênio: existe cerca de 11% de oxigênio no biodiesel e não há oxigênio no diesel de petróleo; a presença de oxigênio proporciona uma combustão mais limpa e faz com que o biodiesel tenha certa polaridade devido à presença de grupos hidroxila (OH^-); essa polaridade dá ao biodiesel propriedades de solvência, detergência, lubricidade e condutividade;
- e) propriedades de fluidez a frio: como o diesel tem diversos componentes, cada um com seu próprio ponto de cristalização, a sua solidificação é um processo lento e gradual, enquanto que no biodiesel, por ter menos

componentes e com características muito mais próximas, o processo de solidificação ocorre muito mais rapidamente e o seu controle é mais difícil;

- f) condutividade: por sua característica polar, o biodiesel tem boa condutividade, maior do que $500 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ e o risco de gerar faíscas e explosões por eletricidade estática é reduzido;
- g) corrosão: devido a presença de oxigênio na sua composição, o biodiesel tende a absorver mais água e causar uma taxa de corrosão maior do que a do diesel; porém, isso é compensado pela sua propriedade de aderir às superfícies metálicas como uma película de lubrificante que reduz a transferência de oxigênio para essas superfícies; o enxofre em suas formas mais corrosivas está presente apenas no diesel de petróleo, portanto o biodiesel consegue atender às especificações sobre limites de corrosão para as aplicações do diesel de petróleo.

As características físicas do biodiesel podem ser resumidas na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades físicas típicas do biodiesel

Nome Típico	Biodiesel
Nomenclatura química	Ésteres alquilados de ácidos graxos
Número de carbonos	C ₁₂ -C ₂₅
Viscosidade cinemática (mm ² ·s ⁻¹ , 313 K)	3,3-5,2
Densidade (kg·m ⁻³ , 288 K)	860-894
Ponto de ebulição (K)	> 457
Ponto de inflamação (K)	420-450
Faixa de destilação (K)	470-600
Pressão de vapor (mmHg, 295 K)	< 5
Solubilidade na água	Insolúvel em água
Aparência física	Amarelo a castanho, límpido
Odor	Leve odor de sabão mofado
Biodegradabilidade	Mais degradável do que o diesel de petróleo
Reatividade	Estável, mas o contato com agentes oxidantes fortes deve ser evitado

Fonte: Autor "adaptado de" Demirbas, 2009, p. 14-34.

Como o biodiesel tem sido aplicado como um substituto total ou parcial do diesel de petróleo, uma nomenclatura foi padronizada para se referir ao biodiesel puro ou misturado ao diesel de petróleo: BXX, no qual XX representa a porcentagem em volume de biodiesel presente no produto. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis que contêm 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011).

3.2.1 Especificações técnicas do biodiesel

Conforme a produção e comercialização de biodiesel foi crescendo, fez-se necessário a criação de normas técnicas para que os diversos tipos de biodiesel produzidos atendessem a requisitos mínimos de qualidade. Assim, as duas principais normas sobre a especificação técnica de biodiesel são:

- a) *American Standard Specifications for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, ASTM D6751;*
- b) *European Standard for Biodiesel, EN 14214.*

A maioria dos parâmetros contidos nas duas especificações são muito semelhantes. As principais diferenças entre elas são as aplicações pretendidas e os métodos escolhidos para os testes de qualidade: a primeira segue a *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e a segunda segue a *Committee for Standardization (CEN)*. A norma europeia prefere as especificações e testes para aplicação do biodiesel como combustível para motores a diesel de acordo com a *European Automotive Diesel Standard (EN 590)*, enquanto que a americana especifica os padrões para o uso de B100 ou suas misturas com o diesel de petróleo. Para garantia total dos usuários, o biodiesel produzido deve atender às duas especificações e então poder ser consumido puro (B100) ou misturado ao diesel de petróleo em qualquer proporção (Oh, et al, 2012). No Brasil, a especificação técnica do biodiesel deve seguir a RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, determinada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

3.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS CARACTERÍSTICAS

Serão apresentadas as principais matérias-primas oriundas de sementes oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel no mundo e no Brasil e, na sequência, a caracterização dessas matérias-primas.

3.3.1 Matérias-primas ao redor do mundo

As matérias-primas básicas para a produção de biodiesel são os triacilgliceróis e um álcool, sendo que as características do produto final estão sempre muito mais relacionadas com o tipo de triacilglicerol do que com o tipo de álcool. Dessa forma, as fontes de obtenção de triacilgliceróis podem ser os óleos vegetais, as gorduras animais, os óleos residuais, as algas ou até as cianobactérias. Neste estudo, serão abordadas apenas as fontes provenientes de óleos vegetais.

O tipo de óleo vegetal utilizado pelo produtor de biodiesel vai depender muito das condições climáticas de cada região. Nos países europeus e no Canadá, a matéria-prima mais utilizada é o óleo de canola, enquanto que nos Estados Unidos, o óleo de soja é largamente utilizado; nos países tropicais, principalmente na Indonésia e na Malásia, o óleo de palma é o mais consumido e o óleo de coco tem sido muito aproveitado nas regiões costeiras. De grande potencial também existem os óleos não comestíveis de *Jatropha curcas* (pinhão manso) e de *karanja*, amplamente cultivados na Índia (Issariyakul; Dalai, 2014).

Em termos de custo e produtividade na extração de óleos vegetais, a Tabela 2 apresenta as principais matérias-primas exploradas e seus respectivos custos:

Tabela 2 - Produção mundial anual, teor de óleo (base seca), preços médios das sementes e dos óleos (dados dos anos de 2006 e 2007) e rendimentos por tipos de sementes

Planta	Teor de óleo (%)	Produção de óleo (10 ⁶ ton métrica)	Preço médio da semente (U.S.D./ton métrica)	Preço médio do óleo (U.S.D./ton métrica)	Rendimento (kg/ha·ano)
Canola	35	46,72	375	852	600-1000
Soja	21	235,77	254	684	300-450
Girassol	44-51	30,15	n/d	n/d	280-700
Palma	40	10,27	n/d	655	2500-4000
Algodão	18	46,02	n/d	787	n/d
Amendoim	36-56	32,68	395	1253	340-440
Copra	65-68	5,28	537	n/d	n/d
Coco	63	n/d	n/d	812	600-1500

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

De acordo com Issariyakul e Dalai (2014), a soja é majoritariamente a principal fonte para obtenção dos óleos vegetais, seguida da canola, porém, possuem baixo teor de óleo: 21% e 35%, respectivamente. Em função disso, o óleo de palma tem se tornado de grande interesse para a produção de biodiesel, pois apesar de sua menor disponibilidade em termos de produção anual, o teor de óleo em suas sementes é de 40%, o rendimento é bem alto e o custo bem atrativo se comparado com as outras sementes. Por esse motivo, a palma tem recebido especial atenção, inclusive no Brasil (Kuss et al., 2015).

3.3.1.1 Óleo de soja

Não se sabe exatamente a origem da soja, mas evidências históricas e geográficas mostram que o cultivo da soja de forma organizada teve origem na região nordeste da China. A partir dali, espalhou-se pelo Japão, Coreia e outros países do sudeste asiático. Nos Estados Unidos, o primeiro registro de utilização de soja é de 1804, mas se tornou realmente uma cultura importante a partir da Segunda Guerra Mundial, quando sua produção e importância econômica cresceu exponencialmente e, atualmente, é o óleo vegetal mais produzido e comercializado mundialmente. Os principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja são o oleico e o linoleico (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.2 Óleo de canola

A canola foi uma das primeiras culturas que teve o seu cultivo domesticado. Já nos anos de 2000-1500 a.C. era utilizada para cozimento e iluminação (Boulter, 1983 apud Issariyakul; Dalai, 2014). Em virtude da sua tolerância para baixas temperaturas, a canola é uma das poucas culturas cultivadas em regiões de clima frio. Atualmente, é a principal fonte para obtenção de biodiesel em países da Europa e no Canadá. Os seus principais ácidos graxos são o oleico, o linoleico e o erúcido (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.3 Óleo de palma

Acredita-se que a palma tenha surgido na África, mas atualmente os maiores produtores mundiais estão no sudeste asiático, principalmente na Malásia e na Indonésia que juntos respondem por aproximadamente 80% da produção mundial.

As sementes de palma contêm uma casca com um, dois ou três núcleos. Esses núcleos consistem em uma camada de endosperma oleosa coberta por uma casca marrom e um emaranhado de fibras. A palma é a semente com o melhor rendimento de produção de óleo por área cultivada, conforme já indicado na Tabela 2. Existem dois tipos de óleo que podem ser extraídos da palma: o óleo de palma propriamente dito que é extraído do mesocarpo (polpa) e o óleo de palmiste (palm kernel oil) extraído dos núcleos no interior das sementes (Issariyakul; Dalai, 2014).

O óleo de palma é mais saturado do que os óleos de soja e de canola, tendo como principais ácidos graxos o palmítico, esteárico, oleico e linoleico. O óleo de palmiste é ainda mais saturado que o de palma e seus principais ácidos graxos são o láurico, o mirístico e oleico. Este óleo, por ser composto por grande quantidade de componentes saturados, apresenta estabilidade a oxidação mais elevada se comparado aos demais óleos vegetais (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.4 Óleo de girassol

A origem do cultivo de girassol vem do sudoeste dos Estados Unidos e do México. Antes do grande desenvolvimento da soja que aconteceu após a Segunda Guerra Mundial, o girassol era a semente mais explorada para a obtenção de óleos

vegetais e seu uso é dos mais antigos, desde antes de 3000 a.C. Seus principais ácidos graxos são o oleico e linoleico (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.5 Farelo de arroz

O farelo é a principal fonte para extração do óleo de arroz. Seus principais ácidos graxos são o palmítico, oleico e linoleico. Esse óleo é muito utilizado nos países asiáticos devido ao seu aroma suave (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.6 Óleo de *Jatropha curcas* (pinhão manso)

A *Jatropha curcas* é uma cultura originada na América, mas seu grande desenvolvimento aconteceu na Índia. Adapta-se muito bem a climas semiáridos o que lhe permite sobreviver muito bem às estações secas e se desenvolver bem mesmo em solos degradados, por isso tem sido considerada uma das fontes mais promissoras para produção de biodiesel, aliado ao fato de seu óleo não ser comestível. Seus principais ácidos graxos são o oleico e linoleico (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.1.7 Óleo de *karanja*

É uma cultura que se adapta muito bem a climas úmidos e subtropicais como os encontrados em regiões como Filipinas, Indonésia, Malásia, Índia Austrália e Estados Unidos. Por ter alta tolerância a alta salinidade, pode ser cultivada em solos degradados. Seu óleo não é comestível e seus principais ácidos graxos são o oleico e linoleico (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.3.2 Produção de biodiesel no Brasil

No Brasil, as primeiras referências sobre o uso de biodiesel datam de 1920, quando muitas universidades começaram a estudar a mistura de óleo vegetal bruto com diesel de petróleo (Bergmann et al., 2013). Quando a crise do petróleo se iniciou em 1973, o Brasil importava 80% do petróleo que consumia. Portanto, naquele momento surgiu a necessidade de buscar soluções internas para atender a

sua demanda. Uma alternativa foi desenvolvida a partir do óleo extraído da palma e chamado de dendiesel, mas com o fim da crise de petróleo e a queda de seus preços, o projeto deixou de ser prioridade (César; Batalha, 2010 apud Bergmann et al., 2013). Durante a década de oitenta, vários programas governamentais surgiram para incentivar o desenvolvimento de combustíveis alternativos ao diesel de petróleo a partir de óleos vegetais, mas todos foram abandonados por falta de viabilidade financeira.

Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia lançou o programa Probiodiesel que visava reduzir as importações de diesel devido aos altos preços, expandir o mercado de óleos vegetais e reduzir as emissões dos gases de efeito estufa, já que o Brasil é país signatário do Protocolo de Kyoto. Em 2003, o Ministério das Minas e Energia lançou o Programa Combustível Verde que visava aumentar os postos de trabalho dentro dos agronegócios. No ano seguinte, o Programa para Uso e Produção de Biodiesel (PNPB) foi criado e se tornou o mais importante programa para incentivo da produção de biodiesel no país. Através do PNPB, o Brasil incentivou os produtores de pequeno porte (pequenos agricultores), a produzir sementes oleaginosas e concedeu incentivos fiscais para os produtores de biodiesel que comprassem matéria-prima desses pequenos agricultores. Esse incentivo atendeu mais de 105.000 pequenos produtores (Bergmann et al., 2013).

Entre os anos de 2005 e 2007, a produção de biodiesel aumentou de 736 m³ para 399.243 m³, sendo que o estado de Goiás foi o maior produtor, principalmente através da soja. Com uma nova crise do petróleo e alta dos preços em 2008, o Brasil aumentou ainda mais os investimentos na pesquisa de combustíveis renováveis (Bergmann et al., 2013).

A partir de janeiro de 2008, passou a ser obrigatório a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo (B2) no Brasil. Esse percentual aumentou gradativamente e desde novembro de 2014, a adição obrigatória é de 7% (B7). Em termos de capacidade instalada das indústrias brasileiras produtoras de biodiesel, mesmo com o aumento para o B7, o Brasil ainda utiliza apenas 55% de sua capacidade instalada e se for considerado o volume da produção anual, ainda não ultrapassou 4,0 bilhões de litros em 2014 (BiodieselBR, 2014). As figuras 1 e 2 demonstram esse contexto:

Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal

Fonte: ANP (2015)

Figura 2 - Produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em julho de 2015

Fonte: ANP (2015)

Em função de suas dimensões continentais e grande oferta de terras para prática da agricultura, o Brasil pode aumentar muito ainda o plantio de culturas oleaginosas para produção de biodiesel e ainda não competir por espaço com as áreas destinadas ao cultivo de alimentos e criação de gado (Cremonez et al., 2015).

O grande desafio para o futuro é tornar o custo de produção do biodiesel no Brasil competitivo em relação ao diesel produzido através do petróleo.

3.3.3 Potencial para diversificação de sementes para produção de biodiesel no Brasil

A produção de biodiesel é primordialmente em função da soja e muito concentrada na região Centro-Oeste. Conforme a Figura 3, a produção de biodiesel a partir de soja chegou a 83% do total e as outras sementes oleaginosas sequer aparecem no gráfico de tão incipientes que foram as suas contribuições para a produção de biodiesel (ANP, 2015).

Figura 3 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (Perfil Nacional)

Fonte: ANP

A cadeia de produção da soja no Brasil é extremamente organizada e em 2011 colocou o Brasil como o segundo maior produtor mundial. Desde a década de

sessenta, diversas variedades de soja foram desenvolvidas para melhor adaptação às diferentes condições de solo e clima do Brasil. Porém, como há ainda muita disponibilidade e diferentes tipos de solo, existe a necessidade de se cultivar outras culturas que se adaptem melhor a um determinado tipo de solo e que propiciem um alto rendimento na extração de seu óleo para que a produção de biodiesel se torne mais competitiva (ANP, 2015).

A Figura 4 apresenta as principais culturas com potencial para produção de biodiesel distribuídas por região:

Figura 4 - Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil por região

Fonte: Autor "adaptado" de Bergmann et al., 2013, p. 411-420.

Legenda: *Babassu*: babaçu, *Physic nut*: pinhão manso, *Oil Palm*: palma, *Peanut*: amendoim, *Coconut*: coco, *Castor bean*: mamona, *Cotton*: algodão, *Rapeseed*: canola, *Sunflower*: girassol e *Soybean*: soja.

A palma é produzida no norte da Bahia e no Pará e em 2010 o Brasil foi o décimo maior produtor mundial (FAO, Statistics, 2010 apud Bergmann, 2013). De

todos os óleos vegetais, o óleo de palma é considerado o principal candidato a ser a grande fonte de obtenção de biodiesel no Brasil. Porém, é necessário que o país se torne autossuficiente em sua produção, já que atualmente existe a necessidade de importação de óleo de palma e que os métodos de produção sejam otimizados, já que a sua colheita ainda é feita de forma manual, o que consome muito tempo e aumenta os custos operacionais (Bergmann et al., 2013).

O pinhão manso (*Jatropha curcas* ou *Physic nut*) é cultivado em vários estados: Minas Gerais, Bahia, Goiás, Mato Grosso, Maranhão, Rio de Janeiro e Tocantins. É uma cultura que pode ser cultivada em regiões semiáridas, mas, por falta de desenvolvimento técnico, a sua produtividade ainda é muito baixa. Uma grande vantagem é a de ser uma cultura não comestível e sua produção pode ser totalmente direcionada para a produção de biodiesel. A sua colheita ainda é manual também (Bergmann et al., 2013).

O coco tem despertado muito interesse em sua utilização devido ao alto teor de óleo que pode ser extraído dele. No Brasil, pode ser encontrado por toda a região litorânea do Nordeste entre os Estados do Rio Grande do Norte e da Bahia. É uma cultura que precisa ainda se desenvolver de forma intensiva para ser utilizada como fonte para produção de biodiesel (Bergmann et al., 2013).

O babaçu é originário da região sul do estado do Amazonas, mas atualmente pode ser encontrado no Maranhão, Tocantins, Piauí e Pará. Não há um cultivo sistemático de babaçu no Brasil, mas o alto teor de óleo de sua polpa o coloca como um potencial fornecedor de matéria-prima para obtenção de biodiesel. O seu custo de extração atualmente é muito alto devido a colheita ser manual (Bergmann et al., 2013).

A canola passou a ser cultivada no Brasil na década de setenta na Região Sul, como cultura rotativa para o trigo. O óleo produzido é totalmente direcionado para o mercado alimentício e a sua contribuição para produção de biodiesel praticamente não existe, apesar de o governo considerá-la como uma boa alternativa à soja cultivada na região Centro-Oeste, dessa forma tem sido incentivada a sua expansão para outras regiões (Bergmann et al., 2013).

A mamona foi introduzida no Brasil pelos portugueses durante a colonização, principalmente no Estado da Bahia. O interesse nela para a produção de biodiesel se dá pelo fato de que a mesma é altamente adaptável a climas secos como o

semiárido nordestino, porém como o biodiesel produzido a partir dela não atendia às especificações da ANP, caiu em desuso (Bergmann et al., 2013).

O girassol concorre diretamente com a soja e com o milho por área de cultivo, pois são plantados no mesmo período do ano. O local de maior cultivo no Brasil é na Região Centro-Oeste. A participação do óleo de girassol para a produção de biodiesel é muito pequena, semelhante ao que era a mamona (Bergmann et al., 2013).

O amendoim é cultivado em todas as regiões brasileiras, exceto na Centro-Oeste, sendo que o Estado de São Paulo o utiliza como cultura rotativa da cana de açúcar e é o maior produtor nacional, com 80% do total produzido no país. Os custos de produção são baixos devido à colheita mecanizada, mas como é uma cultura extremamente sensível a pragas, o seu custo aumenta muito com a aplicação de defensivos agrícolas, o que não a torna tão competitiva para a produção de biodiesel (Bergmann et al., 2013).

O algodão é cultivado nos Estados de São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Bahia e Paraná. Ele pode ser visto como uma possível fonte para produção de biodiesel devido ao seu baixo custo. É a terceira fonte de produção de biodiesel atualmente, perdendo apenas para a soja e para o sebo bovino, conforma já apresentado na Figura 3. A sua grande desvantagem é o baixo rendimento de óleo obtido na sua extração, o que implica no uso de maiores áreas de plantação para a obtenção de um volume de produção considerável, assim como acontece com a soja (Bergmann et al., 2013).

A Tabela 3 compara as principais matérias-primas para biodiesel no Brasil em termos de teor de óleo disponível, ciclo de plantação e rendimento. É importante observar que o teor de óleo de palma extraído no Brasil ainda é bem inferior do que o valor apresentado anteriormente na Tabela 2, respectivamente, 22 e 40%. Ainda assim, a palma ainda possui o maior potencial como matéria-prima para produção de biodiesel devido ao seu ciclo de plantação perene e maior rendimento por hectare de plantação.

Tabela 3 – Matérias-primas para obtenção de biodiesel no Brasil

Matéria-prima	Teor de óleo (%)	Ciclo de plantação	Rendimento (kg/ha·ano)
Palma (fruta)	22	Perene	2000-8000
Pinhão manso (núcleo)	38	Perene	1200-1500
Coco (polpa)	58-65	Perene	1481
Babaçu (núcleo)	60	Perene	120
Mamona (semente)	39,6-59,5	Anual	470-810 ¹
Amendoim (grão)	40-60	Anual	788
Girassol (semente)	40-47	Anual	774
Soja (grão)	18-21	Anual	560
Canola	34-40	Anual	570
Algodão (semente)	18-20	Anual	361

Fonte: Autor "adaptado" de Bergmann et al., 2013, p. 411-420.

3.3.4 Caracterização dos principais óleos vegetais

As sementes oleaginosas contêm lipídios de onde são extraídos os óleos vegetais. Os principais componentes dos óleos vegetais são os triacilgliceróis, mas além deles, existem os fosfolipídios e esteróis que devem ser removidos no processo de produção do biodiesel (Streitwieser, Heathcock, Kosower, 1992 apud Cremonez et al., 2015).

Os triacilgliceróis são moléculas compostas a partir da reação de transesterificação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. As cadeias de carbonos dos ácidos graxos (triacilgliceróis) variam normalmente entre dez e vinte e cinco carbonos, sendo que, quando todos os carbonos são ligados a átomos de hidrogênio, as cadeias são saturadas e quando dois átomos de hidrogênio são removidos de dois átomos de carbono vizinhos e entre eles se forma uma dupla ligação, tem-se uma cadeia monoinsaturada; caso mais pares de átomos de hidrogênio sejam removidos e se formem novas duplas ligações entre átomos de

¹ 810 kg/ha calculado considerando uma produtividade de 1,8 ton/ha e um rendimento de extração de óleo de 45%.

carbono, as cadeias serão chamadas de poliinsaturadas. Na Tabela 4, estão listados alguns dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais:

Tabela 4 - Principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais

Nomenclatura IUPAC	Nome comum	Símbolo	Fórmula	Posição da dupla ligação ²
Saturados				
Decanoico	Cáprico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	--
Dodecanoico	Láurico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	--
Tetradecanoico	Mirístico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	--
Hexadecanoico	Palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	--
Octadecanoico	Esteárico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	--
Monoinsaturados				
Hexadecenoico	Palmitoleico	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	9c
Octadecenoico	Petroselinico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6c
Octadecenoico	Oleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9c
Octadecenoico	Elaidico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9t
Octadecenoico	Vacênico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11c
Poliinsaturado				
Octadecadienoico	Linoleico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9c12c
Octadecatrienoico	α-Linolênico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c12c15c
Octadecatrienoico	γ-Linolênico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	6c9c12c
Octadecatrienoico	Eleosteárico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	9c11t13t
Octadecatrienoico	Calêndico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	8t10t10c

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Para se indicar o grau de insaturação de uma cadeia de carbonos de um ácido graxo, utiliza-se uma notação do tipo C18:1, onde C18 indica uma cadeia de dezoito carbonos e 1 indica que existe uma insaturação, ou seja, apenas uma dupla ligação. As cadeias de ácidos graxos podem formar isômeros em posição *cis* ou *trans*. Isômeros *cis* ocorrem quando os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos

² c = isômero *cis*; t = isômero *trans*.

de carbono do mesmo lado da cadeia do ácido graxo causando um formato em "V" e os isômeros *trans* ocorrem quando os átomos de hidrogênio se ligam em lados opostos da cadeia causando um formato linear. O primeiro caso ocorre naturalmente nos ácidos graxos dos óleos vegetais e o segundo caso ocorre quando os óleos vegetais são submetidos a processos de hidrogenação parcial (Issariyakul; Dalai, 2014).

O formato da cadeia determina a proximidade entre as moléculas e as forças intermoleculares existentes entre elas, originando as principais características dos óleos vegetais. As diferenças entre as diversas cadeias de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são os principais fatores para determinar as propriedades do biodiesel que será sintetizado. A Tabela 5 exibe a composição típica dos ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais usados para obtenção de biodiesel.

A composição dos ácidos graxos também determina o grau de saturação ou insaturação dos óleos vegetais, além de seus pesos moleculares. Esses valores podem ser determinados pelo Índice de Iodo e pelo Índice de Saponificação, respectivamente. Altos Índices de Iodo e de Saponificação indicam alto grau de insaturação e baixo peso molecular para os óleos vegetais correspondentes. A Tabela 6 indica esses valores para os principais óleos.

Tabela 5 - Ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais utilizados para obtenção de biodiesel

Óleo Vegetal		Ácidos graxos (% em massa)										
Nome	Espécie	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1
Canola	<i>Brassica campestris</i>	--	--	3,1	0,2	1,3	56,6	22,4	14,0	0,4	0,2	0,1
Soja	<i>Glycine max</i>	--	--	10,1	--	4,3	22,3	53,7	8,1	--	--	--
Palma	<i>Elaeis guineensis</i>	0,3	1,2	44,3	--	4,3	39,3	10,0	--	--	--	--
Palmiste	<i>Elaeis guineensis</i>	50,1	15,4	7,3	--	1,8	14,5	2,4	--	--	--	--
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	--	--	5,2	0,1	3,7	33,7	56,5	--	--	--	--
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	--	--	23,0	--	2,3	15,6	55,6	0,3	--	--	--
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	50,9	21,1	9,5	--	4,9	8,4	0,6	--	--	--	--
Jatropha	<i>Jatropha curcas</i>	--	--	18,5	--	2,3	49,0	29,7	--	--	--	--

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Tabela 6 - Índices de Saponificação e Iodo de alguns óleos vegetais

Óleo (bruto)	Índice de Saponificação	Índice de Iodo
Canola	179,0	109,9
Soja	190,7	134,6
Palma	200,0	56,9
Palmiste	246,4	20,7
Girassol (alto teor de linoleico)	190,3	143,6
Girassol (alto teor de oleico)	189,3	93,2
Coco	256,4	9,9

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

3.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Existem quatro tipos de processos convencionais para diminuir a viscosidade dos óleos vegetais que acabam sendo associados com a produção de biodiesel: uso direto e mistura de óleos; microemulsão de óleos; pirólise de óleos (craqueamento térmico); transesterificação. Os quatro processos citados terão as suas principais características apresentadas a seguir e o processo de transesterificação será abordado de uma forma mais profunda mais adiante, detalhando os tipos de catálises envolvidas e principalmente a cinética desse processo. É importante ressaltar que o único processo em que realmente existe a produção de biodiesel é a transesterificação (US EPA, 2016).

3.4.1 Uso direto e mistura de óleos

A alta viscosidade, a acidez, os ácidos graxos livres, assim como formação de goma devido a oxidação e polimerização durante estocagem e consumo, formação de depósitos e diluição do óleo lubrificante são os problemas mais comumente encontrados pelo uso direto de óleo vegetal bruto para abastecimento de motores a diesel (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011).

Para amenizar problemas associados à alta viscosidade como a dificuldade da ignição por compressão, característica dos motores a diesel, os óleos vegetais podem ser misturados com o diesel de petróleo para ajustar a viscosidade (Koh; Mohd; Ghazi, 2011). Essa alternativa foi satisfatória nas seguintes situações: em 1980, a Caterpillar do Brasil testou uma mistura com 10% de óleo vegetal e 90% de diesel e conseguiu manter a potência dos motores sem a necessidade de nenhum ajuste; posteriormente, constatou que o melhor desempenho se deu quando 20% de óleo vegetal foi misturado com 80% de diesel (Narayan, 2002 apud Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011); em 1982, uma frota de caminhões foi abastecida por uma mistura de 95% de resíduos de óleo de cozinha filtrado com 5% de diesel (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011).

3.4.2 Microemulsão

A microemulsão ou microemulsificação foi desenvolvida para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais. Pode ser definida como uma dispersão coloidal isotrópica e termodinamicamente estável formada por óleo, água, surfactante e uma molécula anfifílica, também chamada de cossurfactante com o diâmetro de sua gota variando entre 10 e 100 nm (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011). Uma microemulsão pode ser preparada a partir de óleos vegetais, um álcool e um surfactante com ou sem diesel fóssil. Uma mistura de metanol com óleos vegetais pode apresentar uma performance muito próxima da performance do diesel de petróleo. Todas as microemulsões preparadas a partir de butanol, hexanol e octanol podem atender os requisitos de viscosidade máxima para motores a diesel (Jain; Sharma, 2010b).

3.4.3 Pirólises (Termocraqueamento)

Pirólise é a conversão de um componente orgânico em outro por meio de aquecimento, podendo a reação ser catalisada ou não (Maher; Bressler, 2007). A matéria-prima pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos livres ou ésteres metílicos de ácidos graxos. Muitos estudos demonstraram que a pirólise de triacilgliceróis pode formar produtos de características muito próximas às do diesel de petróleo (Yusuf; Kamarudin; Yaakub, 2011). Essa tecnologia é considerada uma das mais promissoras para a produção de biocombustíveis similares ao diesel (Maher; Bressler, 2007). Os principais produtos da pirólise dos óleos vegetais são alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos. Esse processo tem pontos contraditórios, pois a partir de óleos vegetais, que são produtos oxigenados e ambientalmente mais adequados, são produzidos hidrocarbonetos, que são componentes não oxigenados e menos adequados no aspecto ambiental (Abbaszaadeh, A. et al, 2012).

3.4.4 Transesterificação

A transesterificação é o método mais empregado para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e o único realmente considerado como produção de biodiesel

(Ma; Hanna, 1999). Essa síntese recebe esse nome porque a matéria-prima, os triacilgliceróis, também são triésteres, pois possuem três grupos RCOOR (R = grupo alquila). Portanto, ocorre a transformação de uma molécula de éster com três grupos RCOOR em três moléculas de ésteres com apenas um grupo RCOOR. Por esse motivo a reação é chamada de transesterificação. Outra forma de se obter o biodiesel é pela reação de esterificação de ácidos graxos livres (Issariyakul; Dalai, 2014).

Quando uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de álcool na presença de catalisador, formam-se então três moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol, conforme reação global apresentada na Equação (1), ou seja, ocorre a transesterificação:

Fazendo uma análise mais detalhada, a reação de transesterificação ocorre em três etapas, conforme apresentado na sequência das Equações (2), (3) e (4):

3.5 FATORES IMPORTANTES PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação são influenciadas pelos seguintes fatores: tipo de álcool, relação molar álcool:óleo, teor de água e ácidos graxos livres, temperatura de reação, tempo de reação, e tipo de catalisador (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.5.1 Efeitos da presença de água e ácidos graxos livres

A presença de água e de ácidos graxos livres podem afetar significativamente o rendimento da reação para obtenção de biodiesel quando for utilizada a rota por catálise alcalina. Todas as matérias-primas como o óleo vegetal, o álcool e o catalisador devem ser anidras.

Ainda sobre o catalisador alcalino, deve ser evitado o seu contato prolongado com o ar atmosférico, pois a presença de umidade e gás carbônico reduzem a sua eficiência. Em relação aos ácidos graxos livres, os óleos vegetais devem conter no máximo 0,5% de ácidos graxos livres (Ma; Hanna, 1999), pois quanto maior for a acidez do óleo, menor será a sua conversão em biodiesel, já que parte do catalisador alcalino será consumido pela reação com os ácidos graxos livres. Se houver significativa presença de ácidos graxos livres no óleo vegetal, quantidades extras de catalisador alcalino serão necessárias para neutralização e, conseqüentemente, ocorrerá a formação de sabão e água, ou seja, a saponificação.

Outra possibilidade de ocorrer saponificação acontece quando existe água no meio reacional, pois cria condições para que o catalisador alcalino reaja com o triacilglicerol formando sabão e glicerol; outro inconveniente da presença de água é a hidrólise do éster a ácido graxo livre que também irá diminuir o rendimento da reação. Quanto a presença de água, ela não deve ultrapassar a quantidade de 0,06% (Ma; Hanna, 1999). A Figura 5 apresenta as reações indesejáveis que acontecem na presença de água e ácidos graxos livres:

Figura 5 - Hidrólise e saponificação durante a transesterificação

Fonte: Autor "adaptado de" Issariyakul; Dalai, 2014, p. 446-471.

Legenda: (a) saponificação do ácido graxo livre, (b) saponificação do triacilglicerol e (c) hidrólise do metil éster (biodiesel)

3.5.2 Efeitos da relação molar álcool:óleo

A estequiometria da reação de transesterificação é de três mols de álcool para um mol de triacilglicerol, entretanto como esta é uma reação de equilíbrio, é usual adicionar excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reação reversível para a direita, ou seja, no sentido da reação direta para formação do biodiesel (Issariyakul; Dalai, 2014). Usualmente é utilizado uma relação molar álcool:óleo de 6:1 em reações de catálise alcalina para se atingir os melhores rendimentos, sendo que relações maiores do que essa não levam a rendimentos mais altos, pois se é colocado muito excesso de álcool, a polaridade da mistura reacional aumenta e, por consequência disso, a solubilidade do glicerol no éster aumenta, fazendo com que a reação reversa seja favorecida e o rendimento da reação direta diminua (Meher; Sagar; Naik, 2006). São reportados resultados de rendimento de 98% usando essa relação molar (Freedman; Butterfield; Pride, 1984 apud Issariyakul; Dalai, 2014). Porém, uma relação molar ótima vai depender da qualidade e do tipo de óleo vegetal utilizado no processo. Usando uma relação molar álcool:óleo de 10:1, o rendimento de 92% foi atingido quando se utilizou *karanja* como matéria-prima (Karmee; Chadha, 2005). Para a reação com óleo de canola, a relação molar de 6:1 foi utilizada atingindo rendimento de 98% e utilizando óleo de fritura com relação molar de 7:1 foi atingido o rendimento de 94% (Leung; Guo, 2006).

Entretanto, quando a reação de transesterificação acontece através de catálise ácida, são requeridas relações molares de álcool:óleo muito maiores do que na catálise alcalina. Uma relação molar de 245:1 já foi experimentada para a catálise ácida chegando a um rendimento de 99% (Zheng et al., 2006).

3.5.3 Efeito do tipo de álcool

O metanol é o álcool mais utilizado, pois apresenta o melhor custo benefício (Ma; Hanna, 1999). As suas desvantagens são as de ser obtido a partir de fontes fósseis e ter baixa solubilidade nos triacilgliceróis. Essa baixa solubilidade leva o início da reação a ter uma limitação de transferência de massa entre as fases de óleo e de álcool. Algumas formas de diminuir essa resistência de transferência de massa entre as fases podem ser: agitação mecânica rigorosa, adição de um cossolvente, condições supercríticas de reação e técnicas como microondas e ultrassom (Issariyakul; Dalai, 2014).

Outros álcoois como etanol, propanol e butanol já foram testados para melhorar a transferência de massa entre as fases (Issariyakul; Dalai, 2014). Se for usado o etanol, o biodiesel é obtido através de fontes totalmente renováveis, o que é uma grande vantagem; porém, a reação com etanol é mais lenta do que com metanol. Quando a esterificação acontece pela catálise alcalina homogênea, formam-se os alcóxidos que são os verdadeiros catalisadores da reação. Se etanol for usado ao invés de metanol, a sua cadeia de carbonos maior diminui a nucleofilicidade e, por consequência, diminui a reatividade do etóxido em relação ao metóxido (Sridharan, 1974 apud Issariyakul; Dalai, 2014). A menor polaridade do etanol apresenta vantagens e desvantagens para o processo de transesterificação, podendo ser destacadas como vantagem a diminuição da limitação de transferência de massa existente no início da reação e, consequentemente, o aumento da taxa inicial de reação; como desvantagem, a miscibilidade entre o éster e o glicerol aumenta e dificulta a separação das fases no final do processo. Assim, a velocidade com que ocorre a saponificação e formação de sabão quando é utilizado o etanol é maior do que quando usado o metanol (Issariyakul; Dalai, 2014).

Uma melhor compreensão da desvantagem do etanol pode ser explicada pela emulsão que se forma durante a reação: quando o metanol é usado, a emulsão é instável e rapidamente se desfaz em duas fases, formando uma fase inferior rica em

glicerol e uma fase superior rica em ésteres metílicos, o biodiesel; quando o etanol é utilizado, a emulsão é mais estável e a separação entre o éster e o glicerol se torna muito mais complicada. A emulsão se forma em boa parte por causa dos produtos intermediários, os diacilgliceróis e os monoacilgliceróis que possuem características polares devido a presença de grupo hidroxila e apolares devido a cadeia de carbonos. Eles agem como fortes agentes surfactantes (Meher; Sagar; Naik, 2006).

No início da reação, o catalisador alcalino está dissolvido no álcool onde os triacilgliceróis devem se transferir para ocorrer a reação. Por esse motivo é que a reação possui uma fase inicial de limitação de transferência de massa. Quando a concentração dos produtos intermediários atinge um nível crítico, a emulsão se forma e é muito mais estável no caso de o álcool ser o etanol devido à sua cadeia de carbonos ser maior que a de metanol. Porém, quando a concentração dos produtos intermediários é muito baixa, a emulsão se torna instável. Portanto, fica evidente que a reação precisa se completar rapidamente para que a concentração dos produtos intermediários seja minimizada e a emulsão não se estabilize (Meher; Sagar; Naik, 2006).

3.5.4 Efeito do tempo de reação

O rendimento e a conversão da transesterificação aumentam com o aumento do tempo de reação. A reação se inicia com duas fases distintas de álcool e óleo e conforme vão se formando os produtos intermediários (diacilgliceróis e monoacilgliceróis), estes agem como surfactantes permitindo uma transferência de massa mais rápida da fase oleica para a fase alcoólica (Issariyakul; Dalai, 2014).

Normalmente, o rendimento máximo da reação é obtido em tempo menor do que 90 minutos e se mantém relativamente constante para tempos adicionais de reação (Leung; Wu; Leung, 2010). Além disso, tempos de reação muito elevados levarão a diminuição do rendimento, pois a reação reversa passará a ter preferência se não houver a separação das fases, resultando em diminuição dos ésteres formados e formação de ácidos graxos livres que causarão a formação de sabão.

3.5.5 Efeito da temperatura de reação

O aumento da temperatura favorece a reação direta de transesterificação e aumenta o rendimento de produção de ésteres. Na fase inicial controlada por transferência de massa, a temperatura mais alta leva as moléculas para um estado energético superior que pode ser transformado em uma vibração molecular mais elevada e com maior movimento de translação, o que faz com que as moléculas tenham mais chances de colidir umas com as outras acelerando a velocidade de reação. Além disso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade do óleo vegetal envolvido na reação e também diminui o tempo de reação (Issariyakul; Dalai, 2014)..

Porém, quando a temperatura aumenta além do nível ideal, o rendimento da reação cai, pois essa temperatura maior favorecerá a saponificação dos triacilgliceróis envolvidos na reação (Leung; Guo, 2006). Além disso, a temperatura de reação deve ser mantida abaixo do ponto de ebulição do álcool envolvido para que não ocorra a sua vaporização. Por exemplo, se o álcool envolvido for o metanol, a temperatura de reação tem que estar abaixo de 65 °C e se for o etanol, deve estar abaixo de 78 °C (Issariyakul; Dalai, 2014).

3.6 CATÁLISE DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Existem três tipos de catálise para a transesterificação dos óleos vegetais: alcalina, ácida e enzimática. Além disso, as reações de catálise podem ser homogêneas ou heterogêneas. A seguir, serão apresentadas as características, vantagens e desvantagens de cada uma delas.

3.6.1 Catálise homogênea

A catálise homogênea aplicada aos processos de transesterificação pode ser dividida em três tipos: alcalina, ácida e ácida-alcalina.

3.6.1.1 Catálise homogênea alcalina

O processo de transesterificação alcalina homogênea pode ser catalisado por hidróxidos metálicos ou alcóxidos metálicos (Helwani et al., 2009). Esse tipo de

catálise apresenta alto rendimento quando a matéria-prima utilizada como fonte de triacilgliceróis é de alta qualidade. Quando ela é de baixa qualidade e apresenta alto teor de ácidos graxos livres, ocorre a reação de saponificação devido à reação desses ácidos com o catalisador alcalino formando sabão e, por consequência, a diminuição do rendimento da reação e problemas para a separação do biodiesel e do glicerol, pois o sabão irá aumentar a solubilidade do glicerol no biodiesel (Helwani et al., 2009).

As condições de reação são amenas e podem ocorrer a pressão atmosférica, temperatura entre 60 e 70 °C, excesso de metanol e pouco mais de uma hora de duração, dando rendimentos normalmente maiores do que 95% (Helwani, Z. et al., 2009). Se forem utilizados alcóxidos metálicos, que são catalisadores ainda mais ativos do que os hidróxidos metálicos, os rendimentos serão ainda maiores (>98%), tempos de reação menores (< 30 minutos) e concentração de catalisador menor do que 0,5% em relação à massa de óleo. Mesmo assim, os hidróxidos metálicos são uma boa opção, pois se aplicados a uma concentração de 1 a 2% em relação à massa de óleo, atingem rendimentos similares aos alcóxidos (Schuchardt; Serchel; Vargas, 1998 apud Helwani, Z. et al., 2009).

Os hidróxidos metálicos mais comumente empregados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. A Tabela 7 indica as principais características de uma síntese de biodiesel por catálise homogênea alcalina:

Tabela 7 - Condições típicas para síntese de biodiesel via catálise homogênea alcalina

	Catálise homogênea alcalina
Matérias-primas	Triacilgliceróis com baixo teor de ácidos graxos (< 0,5%) como óleos vegetais refinados e álcool de cadeia curta (normalmente metanol)
Relação molar álcool:óleo (recomendada)	6:1
Temperatura	60-65 °C
Pressão	1,4-4,1 bar
Catalisador	NaOH ou KOH
Concentração do catalisador (em relação à massa de lipídeos na matéria-prima)	0,5-2,0%
Conversão	≥ 95% após 1 h de reação

Fonte: Autor "adaptado de" Helwani et al., 2009, p. 1502-1514.

3.6.1.2 Catálise homogênea ácida

A principal vantagem do uso da catálise ácida é quando a matéria-prima utilizada como fonte de triacilgliceróis tem alto teor de ácidos graxos livres, pois estes podem ser diretamente esterificados, evitando o processo de saponificação que aconteceria em uma catálise alcalina (Issariyakul; Dalai, 2014). Portanto, a catálise ácida pode ser usada tanto para a esterificação quanto para a transesterificação. As principais desvantagens da catálise ácida são: necessidade de alta temperatura de reação, maior tempo de reação devido a taxa de reação menor e necessidade de um reator fabricado em material resistente à corrosão ácida (Issariyakul; Dalai, 2014).

Alguns exemplos de catalisadores usados são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico, entre outros, mas o mais largamente utilizado é o ácido sulfúrico devido à sua alta atividade catalítica e facilidade na preparação da mistura com metanol, pois pode ser adicionado concentrado diretamente a este álcool (Issariyakul; Dalai, 2014). As concentrações de ácido sulfúrico normalmente usadas variam entre 1 e 2% em relação à massa de óleo. A

Tabela 8 indica as principais características de uma síntese de biodiesel por catálise homogênea ácida:

Tabela 8 - Condições típicas para síntese de biodiesel via catálise homogênea ácida

Catálise homogênea ácida	
Matérias-primas	Triacilgliceróis com alto teor de ácidos graxos (> 4,0%) como óleo de cozinha usado e álcool de cadeia curta (normalmente metanol)
Relação molar álcool:óleo (recomendada)	50:1
Temperatura	80 °C
Pressão	4,0 bar
Catalisador	H ₂ SO ₄
Concentração do catalisador (em relação à quantidade de lipídeos na matéria-prima)	0,5-2,0%
Conversão	≥ 97% após 4 h de reação

Fonte: Autor "adaptado de" Helwani et al., 2009, p. 1502-1514.

3.6.1.3 Catálise homogênea ácida seguida de alcalina

Para a produção de biodiesel com alto rendimento e tempos menores de reação a partir de matérias-primas de baixa qualidade, ou seja, com alto teor de ácidos graxos livres, pode ser realizada uma transesterificação em duas etapas, onde inicialmente se realiza a catálise ácida para esterificação dos ácidos graxos livres e depois a matéria-prima remanescente passa pela catálise alcalina (Avhad; Marchetti, 2015).

3.6.2 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea aplicada aos processos de transesterificação pode ser dividida em dois tipos: alcalina e ácida.

3.6.2.1 Catálise heterogênea alcalina

O processo de transesterificação heterogênea alcalina de biodiesel vem ganhando muita atenção porque o processo de remoção do catalisador é simples e não gera os efluentes que são produzidos para a remoção do catalisador na catálise homogênea alcalina (Issariyakul; Dalai, 2014). Além disso, o catalisador heterogêneo pode ser regenerado e reutilizado, possibilitando a utilização de um processo contínuo de produção ao invés do tradicional processo batelada. Entretanto, a sua principal desvantagem é a mesma do catalisador alcalino homogêneo, pois a sua aplicação só é viável apenas quando a matéria-prima for de alta qualidade com baixo teor de ácidos graxos livres, pois de outra forma também ocorrerá saponificação (Issariyakul; Dalai, 2014).

Um dos catalisadores mais utilizados para catálise heterogênea alcalina é o óxido de cálcio. Os outros óxidos formados por outros metais alcalinos terrosos como magnésio, bário e estrôncio, também poderiam ser utilizados, mas o óxido de bário se dissolve no metanol e causa problemas de lixiviação, o óxido de estrôncio reage violentamente com o gás carbônico e a água presentes no ar e o óxido de magnésio tem baixa atividade catalítica, fazendo com que o único óxido de metais alcalinos terrosos viável seja o óxido de cálcio (Issariyakul; Dalai, 2014).

Em relação aos metais alcalinos, a impregnação de nitrato de lítio em óxido de alumínio, proporciona a liberação de cátions de lítio sobre o óxido de alumínio que exibem alta atividade catalítica na transesterificação (Watkins; Lee; Wilson, 2004 apud Issariyakul; Dalai, 2014). Outra possibilidade muito aplicada pela indústria é o carbonato de potássio em suporte de alumina, que é fortemente alcalino, o que proporciona maior atividade catalítica ao catalisador (D'Cruz et al., 2007 apud Issariyakul; Dalai, 2014).

3.6.2.2 Catálise heterogênea ácida

Os catalisadores heterogêneos ácidos são extremamente promissores, pois possuem vários sítios ativos com diferentes níveis de força de ácidos de Bronsted ou Lewis quando comparados aos catalisadores ácidos homogêneos (Abbaszaadeh, et al, 2012). As suas principais vantagens são: podem catalisar a transesterificação de matérias-primas de baixa qualidade com altos teores de ácidos graxos livres, podem

fazer simultaneamente a esterificação e transesterificação (Dalai; Meher, 2006 apud Abbaszaadeh, A. et al, 2012), não há necessidades de operações de purificação do biodiesel obtido (Jitputti et al., 2006), facilidade de separação do catalisador dos produtos e dos reagentes e redução dos problemas de corrosão.

Catalisadores heterogêneos ácidos como Nafion-NR50, zircônia sulfatada e zircônia tungstada são preferencialmente utilizados para catálise de síntese de biodiesel devido à sua forte acidez. Dentro dos catalisadores sólidos, o Nafion demonstrou a maior seletividade para a produção de biodiesel devido a sua forte acidez. A grande desvantagem é o seu alto custo e baixa atividade catalítica se comparado aos catalisadores homogêneos ácidos (Lopéz; Goodwin Jr.; Bruce, 2007).

A Tabela 9 apresenta uma comparação entre a relação molar álcool:óleo, temperatura reacional e rendimento da produção de biodiesel a partir de alguns tipos de óleo com metanol ou etanol catálise heterogênea alcalina ou ácida:

Tabela 9 - Exemplos de sínteses de biodiesel com catálises heterogêneas

Fonte	Catalisador	Dosagem de catalisador / % em massa	Álcool	Relação molar álcool/óleo	Temperatura / °C Tempo / min	Rendimento / %
Catálise heterogênea alcalina						
Palma	CaO	3,0	Metanol	8:1	60 / 360	92,83
Soja	CaO	12,0	Metanol	24:1	60 / 480	94,10
Canola	MgO	3,0	Metanol	20:3	190 / 120	82,80
Girassol	CaZn(OH) ₄	3,0	Etanol	20:1	78 / 180	95,00
Catálise heterogênea ácida						
Palma	C ₆ H ₅ SO ₃ H / SBA-15 (tamponado)	6,0	Metanol	20:1	140 / 120	99,00
Girassol	Nb-MCM 41	7,5	Metanol	12:1	200 / 240	95,00
Ácido oleico	zircônia sulfatada	0,5 mg	Metanol	40:1 ³	60 / 720	90,00

Fonte: Autor "adaptado de" Avhad; Marchetti, 2015 p. 696-718.

³ Relação molar álcool/ácido

3.6.3 Catálise Enzimática

As enzimas utilizadas como catalisadores da síntese de biodiesel são as lipases. Elas podem ser de dois tipos: extracelulares, onde são produzidas pelos microrganismos fora de sua estrutura celular e intracelulares, quando são produzidas dentro da estrutura celular dos microrganismos. Em ambos os casos, a enzima deve ser imobilizada, pois isso facilita a sua recuperação da mistura reacional (Medina et al., 2009). Várias pesquisas indicam que a lipase *C. antarctica* imobilizada em resina acrílica (Novozyme 435), é mais efetiva dentre as lipases extracelulares para a transesterificação de óleos vegetais quando o álcool utilizado é o metanol (Medina et al., 2009).

As principais vantagens da catálise enzimática sobre a química são: não há formação de subprodutos, a separação dos produtos é fácil, as condições reacionais são amenas (35-45 °C), o catalisador pode ser facilmente recuperado e a presença de ácidos graxos livres e água na matéria-prima não afetam o rendimento da reação. As principais desvantagens são o alto custo e a possibilidade de desnaturação das enzimas (Medina et al., 2009).

A Tabela 10 apresenta as principais vantagens e desvantagens entre as alternativas de catálises existentes para a síntese de biodiesel:

Tabela 10 - Vantagens e desvantagens dos principais tipos de catálise

Tipo de catálise	Vantagens	Desvantagens
Homogênea alcalina	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável e condições de operação amenas	Necessidade de baixo teor de ácidos graxos livres, reagentes anidros, formação de emulsão, formação e disposição de efluentes
Homogênea ácida	Esterificação e transesterificação simultâneas e sem formação de emulsão	Equipamentos resistentes à corrosão, baixa atividade catalítica, dificuldade de reciclagem do catalisador, altas temperaturas e longos tempos de reação
Heterogênea alcalina	Não corrosiva, ambientalmente viável, reciclagem do catalisador, menores problemas de disposição de resíduos, facilidade de separação e longa vida útil do catalisador.	Necessidade de baixo teor de ácidos graxos livres, reagentes anidros, formação e disposição de efluentes, alta relação molar álcool:óleo, limitações de difusão, altas condições de temperatura e pressão e alto custo
Heterogênea ácida	Esterificação e transesterificação simultâneas, possibilidade de reciclagem do catalisador e ambientalmente viável	Baixa concentração de sites ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusão e alto custo
Enzimática	Não há saponificação, não poluente e fácil separação	Alto custo e desnaturação das enzimas

Fonte: Autor "adaptado de" Leung,; Guo, 2006, p. 883–890.

3.7 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A cinética da reação de transesterificação para síntese de biodiesel pode variar em função do tipo de catálise e também em função do tipo de matéria-prima utilizada, ou seja, em função da combinação de ácidos graxos presentes e do tipo de álcool. O processo mais amplamente utilizado na indústria para obtenção de biodiesel é o da catálise homogênea alcalina (Likoazar; Levec, 2014), mas existem outras alternativas de transesterificação importantes quando a catálise homogênea alcalina não for tecnicamente viável como no caso em que há presença de ácidos graxos livres na matéria-prima.

3.7.1 Cinética da catálise homogênea alcalina

Quaisquer que sejam as matérias-primas utilizadas para fornecer as moléculas de triacilgliceróis com baixos teores de ácidos graxos livres e de álcoois para a reação de transesterificação alcalina homogênea, na modelagem desse processo será necessário envolver conceitos de transferência de massa, cinética de reação e equilíbrio químico (Likoazar; Levec, 2014).

A influência da transferência de massa é importante no início da reação, quando se forma um sistema heterogêneo, pois os reagentes são de naturezas distintas: o óleo é apolar e o álcool mais o catalisador alcalino dissolvido formam uma solução predominantemente polar. Porém, o único álcool em que a limitação de transferência de massa se torna realmente relevante é o metanol, devido à sua forte característica polar. Outros álcoois utilizados para transesterificação como etanol, isobutanol, butanol e terc-butanol, não apresentam uma fase inicial preponderante de transferência de massa porque as suas cadeias de carbonos acabam lhes proporcionando uma polaridade menor, facilitando a solubilização entre as fases e então se forma um sistema inicial homogêneo (Likoazar; Levec, 2014).

Serão apresentados alguns estudos da cinética da transesterificação, nos quais o álcool utilizado sempre foi o metanol reagindo com diferentes fontes de triacilgliceróis.

Considerando a reação de transesterificação com metanol onde a limitação de transferência de massa é relevante, o sistema é inicialmente heterogêneo, sendo a fase dispersa formada de gotículas de metanol e a fase contínua formada pelo

óleo. Portanto, para avaliar a influência da transferência de massa, existe a necessidade de determinar o diâmetro das gotículas de metanol dispersas no óleo ao longo da reação, como observaram Slinn e Kendall, (2009). Para essa determinação, esses autores realizaram vários experimentos em baixas velocidades de agitação e com o uso de microscopia óptica em tempo real conseguiram determinar o diâmetro das gotículas em função do tempo. Foi observado que os diâmetros inicialmente diminuíam de tamanho e depois aumentavam.

Em outro estudo com o objetivo de determinar o diâmetro das gotículas de metanol, os experimentos foram realizados em baixa temperatura para possibilitar a visualização das gotículas através do aumento da viscosidade da solução e não foi observado o subsequente aumento do tamanho das gotas ao longo do tempo porque as condições de reação em baixas temperaturas eram muito distintas das condições reais de processo (Stamenkovic et al., 2008). Nesse mesmo estudo foi analisada a transesterificação de óleo de girassol com metanol realizada a baixas temperaturas (10 a 30 °C) e para modelagem cinética foi considerado apenas a reação global de transesterificação, conforme a Equação (5):

Com o avanço da reação, os produtos intermediários formados, mono e diacilgliceróis, fizeram com que a tensão interfacial entre o óleo e o metanol diminuísse porque esses produtos se comportam como emulsificantes e, devido à essa ação emulsificante, o tamanho das gotículas de metanol dispersas no óleo diminuiu. Mas, assim que esses produtos intermediários foram consumidos, as gotículas de metanol voltaram a aumentar de tamanho. Outro fator de influência no tamanho das gotículas dispersas é a concentração de metanol na mistura: quanto mais alta a concentração de metanol, menor o tamanho das gotículas e quanto menor a concentração de metanol, maior o tamanho das gotículas. A explicação desse fato se deve, provavelmente, à variação da viscosidade da mistura (Slinn; Kendall, 2009).

No estudo realizado por Stamenkovic et al., 2008, o processo de transesterificação foi dividido em três fases distintas: inicial, intermediária e final. A

fase inicial da reação, a etapa mais lenta do processo, foi governada pela limitação de transferência de massa de óleo para a interface entre o óleo e o metanol, na qual o consumo de triacilgliceróis foi igual a transferência de massa da fase óleo para a fase de metanol (gotículas de metanol dispersas no óleo). A fase intermediária foi controlada pela cinética de uma reação direta irreversível pseudo-homogênea de segunda ordem, na qual a velocidade da reação química se elevou em função do aumento da área interfacial, que formou uma emulsão estável entre as fases. Na etapa final, as concentrações de metanol e óleo diminuíram, as concentrações de biodiesel e glicerol aumentaram, o sistema entrou em equilíbrio químico e foi observado um mecanismo de segunda ordem para as reações direta e reversa (Stamenkovic et al., 2008).

Algumas simplificações consideradas nesse trabalho (Stamenkovic et al., 2008) foram: a presença de ácidos graxos livres era desprezível; a saponificação também foi considerada desprezível em baixas temperaturas, portanto não houve consumo indesejado do catalisador homogêneo alcalino e a sua concentração permaneceu praticamente constante.

Em outro estudo de transesterificação realizado com óleo de girassol e metanol, as temperaturas de reação analisadas variaram de 25 °C a 65 °C, o catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio com concentrações variando entre 0,5% e 1,5% em relação à massa de óleo e agitação com rotações de 300 rpm e 600 rpm (Vicente et al., 2005). Nesse caso, a cinética do processo foi analisada considerando as três reações parciais da transesterificação alcalina homogênea e o resultado foi bem semelhante ao estudo citado anteriormente: foram observados três comportamentos distintos devido às mudanças de mecanismos de reação.

As Equações (1), (2) e (3) apresentadas anteriormente, podem ser reescritas de forma simplificada, onde TG, DG e MG são, respectivamente, os triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, AL é o álcool e AE é o biodiesel:

Quando a reação foi conduzida a 25 °C, durante os dez primeiros minutos de reação ocorreu a etapa lenta governada pela limitação de transferência de massa na interface entre o óleo e o metanol. Porém, essa influência da limitação de transferência de massa diminuiu bastante quando a temperatura de reação foi elevada para 65 °C, pois a solubilidade do óleo no metanol aumentou com a temperatura proporcionando um sistema um pouco mais homogêneo do que na temperatura mais baixa. Quando a velocidade de rotação do agitador foi elevada para 600 rpm, a fase de limitação pela transferência de massa ficou insignificante, mesmo nas temperaturas mais baixas. Após o cálculo das constantes de velocidade das reações parciais, foi possível concluir que: em baixas temperaturas, a reação mais lenta que controla o processo é a primeira reação parcial, devido às limitações de transferência de massa já discutidas; em altas temperaturas, o valor da constante de velocidade dessa reação aumenta e a reação mais lenta controladora do processo passa a ser a terceira e última reação parcial, ou seja, a conversão de monoacilgliceróis em glicerol; isso pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do óleo no metanol com o aumento da temperatura que viabiliza a conversão de triacilgliceróis em diacilgliceróis; por fim, a segunda reação parcial que é a conversão de diacilgliceróis em monoacilgliceróis apresentou o maior valor entre as constantes de velocidade de reação calculadas em todas as temperaturas (Vicente et al., 2005).

Em outro estudo de uma transesterificação usando óleo de girassol e metanol, foi relacionado o diâmetro das gotículas de metanol formadas no início da reação com a velocidade de agitação. Foram realizados experimentos em diversas velocidades de agitação e medidos os diâmetros das gotículas de metanol. Foi observado que o diâmetro das gotículas diminuía conforme a velocidade de agitação aumentava. Novamente, também foi observado que à medida que se formavam os produtos intermediários e os ésteres, o diâmetro das gotículas diminuía devido às propriedades emulsionantes desses elementos (Stamenkovic et al., 2008).

Com a utilização de óleo de soja e metanol para a transesterificação foram determinados os Números de Reynolds para cada velocidade de agitação de 150,

300 e 600 rpm: 3100, 6200 e 12400, respectivamente. A fase de limitação de transferência de massa foi encurtada pelo aumento da temperatura e também pelo aumento da velocidade de agitação (Números de Reynolds mais elevados) assim como nos casos anteriores (Noureddini; Zhu, 1997).

Sobre os resultados encontrados para os cálculos dos valores de energia de ativação, as temperaturas mais altas favoreceram as reações com maiores energias de ativação e as duas primeiras reações parciais diretas apresentaram valores de energias de ativação maiores do que as reversas, portanto foram favorecidas com o aumento da temperatura. Na terceira reação parcial, o valor da energia de ativação da reação reversa foi maior do que o valor da reação direta: isso implicaria no favorecimento da reação reversa com ao aumento da temperatura, mas isso não aconteceu provavelmente porque as altas concentrações de monoacilgliceróis compensaram esse fator, deslocando o equilíbrio no sentido da reação direta, favorecendo o processo no sentido da formação de biodiesel (Noureddini; Zhu, 1997). Em relação às variações dos valores das constantes de velocidade em função da temperatura, considerando as duas primeiras reações parciais, todas as constantes de reação (diretas e reversas) aumentaram com a elevação da temperatura, porém o aumento foi muito maior para as reações diretas, ou seja, as reações diretas foram favorecidas com o aumento da temperatura. A mesma conclusão foi feita para os números de Reynolds maiores: para regimes mais turbulentos as reações diretas foram favorecidas (Noureddini; Zhu, 1997).

Em um processo de transesterificação utilizando óleo de canola e metanol, foi obtido rendimento de 96% de produção de biodiesel com as seguintes condições de reação: catalisador hidróxido de sódio a 1,0% em relação à massa de óleo, relação molar metanol:óleo de 6:1, temperatura de 65 °C, velocidade de agitação de 600 rpm e tempo de reação de 2 horas. Porém, foi possível observar que o equilíbrio foi atingido com pouco mais de 60 minutos de reação (Rashid; Anwar, 2008). Proporções maiores de metanol na mistura reacional exigiram tempos maiores para separação posterior dos produtos, pois o excesso de metanol acabou agindo como agente emulsificante, já que tem boa miscibilidade tanto com o biodiesel como com o glicerol. Em relação à cinética da reação com óleo de canola e metanol, a fase de transferência de massa foi analisada e observado que em temperaturas mais altas, o tempo de predominância dessa fase diminuiu: a 40 °C, o tempo variou de 7,4 a 26,6 s e a 50 °C reduziu de 1,7 a 7,9 s. Isso aconteceu devido ao fato de que em

temperaturas mais altas, a formação de uma emulsão mais estável aconteceu mais rapidamente (Klofutar et al., 2010).

Na transesterificação do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) com metanol, fixando-se a velocidade de agitação em 600 rpm foi possível eliminar a fase inicial de limitação pela transferência de massa. As melhores condições de processo encontradas foram: catalisador hidróxido de sódio a 0,6% em relação à massa de óleo, temperatura de 60 °C e relação molar metanol:óleo de 6:1. Nessas condições, a fase de equilíbrio químico foi atingida mais rapidamente e com a menor quantidade de catalisador (Noriega; Narvaéz; Heinz, 2014). Sobre a cinética da reação, todos os valores obtidos das constantes de velocidade das reações diretas foram maiores que os das reversas, portanto, o equilíbrio químico foi favorecido no sentido de formar os produtos.

Reagindo óleo de palma refinado com metanol, foi observado que com quatro minutos de reação, a conversão de triacilgliceróis a biodiesel foi de 73,0% a 50 °C e de 82,0% a 65 °C, evidenciando a influência direta da temperatura na velocidade de reação (Darnoko; Cheryan, 2000). A modelagem cinética apresentou um mecanismo de reação pseudo-homogênea de segunda ordem. Os valores das constantes de velocidade de reação, das energias de ativação e os intervalos de temperatura estudados estão listados na Tabela 11. Aumentando a concentração do catalisador hidróxido de potássio para 1,2% em relação à massa de óleo, não foi observado nenhum aumento significativo no rendimento da reação.

Em outro estudo utilizando-se óleo de palma refinado com metanol para síntese de biodiesel, a cinética foi analisada com dois catalisadores diferentes: hidróxidos de sódio e de potássio a temperatura de 60 °C (Shahbazi et al., 2012). Novamente, o modelo cinético que mais se ajustou foi o de reação pseudo-homogênea de segunda ordem. Após 60 minutos de reação não foi observado mais nenhuma mudança significativa nas concentrações dos produtos e as concentrações de biodiesel em função do catalisador foram: 2,31 e 2,43 mol·L⁻¹ e rendimentos de 81,0 e 90,0% para hidróxido de sódio e de potássio, respectivamente. Outro importante fator observado, foi que as concentrações dos diferentes tipos de ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis permaneceram constantes no biodiesel formado, ou seja, cada ácido graxo presente no triacilglicerol se converteu para seu respectivo éster metílico.

Na análise de um terceiro estudo utilizando óleo de palma refinado e metanol, foram fixadas as condições de relação molar metanol:óleo para 6:1 e velocidade de agitação em 400 rpm e estudada a cinética em função da variação de temperatura e da concentração do catalisador hidróxido de sódio (Narváez; Rincón; Sánchez, 2007). As temperaturas empregadas foram de 50, 55 e 60 °C e as concentrações de hidróxido de sódio foram de 0,2, 0,6 e 1,0% em relação à massa de óleo. Na reação com temperatura de 50 °C e concentração de catalisador em 0,2% em relação à massa de óleo, foi observado uma alta produção de biodiesel e alto consumo de óleo de palma nos 8 primeiros minutos e aos 20 minutos houve uma diminuição e daí em diante o sistema se aproximou do equilíbrio. A maior concentração encontrada para mono e diacilgliceróis foi de 10% aos 2 minutos de reação, sendo que, depois houve uma diminuição para 5% e então o sistema tendeu para o equilíbrio. Ainda nessas mesmas condições reacionais, após 80 minutos de reação foi observado uma concentração remanescente de 6,6% de óleo de palma que não reagiu. Porém, quando a concentração de catalisador foi elevada para 0,6% em relação à massa de óleo, não foi observado nenhuma presença de óleo de palma em quaisquer das temperaturas estudadas. Em relação às variações de temperatura, foi possível concluir que temperaturas mais altas aumentaram a velocidade da reação nos 4 primeiros minutos, principalmente quando a concentração de catalisador foi de 0,2% em relação à massa de óleo e aos 80 minutos ela teve importância muito pequena, pois as concentrações de biodiesel obtidas no final variaram muito pouco. Quando foi fixada a temperatura em 50 °C para análise das concentrações de catalisador, aos 4 minutos de reação foram observados os seguintes resultados de concentração de biodiesel: 34, 68 e 72% para 0,2, 0,6 e 1,0% em relação à massa de óleo, respectivamente. Ao final dos 80 minutos, a concentração encontrada foi de 79% para 0,6 e 1,0% de catalisador e de 72% para 0,2% de catalisador.

Alguns valores encontrados para as constantes de velocidade de reação e para as energias de ativação nos estudos apresentados estão listados na Tabela 11. Em todos os casos, o álcool utilizado foi o metanol e a quantidade de catalisador dosada foi calculada em relação à massa de óleo.

Tabela 11 - Condições operacionais para transesterificação homogênea alcalina de diversos tipos de óleo com metanol e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação

Produto	Temperatura / °C	Concentração em relação à massa de óleo e tipo de catalisador / %	Relação molar metanol:óleo	Velocidade de agitação / rpm	Constante de velocidade / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹ (*) reações globais	Energia de ativação / kJ·mol ⁻¹	Autor
Girassol	10 a 30	1,0 (KOH)	6:1	200	0,016 a 0,854 (*)	34,2 a 53,5	(Stamenkovic et al., 2008)
Girassol	50	0,5 a 1,5 (KOH)	6:1	300 a 600	0,0001 a 65,5	5,96 a 31,66	(Vicente et al., 2005)
Soja	50	0,2 (NaOH)	6:1	150 a 600	0,007 a 1,228	0,084 a 26,88	(Noureddini; Zhu, 1997)
Canola	40 e 50	1,0 (KOH)	6:1	180 a 600	0,0047 a 0,7478 1,4x10 ⁻⁵ a 3,4x10 ⁻³ (*)	21,3 a 74,0 24,2 a 230,5 (*)	(Klofutar et al., 2010)
Pinhão Manso	40 a 60	0,2 a 1,0 (NaOH)	6:1	600	0,045 a 7,420	39,94 a 65,39	(Noriega; Narvaéz; Heinz, 2014)
Palma	50 a 60	0,2 a 1,0 (NaOH)	6:1	400	0,016 a 0,226	26,04 a 73,08	(Noriega; Narvaéz; Sánchez, 2007)
Palma	40 a 60	0,2 a 1,0 (NaOH)	6:1	600	0,029 a 7,97	39,27 a 46,41	(Noriega; Narvaéz; Heinz, 2014)
Palma	50 a 65	1,0 (KOH)	6:1	n.d.	0,018 a 0,191	26,88 a 61,74	(Darnoko; Cheryan, 2000)
Palma	60	(NaOH e KOH)	6:1	600	0,121 a 7,86	n.d.	(Shahbazi et al., 2012)

Fonte: Autor

Quando é utilizado etanol no lugar de metanol para a transesterificação, existem algumas diferenças importantes: não há limitações de transferência de massa no início do processo, pois ocorre homogeneização nos primeiros segundos da reação; a etapa lenta do processo é a terceira reação parcial, ou seja, a conversão de monoacilglicerol em biodiesel, diferente da metanólise onde a reação parcial mais lenta é a primeira, a conversão de triacilglicerol em diacilglicerol; o aumento da relação molar álcool:óleo melhora o rendimento no final da reação, mas praticamente não tem influência no início da reação; os problemas de saponificação e depleção do catalisador são muito mais pronunciados do que na metanólise (Gandía et al., 2015). Os valores de constante de velocidade de reação e de energia de ativação para as três reações parciais diretas foram, respectivamente, 0,66, 10,26 e 4,56 L²·mol⁻²·min⁻¹ e 48,70, 49,30 e 53,90 kJ·mol⁻¹.

3.7.2 Cinética da catálise homogênea ácida-alcalina

Conforme já apresentado anteriormente, quando há presença de ácidos graxos livres maior do que 0,5% na composição da matéria-prima a ser utilizada para a transesterificação em meio alcalino homogêneo, é preciso fazer a neutralização desses ácidos graxos livres para que não ocorra saponificação e consumo de catalisador. Uma alternativa utilizada para resolver essa situação, é promover inicialmente a esterificação dos ácidos graxos livres através de catálise homogênea ácida e depois proceder com a catálise homogênea alcalina.

Na utilização de óleo bruto de pinhão manso para síntese de biodiesel, foi verificado que a fração de ácidos graxos livres era de 21,5%, ou seja, seria necessário um processo de duas etapas: pré-tratamento ácido seguido de catálise homogênea alcalina para a produção de biodiesel (Jain; Sharma, 2010a). Foram preparadas soluções de ácido sulfúrico com concentrações entre 0,5 e 3,0% em relação à massa de ácidos graxos livres presentes no óleo e dissolvidas em metanol. Aplicando temperaturas entre 20 a 80°C e tempo reacional de 3,0 h, o melhor rendimento encontrado foi de 21,2% de ésteres formados (biodiesel) para a concentração de 1,0% de ácido sulfúrico e temperatura de 65 °C, ou seja, aproximadamente 98,0% dos ácidos graxos livres foram convertidos a biodiesel. Para a catálise homogênea alcalina, foram preparadas soluções de hidróxido de sódio em metanol com concentrações entre 0,5 e 3,0% em relação à massa de óleo e os mesmos intervalos de temperatura da etapa de esterificação. O melhor rendimento foi de 90,1% quando a concentração de hidróxido de sódio foi de 1,0% e a temperatura de 50 °C. A reação global de transesterificação foi considerada para esse estudo, utilizando como referência a formação de biodiesel em função do tempo. Para as duas etapas (catálises ácida e alcalina) foi assumido que as reações eram de primeira ordem, hipótese que se mostrou em acordo com a modelagem matemática proposta (Jain; Sharma, 2010a).

Em outro estudo, onde foi utilizado um tipo de óleo não comestível oriundo de sementes de *Ceiba pentandra*, também foi necessário aplicar o processo de duas etapas para a produção de biodiesel, já que esse óleo também apresentava alto teor de ácidos graxos livres em sua composição: 14,35% (Sivakumar et al., 2013). Para a etapa de pré-tratamento ácido, ou seja, a esterificação dos ácidos graxos livres, foi utilizado ácido sulfúrico como catalisador em concentração de 1,834% em relação à

massa de ácidos graxos livres e solubilizado em metanol a temperatura de 65 °C. A acidez inicial foi neutralizada em aproximadamente 60 minutos, diminuindo de 28,71 para menos de 2 mg KOH·g⁻¹. Para a etapa de transesterificação, foi obtida uma conversão de 99,5% nas seguintes condições reacionais: 1,0% de catalisador hidróxido de potássio em relação à massa de óleo, relação molar metanol:óleo de 6:1, 45 minutos de reação e temperatura de 55 °C. No estudo da cinética, novamente o melhor modelo matemático encontrado foi o de reação de primeira ordem (Sivakumar et al., 2013).

Na utilização de óleo de palma bruto misturado com óleo de palmiste para síntese de biodiesel, o teor de ácidos graxos livres apresentou valores elevados, entre 8,0 e 12,0%, tornando necessário o pré-tratamento ácido para esterificação dos ácidos graxos livres (Jansri et al., 2011). Foram preparadas bateladas com temperaturas entre 55 e 65 °C, concentração de catalisador ácido sulfúrico a 10,0% em relação à massa de ácidos graxos livres e relação molar metanol:óleo de 10:1. Independentemente da temperatura de reação, foi observado que após em 5,0 minutos, a redução de 92% de ácidos graxos livres foi obtida. Para a transesterificação, foi preparada a solução alcalina para a reação com metanol na relação molar metanol:óleo em 6:1 e catalisador hidróxido de sódio a 0,6% em massa de catalisador por volume de óleo, nesse caso. Novamente, a reação foi conduzida por 20 minutos nas mesmas temperaturas de operação da esterificação. Foi determinado pelo autor que a melhor temperatura para a síntese de biodiesel em duas etapas a partir de óleo de palma misto foi a de 60 °C. O melhor modelo cinético encontrado tanto para a esterificação como para a transesterificação foi de reação de segunda ordem e na transesterificação foram consideradas as três reações parciais para modelagem (Jansri et al., 2011).

A Tabela 12 apresenta os valores de constantes de velocidade de reação e energias de ativação para os estudos apresentados. O álcool utilizado sempre foi o metanol e a quantidade de catalisador dosada foi calculada em relação à massa de óleo, exceto para o caso do óleo de palma bruto.

Tabela 12 - Condições operacionais para esterificação ácida seguida de transesterificação homogênea alcalina de óleos com alto teor de acidez com metanol e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação

Produto	Temperatura / °C	Concentração em relação à massa de óleo e tipo de catalisador / %	Etapa de reação	Velocidade de agitação / rpm	Constante de velocidade (*) reação global	Energia de ativação / kJ·mol ⁻¹	Autor
Pinhão	65	1,0 (H ₂ SO ₄)	Esterificação	400	0,0031 min ⁻¹	n.d.	(Jain; Sharma, 2010a)
manso	50	1,0 (NaOH)	Transesterificação	400	0,0080 min ⁻¹ (*)	87,8	
bruto							
Ceiba	65	1,834 (H ₂ SO ₄)	Esterificação	600	n.d.	n.d.	(Sivakumar et al., 2013)
pentandra	55	1,0 (KOH)	Transesterificação	600	0,0473 min ⁻¹ (*)	105,92	
Palma	55 a 65	10,0 (H ₂ SO ₄)	Esterificação	300	0,680 a 1,899 L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,542 a 75,6	(Jansri et al., 2011)
bruto + palmiste	55 a 65	0,6 (NaOH)	Transesterificação	300	0,021 a 2,620 L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	1,462 a 329,95	

Fonte: Autor

3.7.3 Cinética da catálise homogênea ácida

Existem casos em que a matéria-prima para obtenção de biodiesel é composta basicamente de ácidos graxos livres, o que inviabiliza totalmente a aplicação da catálise homogênea alcalina devido a formação de sabão e torna a catálise homogênea ácida muito mais apropriada, pois como já foi mencionado anteriormente, nesse tipo de síntese, o alto teor de ácidos graxos livres na matéria-prima não é um fator limitante para o sucesso da reação e permite a sua conversão em biodiesel através da reação de esterificação.

Um exemplo de síntese de biodiesel a partir de ácidos graxos via catálise homogênea ácida foi realizado com resíduos de ácidos graxos da produção de óleo de palma (Aranda et al, 2008). O óleo de palma bruto apresenta de 4-8% de ácidos graxos livres que são extraídos após o seu refino. Esse resíduo foi convertido a biodiesel através da catálise homogênea ácida em um reator pressurizado nas condições reacionais: relação molar metanol:óleo de 3:1, temperatura de 130 °C, tempo de reação de 60 minutos e dosagem de catalisador variando conforme o tipo de catalisador: ácido sulfúrico ou ácido metanossulfônico. As conversões obtidas foram maiores do que 90% em 1,0 h de reação. Os parâmetros cinéticos

encontrados foram de ordem de grandeza similares para as duas catálises empregadas e a ordem de reação obtida foi de primeira ordem em relação ao ácido graxo. O modelo cinético mais apropriado foi de reação de primeira ordem e as energias de ativação foram diminuindo de valor conforme aumentou a dosagem de catalisador (Aranda et al, 2008).

Um coproduto do refino de óleo de palma (ácidos graxos destilados de óleo de palma) foi submetido a esterificação homogênea ácida catalisada por ácido superfosfórico. Os ácidos graxos destilados de óleo de palma consistem em uma mistura 85-95% de ácidos graxos e 5-15% de triacilgliceróis. O índice de acidez desse coproduto foi medido e o valor encontrado foi de $177,49 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ o que correspondeu a 89,19% de ácidos graxos livres e 10,8% de triacilgliceróis. Foram testadas diversas condições experimentais e a melhor conversão igual a 95,00% foi encontrada na seguinte condição: relação molar óleo:metanol de 12:1, 7,0% de catalisador em relação à massa de óleo e temperatura de 70°C . Sobre a cinética da reação, o modelo que melhor se ajustou foi para uma reação irreversível pseudo-homogênea de segunda ordem (Metre, Nath, 2015).

A Tabela 13 apresenta os valores de constantes de velocidade de reação e energias de ativação para os estudos apresentados.

Tabela 13 - Condições operacionais para esterificação ácida de óleos com alto teor de acidez e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação

Produto	Temperatura / $^\circ\text{C}$	Concentração em relação à massa de óleo e tipo de catalisador / %	Relação molar metanol:óleo	Velocidade de agitação / rpm	Constante de velocidade	Energia de ativação / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Autor
Resíduos de Palma	130 a 160	0,01 e 0,1 (H_2SO_4)	3:1	500	0,492 a $1,769 \text{ min}^{-1}$	27,42 a 63,19	(Aranda et al, 2008)
		0,1 e 1,0 (RSO_3H)	3:1	500	0,938 a $1,733 \text{ min}^{-1}$	15,90 a 42,51	
Destilados de Palma	40 a 70	10,0 (H_3PO_4)	10:1	n.d.	0,0029 a $0,0093 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	22470	(Metre, Nath, 2015)

Fonte: Autor

3.7.4 Cinética da catálise heterogênea alcalina

O uso de catalisadores heterogêneos pode reduzir o custo de produção do biodiesel, pois são mais fáceis de separar da mistura reacional no final do processo, menos corrosivos e menos agressivos ao meio ambiente (Miladinovic et al., 2014).

No estudo desse autor, cal viva (óxido de cálcio) foi testada como catalisador heterogêneo alcalino para a transesterificação de óleo de girassol com metanol em condições brandas de reação, ou seja, temperatura de 60 °C. Relações molares metanol:óleo de 6 a 18:1, concentrações de catalisador de 1,0 e 10,0% em relação à massa de óleo e velocidade de agitação fixada em 900 rpm foram testadas para verificar qual a melhor condição para maximizar a conversão de triacilgliceróis em biodiesel. Foi observado que o aumento da carga de catalisador influenciou positivamente a conversão do óleo de girassol a biodiesel, diminuindo o tempo do período inicial de reação (etapa limitada por transferência de massa, semelhante aos processos em catálise homogênea alcalina) e aumentou a taxa de conversão dos triacilgliceróis. A cinética do processo apresentou um comportamento sigmoidal típico dos processos onde há mudança no mecanismo de reação e foi muito semelhante aos estudos de catálise homogênea alcalina onde o processo foi dividido em três etapas distintas: uma primeira fase limitada pela transferência de massa entre o metanol e o óleo; a segunda etapa sendo uma reação irreversível governada pelas reações químicas; a terceira etapa governada pela reação reversível e uma relação de equilíbrio entre os produtos e os reagentes (Miladinovic et al., 2014).

Em outro estudo realizado com cal viva, metanol e óleo de girassol, as condições operacionais foram bem diferentes: a relação molar metanol:óleo foi de 6:1 e a dosagem de catalisador em 1,0% em relação à massa de óleo, mas foram testadas temperaturas variando de 60 a 120 °C, pressões entre 1 e 15 bar, tempos de reação entre 1,5 e 5,5 h e velocidade de agitação de 200 rpm (Vujicic et al., 2010). Duas baterias de experimentos foram realizadas: uma com a temperatura fixa e variando a pressão e a outra com a pressão fixa e variando a temperatura. Sempre que a temperatura operacional excedeu a temperatura de ebulição do metanol, o sistema foi pressurizado com nitrogênio para garantir que o metanol não entrasse em ebulição. A análise da conversão do óleo de girassol em biodiesel em função do tempo de reação e do tipo de catalisador com a temperatura de reação fixada a 100 °C mostrou que, quando foi utilizado um catalisador calcinado a 500 °C, as conversões não passaram de 20% e, quando foi utilizado um catalisador calcinado a 900 °C, as conversões atingiram mais de 80%. Quando foi fixado o catalisador calcinado a 900 °C e foi analisada a conversão dos reagentes em função da temperatura de reação, foi observado que na temperatura de operação de 60 °C, a

única abaixo do ponto de ebulição do metanol, a conversão do óleo de girassol não passou dos 20%; a 80 °C, a reação atingiu seu ponto de maior conversão de aproximadamente 90% em 4,5 h; a 100°C, o ponto de maior conversão aconteceu também em 4,5 h; a 120 °C a reação atingiu a sua taxa máxima de conversão em 1,5 h. Porém, tanto a 100 como a 120 °C, as conversões foram menores do que a 80 °C. Para analisar a influência da pressão na conversão do óleo de girassol, a temperatura de 80 °C foi fixada e a reação foi realizada às pressões de 1, 5, 10 e 15 bar. Foi observado que nas pressões de 1 e 5 bar a evolução da reação é a mesma, a conversão acontece mais rapidamente para a pressão de 10 bar e que acima disso a pressão passa a atuar negativamente sobre a conversão do óleo. Após 4,5 h de reação, as conversões se igualaram nas pressões aplicadas. Foi concluído que o modelo cinético que melhor se ajustou aos resultados encontrados foi de uma reação de primeira ordem (Vujicic et al., 2010). A Tabela 14 apresenta os valores de constantes de velocidade e de energias de ativação encontrados para esse estudo.

Tabela 14 - Condições operacionais para transesterificação alcalina heterogênea e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação

Produto	Temperatura / °C	Concentração em relação à massa de óleo e tipo de catalisador / %	Relação molar metanol:óleo	Velocidade de agitação / rpm	Constante de velocidade	Energia de ativação / kJ·mol ⁻¹	Autor
Girassol	60 a 120	1,0 (CaO)	6:1	200	0,003 a 0,221	101,00 a 162,00 (60 a 80 °C) -3,00 a 31,90 (acima de 80 °C)	(Vujicic et al., 2010)

Fonte: Autor

3.7.5 Cinética da catálise heterogênea ácida

Uma outra opção de catalisador heterogêneo é o catalisador ácido, pois elimina a necessidade de refinar o óleo para diminuir a sua acidez e possibilita o uso de matérias-primas de baixa qualidade com altos teores de ácidos graxos livres e, além disso, não há necessidade de neutralização do catalisador no efluente líquido do processo e no glicerol recuperado não há presença de sais dissolvidos (Melero et al., 2010). Nesse estudo foi realizada a transesterificação de óleo de palma bruto (teor de ácidos graxos livres de 5,6%) com metanol catalisados por três tipos de

ácidos sulfônicos mesoestruturados funcionalizados, SBA-15: propilsulfônico (Pr-SBA-15), fenilsulfônico (Ar-SBA-15) e perfluorosulfônico (F-SBA-15). Os experimentos foram executados com dosagem de catalisador de 6,0% em relação à massa de óleo de palma, relação metanol:óleo de 20:1, temperatura de 140 °C (processo conduzido em uma autoclave), velocidade de agitação de 2000 rpm e 2,0 horas de tempo reacional. Os rendimentos aproximados para cada tipo de catalisador foram de 70% para o Pr-SBA-15, 80% para o Ar-SBA-15 e 90% para o F-SBA-15. Para estudar a variação dos parâmetros de processo, foi selecionado o Ar-SBA-15. Na primeira bateria de testes, a variação de temperatura aplicada foi entre 120 e 180°C e os outros parâmetros mantidos constantes nas mesmas condições anteriores. Foi observado que de 120 °C para 140 °C, o rendimento da reação mais do que dobrou chegando próximo de 80%, mas em temperaturas acima disso, nenhuma diferença foi observada. Na análise da relação molar metanol:óleo, foram testadas relações entre 3:1 e 40:1. Os melhores rendimentos foram encontrados nas relações molares entre 20:1 e 30:1, pois relações maiores do que essas permitiram a coexistência de ésteres e glicerol na mesma fase favorecendo a realização da reação inversa e diminuindo o rendimento da transesterificação (Melero et al., 2010).

Em um reator de membrana, biodiesel foi sintetizado a partir de óleo de soja e metanol com a utilização de um catalisador heterogêneo ácido: ácido paratoluenossulfônico (PSTA) em suporte de MCM-41 (Xu et al., 2104). Os parâmetros de processo estudados foram: a temperatura de reação, a quantidade de catalisador e velocidade de circulação dos reagentes pelo reator. As temperaturas de reação foram variadas entre 60 e 80 °C, a quantidade de catalisador variou entre 0,09 e 0,27 g·mL⁻¹ e a velocidade de circulação variou entre 2,8 e 3,8 mL·min⁻¹. Foi observado que com a elevação dos dois primeiros parâmetros o rendimento de biodiesel produzido aumentou e que com a elevação do terceiro o rendimento diminuiu. Com a combinação de parâmetros em temperatura de 80 °C, quantidade de catalisador de 0,27 g·mL⁻¹ e velocidade de circulação de 4,15 mL·min⁻¹ e tempo de reação de 3,0 h, o melhor rendimento encontrado foi de 94,1%.

3.7.6 Cinética da catálise enzimática

A catálise enzimática para síntese de biodiesel tem ganhado atenção pois pode ser realizada em baixas temperaturas (30 a 50 °C), não ocorrem reações paralelas e a presença de água não é um problema para a evolução do processo (Tupufia et al., 2013). Nesse estudo, óleo de coco e etanol foram selecionados para síntese de biodiesel catalisados por uma enzima comercial do grupo das lipases. O óleo de coco apresentou teor de 4,5% de ácidos graxos livres. A temperatura do processo foi mantida a 50 °C, a velocidade de agitação em 350 rpm, a relação molar etanol:óleo de 3:1 e a dosagem de catalisador em 1,0% de massa de catalisador em relação ao volume de mistura reacional. A transesterificação do óleo de coco ocorreu em um tempo de reação de 50 h e o rendimento encontrado para essa reação foi aproximadamente de 80%. A esterificação dos ácidos graxos livres ocorreu simultaneamente à transesterificação nas primeiras 7,0 h de reação e os valores das constantes de velocidade de reação para os três ácidos graxos livres presentes no óleo de coco (láurico, mirístico e palmítico) foram de 1,5 a 2,5 vezes maiores que o de transesterificação (Tupufia et al., 2013).

Em outro estudo, foram testadas três tipos de lipases comerciais e vários tipos de álcool para sintetizar biodiesel a partir de óleos residuais de pato assado (Liu et al., 2010). Os parâmetros reacionais foram os seguintes: temperatura de 45 °C, tempo de reação de 20 h, relação molar álcool:óleo de 4:1, dosagem de lipases de 5,0% de massa de catalisador em relação ao volume de mistura reacional e velocidade de agitação de 250 rpm. Analisando especificamente as reações com metanol e etanol, os rendimentos encontrados variaram, respectivamente, entre 20,1 e 62,3% e 58,4 e 62,7% para os três tipos de lipase estudados. Para o estudo da cinética, foi selecionado o metanol e como catalisador uma combinação de duas lipases. Os rendimentos obtidos para 25, 35 e 45 °C foram 80, 83 e 91%, respectivamente. O modelo matemático que melhor se ajustou foi o de uma reação de pseudoterceira ordem resultando em duas constantes de velocidade para cada reação parcial. Os resultados encontrados para as constantes de velocidades e para as energias de ativação para os estudos apresentados estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições operacionais para transesterificação enzimática e os valores das constantes de velocidade de reação e energias de ativação

Produto	Temperatura / °C	Concentração em relação à massa de óleo e tipo de catalisador / %	Relação molar álcool:óleo	Velocidade de agitação / rpm	Constante de velocidade (*) formação dos ésteres	Energia de ativação / kJ·mol ⁻¹	Autor
Coco e etanol	50	1,0 (Lipase)	3:1	350	0,386 a 0,741 min ⁻¹ (*)	n.d.	(Tupufia et al., 2013)
Resíduos de óleo de pato e metanol	25 a 45	5,0 (Lipases)	9:1	250	10,07 a 22,57 min ⁻¹ 30,80 a 69,03 L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	31,65	(Liu et al., 2010)

Fonte: Autor

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consistiu em uma etapa inicial de levantamento de dados experimentais em laboratório e uma segunda etapa de modelagem na qual os dados experimentais foram confrontados com modelos matemáticos que se ajustassem aos resultados experimentais obtidos.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a caracterização, síntese e análise do produto deste trabalho são divididos em dois grupos: reagentes e equipamentos. Esses materiais serão detalhados para cada etapa do processo.

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados podem ser divididos em três grupos: reagentes para síntese de biodiesel, reagentes para caracterização da matéria-prima e reagentes utilizados para a análise dos ésteres produzidos.

4.1.1.1 Reagentes para síntese de biodiesel

Para a síntese de biodiesel por catálise alcalina homogênea, são necessários três reagentes principais: óleo ou gordura como fonte de triacilgliceróis, álcool de cadeia curta e o catalisador alcalino. Neste trabalho, os reagentes utilizados estão listados na Tabela 16:

Tabela 16 - Reagentes utilizados para síntese de biodiesel

Reagente	Fornecedor	Grau de Pureza
Óleo de Palma	Campestre	Comercial
Metanol	Merck	P. A.
Hidróxido de Potássio	Dinâmica	P. A.
Sulfato de Sódio Anidro	Dinâmica	P. A.

Fonte: Autor

4.1.1.2 Reagentes para caracterização da matéria-prima e produto

Antes de iniciar o processo de síntese de biodiesel, foi necessário a caracterização da matéria-prima, ou seja, do óleo de palma. As análises realizadas para caracterização do óleo de palma foram as seguintes: índice de acidez (*IA*) e índice de saponificação (*IS*). A análise do produto foi realizada através de cromatografia gasosa. Os reagentes utilizados para a caracterização da matéria-prima e análise dos produtos estão listados na Tabela 17:

Tabela 17 - Reagentes utilizados para caracterização da matéria-prima e produto

Reagente	Fornecedor	Grau de Pureza
Hidróxido de Potássio	Dinâmica	P. A.
Etanol	Merck	Absoluto P. A.
Ácido Clorídrico	Dinâmica	P. A.
Hélio	White Martins	Padrão HPLC

Fonte: Autor

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram divididos em três grupos: equipamentos para caracterização da matéria-prima, equipamentos para síntese de biodiesel e equipamentos para análise dos produtos (ésteres presentes na composição do biodiesel sintetizado).

4.1.2.1 Equipamentos utilizados para caracterização da matéria-prima

Para a caracterização da matéria-prima, conforme já apresentado anteriormente, foram realizadas análises de índice de acidez (*IA*) e índice de saponificação (*IS*). Os equipamentos utilizados foram:

- a) chapa elétrica de aquecimento, modelo 753A, fabricante Fisatom;
- b) balança analítica eletrônica, modelo BG400, fabricante Gehaka.

4.1.2.2 Equipamentos utilizados para síntese de biodiesel

Os equipamentos utilizados durante a síntese de biodiesel foram:

- a) banho termostático digital, modelo Q-512M2, fabricante Quimis;
- b) agitador mecânico digital, modelo 713D, fabricante Fisatom;
- c) chapa elétrica de aquecimento, modelo 753A, fabricante Fisatom;
- d) balança analítica eletrônica, modelo BG400, fabricante Gehaka;
- e) bomba de vácuo, modelo Q955B, fabricante Quimis;
- f) centrífuga, modelo Biofuge primoR, fabricante Sorvall.

4.1.2.3 Equipamentos utilizados para análise do biodiesel produzido

A análise do biodiesel produzido foi realizada através de cromatografia gasosa utilizando os seguintes equipamentos:

- a) cromatógrafo a gás (CG), modelo MDGC/GC MS2010 Plus; injetor de amostras, modelo AOC 5000; fabricante Shimadzu;
- b) balança analítica eletrônica, modelo BG400, fabricante Gehaka;

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi realizada a caracterização da matéria-prima para então produzir biodiesel e avaliar o rendimento global da reação de transesterificação. Na etapa seguinte, foram levantados dados experimentais para estudo da cinética da reação e verificação dos ésteres produzidos ao longo do tempo reacional. Finalmente, esses dados foram confrontados com modelos matemáticos para determinação dos parâmetros cinéticos do processo como constantes de velocidade de reação, ordens de reação e energia de ativação.

4.2.1 Metodologia para caracterização da matéria-prima

Para caracterização da matéria-prima foram realizadas as análises de índice de acidez (*IA*) e índice de saponificação (*IS*). Com esses resultados, foi possível determinar a massa molar da matéria-prima, ou seja, do óleo de palma refinado.

Todos os procedimentos para caracterização da matéria-prima foram realizados em triplicata.

4.2.1.1 Determinação do índice de acidez (IA)

A determinação do índice de acidez (IA) foi realizada de acordo com o método *EN 14104* recomendado pela norma *EN 14124* da *European Committee for Standardization*.

Para a determinação do índice de acidez foi pesado aproximadamente 5,0 g de óleo de palma e solubilizado em um erlenmeyer com 25 mL de etanol absoluto. Para facilitar a solubilização, já que óleo de palma se encontrava em estado pastoso ou semissólido à temperatura ambiente, a operação foi realizada com aquecimento na chapa elétrica, mas com o cuidado para não se atingir a temperatura de ebulição do etanol absoluto.

Após a solubilização e resfriamento da mistura, cerca de 10 gotas de solução de fenolftaleína foram adicionadas e, em seguida, a solução foi titulada com solução de KOH alcoólica 0,5 mol·L⁻¹ com fator de correção 1,1178. A solução inicialmente incolor, foi titulada até que a sua coloração se tornasse rósea indicando que todos os seus ácidos graxos livres haviam sido neutralizados pela solução de KOH alcoólica 0,5 M fatorada. O cálculo do Índice de Acidez (IA) foi realizado utilizando-se a Equação (6) com a massa molar de hidróxido de potássio igual a 56,08 g·mol⁻¹:

$$IA = \frac{M_{KOH} \cdot [M]_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot f_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (6)$$

na qual:

IA = índice de acidez calculado em mg KOH·g⁻¹ de amostra

M_{KOH} = massa molar de KOH em g·mol⁻¹

$[M]_{KOH}$ = concentração molar de KOH em mol·L⁻¹

V_{KOH} = volume de KOH consumido na titulação em mL

f_{KOH} = fator da solução de KOH

4.2.1.2 Determinação do índice de saponificação (IS)

Para determinação do índice de saponificação (*IS*) foram pesados entre 1,0 e 1,5 g de óleo de palma em um erlenmeyer de boca esmerilhada e adicionado 25 mL de solução de KOH alcoólica 0,5 mol·L⁻¹. À boca do erlenmeyer foi adaptado um condensador de refluxo e o conjunto foi colocado em aquecimento sobre uma chapa elétrica até atingir um regime de refluxo. O sistema foi mantido nessa condição por 30 minutos e então retirado do aquecimento e adicionado cerca de 10 gotas de solução de fenolftaleína para titulação a quente com solução de HCl 0,5 mol·L⁻¹ com fator de correção 0,9837. Paralelamente, foi realizado o ensaio em branco, cujo procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente, mas sem a adição de matéria-prima, o óleo de palma. A Figura 6 apresenta o aparato utilizado durante a análise. O cálculo do índice de saponificação (*IS*) foi realizado utilizando-se a Equação (7):

$$IS = \frac{(a-b) \cdot M_{KOH} \cdot [M]_{HCl} \cdot f_{HCl}}{m_{amostra}} \quad (7)$$

na qual:

IS = índice de saponificação calculado em mg KOH·g⁻¹ de amostra

a = volume de HCl em mL consumido para titular a amostra de óleo palma refinado

b = volume de HCl em mL consumido para titular a amostra em branco

*M*_{KOH} = massa molar de KOH em g·mol⁻¹

[*M*]_{HCl} = concentração molar de HCl em mol·L⁻¹

*f*_{HCl} = fator da solução de HCl

Figura 6 - Aparato experimental para determinação do índice de saponificação (*IS*) conforme a Equação (7)

Fonte: Autor

4.2.1.3 Determinação da massa molar média

Com o resultado dos cálculos dos índices de acidez e saponificação e utilizando os dados de estequiometria da reação de saponificação dos óleos e gorduras de proporção molar hidróxido de potássio:óleo de 3:1, a massa molar média do óleo de palma em análise, foi calculada através da Equação (8):

$$\bar{M} = \frac{3 \cdot M_{KOH}}{\left(\frac{IS - IA}{1000}\right)} \quad (8)$$

na qual:

$\bar{M}$ = massa molar média do óleo de palma em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

M_{KOH} = massa molar de KOH em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

IA = índice de acidez calculado em $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ de amostra

IS = índice de saponificação calculado em $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ de amostra

3: relação molar óleo:hidróxido de potássio (3:1)

4.2.2 Metodologia para síntese de biodiesel e análise do grau de conversão

Para a síntese de biodiesel e avaliação da conversão dos triacilgliceróis do óleo de palma em seus respectivos ésteres metílicos, foi estabelecida uma condição padrão de reação com os seguintes parâmetros operacionais:

- a) massa de óleo usada como base de cálculo: 100 g
- b) relação molar metanol:óleo de 6:1
- c) dosagem de catalisador KOH de 1,0% em relação à massa de óleo
- d) temperatura de processo: 50 °C
- e) tempo de reação: 45 minutos
- f) velocidade de agitação: 400 rpm

A condição padrão de reação descrita anteriormente foi denominada de ponto central E. Os parâmetros reacionais escolhidos foram baseados na pesquisa bibliográfica realizada: relação molar metanol:óleo de 6:1 é a condição ideal para transesterificação de óleos vegetais (Darnoko; Cheryan, 2000); a dosagem de catalisador em 1,0% em relação à massa de óleo foi escolhida, pois em valores menores a taxa de conversão obtida foi menor do que a obtida com 1,0% e em dosagens maiores não foi observado nenhuma melhora no rendimento da reação (Darnoko; Cheryan, 2000; Narvaéz; Rincón; Sánchez, 2007); praticamente todas as bibliografias consultadas indicam que, no tempo reacional de 45 minutos, o processo já entrou em equilíbrio químico e não há mais aumento na produção de ésteres; a temperatura de 50 °C foi escolhida por possibilitar o trabalho com uma variação de 10 °C tanto acima ou abaixo do ponto central sem ter problemas relacionados ao escoamento do óleo de palma e ao ponto de ebulição do metanol, respectivamente; em velocidades de agitação menores do que 400 rpm foram observadas elevadas limitações de transferência de massa e em rotações maiores não foram observados benefícios (Narvaéz; Rincón; Sánchez, 2007). Conforme a Equação (9), foi determinado o Número de Reynolds para 400 rpm com o objetivo de comparar com as condições de agitação e mistura consultadas na literatura.

$$N_{Re} = \frac{n \cdot D_a^2 \cdot \rho_{sol}}{\mu_{sol}} \quad (9)$$

na qual,

N_{Re} = número de Reynolds

n = velocidade de agitação da hélice, em rps

D_a = diâmetro da hélice do agitador, em m

ρ_{sol} = densidade da solução, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

μ_{sol} = viscosidade da solução, em $\text{Pa}\cdot\text{s}$

Na condição descrita no parágrafo anterior, foram realizados ensaios em triplicata para avaliar a reprodutibilidade dos resultados. Para avaliar as mudanças de comportamento da reação em função da variação da relação molar e da temperatura, foram realizados quatro ensaios em diferentes condições desses dois parâmetros. Essas quatro condições foram denominadas como pontos A, B, C e D. Nessas condições operacionais, os ensaios foram realizados em duplicata. A Tabela 18 apresenta as condições de relação molar e temperatura combinadas para cada ponto de reação:

Tabela 18 - Pontos de operação A, B, C, D e E com as combinações de relação molar metanol:óleo e temperatura

Ponto de operação	Relação molar metanol:óleo	Temperatura / °C
A	5:1	40
B	7:1	40
C	5:1	60
D	7:1	60
E	6:1	50

Fonte: Autor

Inicialmente foi preparado o banho termostático à temperatura de 50 °C. O catalisador foi pesado (1,0 g), solubilizado em 28 mL de metanol e, em seguida, essa solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL com três conexões (reator de batelada para essa síntese) que foi colocado no banho termostático para estabilizar a temperatura em 50 °C. Na conexão intermediária do balão foi inserida a haste de um agitador mecânico para ser acionado com velocidade de agitação de 400 rpm; em uma das conexões laterais foi adaptado um

condensador de refluxo. Paralelamente, 100 g de óleo de palma foram aquecidos em uma chapa elétrica até a temperatura estabilizar-se também a 50 °C. Na terceira conexão do balão volumétrico, que estava inicialmente tampada, foi adicionado o óleo aquecido e, em seguida, colocado um termômetro para controle da temperatura reacional. A partir desse momento, o tempo reacional passou a ser monitorado até 45 minutos, o tempo total de reação. A Figura 7 apresenta o sistema montado para síntese de biodiesel.

Figura 7 - Sistema para síntese de biodiesel através da transesterificação alcalina

Fonte: Autor

Assim que foi atingido o tempo de reação, o agitador foi desligado e a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação e deixada em repouso por 24 horas para separação das fases: a fase superior, formada pelos ésteres metílicos (biodiesel) e óleo de palma que não reagiu e a fase inferior, formada pelo glicerol mais catalisador e excesso de metanol que não reagiu. A Figura 8 apresenta as três bateladas realizadas nas condições reacionais descritas após decantação por 24 horas.

Figura 8 - Produto da transesterificação do óleo de palma: biodiesel (fase superior) e glicerol (fase inferior)

Fonte: Autor

Após as 24 horas de repouso, a fase inferior foi drenada e a fase superior foi lavada com solução diluída de ácido clorídrico para ajuste do pH que, em função do processo de catálise empregado, estava alcalino. Após essa etapa, o tratamento do biodiesel passou para a fase de purificação, sendo drenada a fase aquosa e a fase oleosa transferida para um béquer, no qual foi adicionado sulfato de sódio para a desidratação do produto. A adição de sulfato de sódio foi paralisada assim que se formou um produto de fundo de aspecto gelatinoso. A fase oleosa foi então submetida a um processo de filtração a vácuo para separação dos cristais de sulfato de sódio que permaneceram em solução. O produto dessa filtração foi o biodiesel purificado mais resíduos de óleo de palma não reagido. Essa amostra purificada foi pesada. A Figura 9 apresenta as bateladas de biodiesel após purificação:

Figura 9 - Biodiesel purificado após filtração a vácuo

Fonte: Autor

Para o cálculo do grau de conversão do óleo de palma em biodiesel, foi aplicada a Equação (10):

$$X = \frac{n_{AE}}{3 \cdot n_{TG}} \cdot 100 \quad (10)$$

na qual:

X = grau de conversão de óleo de palma em biodiesel em porcentagem

n_{AE} = número de mols de ésteres formados

n_{TG} = número de mols de óleo de palma alimentado

O cálculo do número de mols de biodiesel produzido foi baseado na massa de biodiesel purificado menos a massa de óleo de palma não reagido e os cálculos para conversão desses valores em massa para número de mols serão apresentados mais adiante quando a metodologia de análise por cromatografia gasosa for descrita.

4.2.3 Metodologia para estudo da cinética de transesterificação

O estudo da cinética da reação de transesterificação do óleo de palma foi planejado a partir do ponto central E, ou seja, a partir das condições de reação estipuladas para esse ponto: 50 °C, relação molar metanol:óleo de 6:1, dosagem de catalisador de 1,0% em relação à massa de óleo, velocidade de agitação de 400 rpm e tempo de reação de 45 minutos. Para avaliar o comportamento da reação de transesterificação em função da temperatura, também foram realizadas bateladas nas temperaturas de 40, 45, 55 e 60 °C, sendo mantidas constantes as outras condições operacionais.

Para avaliar o avanço da reação nas diferentes temperaturas selecionadas, foram retiradas alíquotas de amostras reacionais em intervalos de tempo pré-determinados. O volume de alíquota coletado do meio reacional foi sempre de 2,0 mL e os intervalos de tempo de retirada de amostras foram os seguintes: 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0, 15,0, 20,0, 30,0 e 45,0 minutos.

A coleta de alíquotas foi realizada da seguinte maneira: o reator considerado para o experimento (balão de fundo redondo de 250 mL com três conexões), estava com o agitador inserido na conexão central, o condensador de refluxo em uma

conexão inclinada e na outra conexão inclinada foi inserido, no lugar do termômetro que estava colocado nos experimentos para análise de grau de conversão, um septo de borracha com capacidade de vedar essa conexão, mas que permitiu a inserção de uma agulha acoplada a uma seringa de 5,0 mL com comprimento suficiente para coletar uma alíquota de 2,0 mL do meio reacional nos intervalos de tempo previamente determinados.

As alíquotas coletadas foram imediatamente transferidas para tubos de ensaio com solução de ácido clorídrico 0,1 M em volume suficiente para que a reação de transesterificação fosse imediatamente paralisada através do consumo do catalisador alcalino, ou seja, através da reação de neutralização entre a solução de ácido clorídrico e o hidróxido de potássio presente na solução reacional. A Figura 10 apresenta duas alíquotas coletadas após a neutralização. Pode ser observado a separação de fases imediatamente em função da adição da solução ácida, sendo a fase superior formada principalmente por ésteres (biodiesel), produtos intermediários, óleo de palma e a fase inferior formada por glicerol, metanol, solução ácida e catalisador neutralizado.

Figura 10 - Alíquotas de amostras reacionais após a neutralização com solução de ácido clorídrico para estudo da cinética da reação

Fonte: Autor

Após a neutralização da reação, a fase inferior foi drenada dos tubos de ensaio para então ser adicionada quantidade de água destilada similar à de amostra reacional para lavagem e solubilização de possíveis resíduos de solução ácida emulsionada na fase oleosa. Após a nova separação de fases, a fase aquosa inferior

foi drenada dos tubos de ensaio e as amostras reacionais foram então encaminhadas para um processo de centrifugação para a separação total de resíduos aquosos da fase oleosa.

O processo de centrifugação foi conduzido a uma velocidade rotacional de 4000 rpm por 10 minutos. Ao final do processo, as amostras reacionais purificadas foram conduzidas para a análise de cromatografia gasosa com o objetivo de identificar qualitativa e quantitativamente os ésteres formados.

4.2.4 Metodologia para qualificação e quantificação de ésteres

A análise utilizada para a identificação dos ésteres presentes no biodiesel sintetizado foi a cromatografia gasosa. Primariamente, foi necessário preparar as amostras de biodiesel para serem injetadas no cromatógrafo. A análise dos ésteres formados foi realizada através da comparação das curvas obtidas com os ésteres presentes na mistura com curvas de calibração conhecidas previamente preparadas com amostras de ésteres metílicos.

4.2.4.1 Preparação das amostras para injeção no CG

As amostras de biodiesel purificadas foram preparadas para injeção no cromatógrafo gasoso. A preparação dessas amostras consistiu em diluí-las em hexano até concentração de $2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Aproximadamente 1,0 mL de cada amostra foi transferido para frascos ou vials adequados para essa análise e estes foram convenientemente posicionados no sistema de injeção do cromatógrafo gasoso.

4.2.4.2 Parametrização do cromatógrafo gasoso

Para a análise dos ésteres produzidos, foi injetado 1,0 μL de cada amostra na coluna do cromatógrafo, utilizando como gás de arraste um gás inerte, o hélio. Cada um dos ésteres presentes nas amostras foi separado em função de seu tempo de retenção na coluna, pois cada componente teve uma diferente interação com a coluna e assim permaneceu maior ou menor tempo retido nela. A detecção dos ésteres foi realizada através do detector FID (*Flame Ionization Detector*) que tem a

propriedade de detectar apenas compostos orgânicos como os ésteres, pois a pirólise desses compostos gera uma corrente no eletrodo.

Como uma amostra de biodiesel tem vários ésteres em sua composição, foram injetados no cromatógrafo vários padrões de ésteres de concentração conhecida, para determinar o seu tempo de retenção e a área obtida em função de sua concentração. A área dos compostos de uma amostra se relacionou com as áreas dos padrões possibilitando a determinação de cada composto (Simões, 1999).

Os padrões de ésteres metílicos utilizados foram: laurato, miristato, palmitato, linoleato, oleato, gama-linolenato e estearato que foram diluídos em hexano de grau HPLC na concentração de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e injetados no cromatógrafo. A Tabela 19 indica o tempo de retenção de cada éster utilizado como padrão para a análise. Após a injeção, foi então relacionada a área formada com a concentração previamente conhecida do éster injetado e o seu respectivo tempo de retenção.

Tabela 19 - Tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos injetados

Éster	Tempo de retenção / min
Laurato	4,97
Miristato	5,96
Palmitato	7,29
Gama-Linolenato	8,66
Linoleato	8,89
Oleato	8,99
Estearato	9,33

Fonte: Autor

As curvas de calibração dos ésteres metílicos utilizados estão representadas nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17. Os eixos horizontais representam as concentrações C dos ésteres em $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e os eixos verticais representam os valores das áreas A obtidas em $\text{mV}\cdot\text{min}$. Pode-se notar como houve um excelente ajuste dos dados em função dos coeficientes de correlação obtidos.

Figura 11 - Curva de calibração do laurato de metila

Fonte: Autor

Figura 12 - Curva de calibração do miristato de metila

Fonte: Autor

Figura 13 - Curva de calibração do palmitato de metila

Fonte: Autor

Figura 14 - Curva de calibração do gama-linolenato de metila

Fonte: Autor

Figura 15 - Curva de calibração do linoleato de metila

Fonte: Autor

Figura 16 - Curva de calibração do oleato de metila

Fonte: Autor

Figura 17 - Curva de calibração do estearato de metila

Fonte: Autor

O cromatógrafo gasoso utilizado, ShimadzuMDGC/GC - MS 2010 com detector FID conforme listado anteriormente, possuía uma coluna HT-5 de 0,32 mm de diâmetro e 25 m de comprimento e uma espessura de filme de 0,1 μm . A temperatura inicial para a coluna foi 60 °C e mantida assim por 1,0 minuto para, em seguida, serem aplicadas as seguintes taxas de aquecimento elencadas a seguir. A temperatura do detector foi de 360 °C e a do injetor de 280 °C e para as injeções de produto foi usado um split igual a 10.

- 25 °C·min⁻¹ até 180 °C e mantido assim por 1,0 minuto;
- 5 °C·min⁻¹ até 250 °C e mantido assim por 2,0 minutos;
- 20 °C·min⁻¹ até 300 °C e mantido assim por 2,0 minutos;
- 30 °C·min⁻¹ até 360 °C e mantido assim por 7,0 minutos.

4.2.4.3 Modelagem para quantificação dos ésteres produzidos

Os resultados das análises da cromatografia gasosa das amostras de biodiesel foram fornecidos em forma de um gráfico de área em função do tempo, ou seja, cada éster formado na transesterificação emitiu um sinal bem característico em um intervalo de tempo bem determinado. Esse sinal, em forma de área, foi maior ou menor de acordo com a concentração de éster presente na amostra analisada.

Portanto, para se determinar a quantidade presente de cada tipo de éster formado no biodiesel, foi necessário a preparação de um modelo matemático que transformasse o valor de área fornecido pela análise em valores de massa de éster efetivamente presente em cada alíquota analisada.

O modelo matemático entre a massa e a área de cada éster foi determinado através de suas relações com os valores de massa e área desse mesmo éster preparado como padrão de referência na análise cromatográfica. A Equação (11) apresenta essa relação:

$$m_{a,i} = m_{p,i} \cdot \left(\frac{A_{a,i}}{A_{p,i}} \right) \cdot \left(\frac{V_a}{V_p} \right) \quad (11)$$

na qual:

$m_{a,i}$ = massa de éster i da amostra analisada, em mg

$m_{p,i}$ = massa de éster i do padrão analisado, em mg

$A_{a,i}$ = área do cromatograma da amostra de éster i analisado

$A_{p,i}$ = área do cromatograma do padrão do éster i analisado

V_a = volume da amostra de solução analisada, em mL

V_p = volume do padrão de solução analisada, em mL

Com a determinação das massas das amostras de ésteres presentes, foi possível determinar a fração em massa de cada éster no biodiesel produzido através da relação apresentada na Equação (12):

$$x_{a,i} = \frac{m_{a,i}}{\sum m_{a,i}} \quad (12)$$

na qual:

$x_{a,i}$ = fração em massa de éster i presente na amostra analisada

$m_{a,i}$ = massa de éster i da amostra analisada, em mg

$\sum m_{a,i}$ = massa da amostra analisada, em mg

4.2.4.3.1 Quantificação dos ésteres para cálculo do grau de conversão (X)

Com as frações mássicas calculadas e conhecida a massa de biodiesel obtido no final do processo, foi possível fazer uma estimativa da massa individual de cada éster presente na amostra. Em função disso, o número de mols de cada éster foi calculado, conforme a Equação (13):

$$n_{a,i} = \frac{m_{a,i}}{M_{a,i}} \quad (13)$$

Com os valores de número de mols de cada éster conhecidos, o número total de mols de ésteres presentes no biodiesel produzido foi determinado, conforme a Equação (14):

$$n_{AE} = \sum n_{a,i} \quad (14)$$

na qual:

n_{AE} = número total de mols de ésteres presentes na amostra

$\sum n_{a,i}$ = somatória do número de mols de ésteres presentes na amostra

Conhecidas as quantidades de mols produzidos, o grau de conversão foi calculado conforme a Equação (9), descrita anteriormente.

4.2.4.3.2 Quantificação dos ésteres para estudo da cinética de transesterificação

Com a fração mássica calculada, a quantidade em mols de cada éster foi determinada, conforme Equação (15):

$$n_{a,i} = \frac{x_{a,i} \cdot V_{exp} \cdot \rho_{sol} \cdot \bar{f}}{M_{a,i}} \quad (15)$$

na qual:

$n_{a,i}$ = número de mols de éster da amostra analisada, em mols

V_{exp} = volume de alíquota para estudo da cinética, em mL

ρ_{sol} = densidade média, em g·mL⁻¹

$\bar{f}$ = fração volumétrica média de ésteres na alíquota

Os volumes de alíquotas retirados para cada tempo diferente foram de 2 mL. Conforme se comentou anteriormente, essas alíquotas foram posteriormente purificadas, separando-se a fase éster da fase glicerol. Contudo, os resultados da análise cromatográfica se referem somente à fase éster. Desse modo, no número de mols de éster, calculado pela Equação (15), é preciso levar em conta a fração média $\bar{f}$ em relação à quantidade total de alíquota. Para cada alíquota de estudo da cinética, foi calculado um fator f e então determinado um fator médio que foi aplicado para todos os cálculos para quantidade de mols produzidos conforme a Equação (15). As Equações (16) e (17) apresentam o raciocínio aplicado para determinação do fator médio, como uma função do número de alíquotas N_{aliq} :

$$f = \frac{(m_{aliq} / \rho_{sol})}{V_{exp}} \quad (16)$$

$$\bar{f} = \frac{\sum f}{N_{aliq}} \quad (17)$$

Após o cálculo da quantidade em mols de cada éster presente no biodiesel, a quantidade total de ésteres foi calculada pela somatória de todos os ésteres produzidos, utilizando a Equação (14) novamente.

4.2.5 Modelagem matemática para estudo da cinética de transesterificação

Com a análise cromatográfica e o cálculo do número de mols de ésteres produzidos em cada intervalo de tempo, foi possível determinar o grau de conversão da reação ao longo do tempo. Com a determinação do grau de conversão da reação, os dados experimentais foram comparados a modelos matemáticos do avanço da reação e, através desses modelos, os valores das constantes de velocidade de reação para todas as temperaturas estudadas assim como o cálculo

das energias de ativação das reações globais e parciais de transesterificação puderam ser estimados. Foram considerados três modelos cinéticos para modelagem:

- a) pseudo-homogêneo irreversível e reação global;
- b) pseudo-homogêneo reversível e reação global;
- c) pseudo-homogêneo reversível e reação em etapas.

4.2.5.1 Modelagem do grau de conversão da reação de transesterificação

Como já apresentado anteriormente, a reação global de transesterificação do óleo com metanol pode ser representada conforme a Equação (18), na qual TG , A , AE e G se referem a triacilglicerol, álcool, éster e glicerol, respectivamente.

Seja C_i a concentração molar de uma dada substância no meio reacional. Seguindo-se esta nomenclatura, C_{AE} se refere à concentração de ésteres e essa variável foi acompanhada ao longo do tempo de reação, como uma função do número de ésteres formados. Como o TG é o reagente limitante do sistema, o grau de conversão da reação X pode ser determinado de acordo com a Equação (19), na qual $C_{TG,o}$, representa a concentração inicial de triacilgliceróis no reator.

$$X = \frac{C_{AE}}{3C_{TG,o}} \quad (19)$$

Assim, é possível estimar as concentrações de cada um dos componentes no meio reacional, conforme expressam as Equações (20) a (22):

$$C_{TG} = C_{TG,o}(1 - X) \quad (20)$$

$$C_A = C_{A,o} - 3C_{TG,o}X \quad (21)$$

$$C_G = 3C_{TG,o}X \quad (22)$$

Com a determinação das concentrações dos reagentes e produtos ao longo do tempo e do grau de conversão da reação, os dados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos que permitiram estimar os valores das constantes de velocidade de reação nas temperaturas estudadas e das energias de ativação.

4.2.5.2 Modelagem da cinética de reação

Com os dados de concentração de reagentes e produto ao longo do tempo, o passo seguinte foi buscar modelos matemáticos em que os dados experimentais pudessem ser ajustados. O avanço de uma reação química ou a taxa de consumo de um reagente pode ser modelado matematicamente através do balanço material de um dado componente em um reator de batelada. Para a hipótese de modelo cinético irreversível, regido por leis de potência e tomando como base o consumo de óleo de palma, por exemplo, tem-se a Equação (23), na qual t é o tempo, r_i se refere a uma velocidade de reação, k é uma constante cinética e α e β representam as ordens de reação em relação ao triacilglicerol e ao álcool, respectivamente.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = r_{TG} = -kC_{TG}^{\alpha}C_A^{\beta} \quad (23)$$

Para a hipótese de modelo cinético reversível da reação global, regido por leis de potência e tomando como base o consumo de óleo de palma, por exemplo, temos a Equação (24), qual k_{dir} e k_{rev} representam as constantes cinéticas da reação direta e reversa, respectivamente. Nesta abordagem, o objetivo foi determinar os valores das constantes de velocidade das reações direta e reversa. Em relação às ordens de reação, os coeficientes α , β , γ e δ , foram considerados iguais a 1, com base na bibliografia consultada (Stamenkovic, 2008).

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = r_{TG} = -k_{dir}C_{TG}^{\alpha}C_A^{\beta} + k_{rev}C_G^{\gamma}C_{AE}^{\delta} \quad (24)$$

A constante de equilíbrio da reação, K_c , foi determinada experimentalmente, para um longo tempo de reação. Essa constante é definida na Equação (25) e igualada com as constantes de velocidade de reação direta e reversa.

$$K_c = \frac{C_{AE}^3 C_G}{C_{TG} C_A^3} = \frac{k_{dir}}{k_{rev}} \quad (25)$$

Os valores de K_c em função da temperatura permitem estimar a energia livre de Gibbs na reação, ΔG , conforme indica a Equação (26). Nesta expressão, considerou-se uma solução líquida ideal e supôs-se que a atividade de cada componente é igual à sua concentração molar.

$$\ln K_c = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (26)$$

O sistema também pode ser modelado considerando-se as possíveis reações em etapas, conforme apresentado nas Equações (27) a (29). Nessas expressões, DG e MG representam o diacilglicerol e o monoacilglicerol, respectivamente.

Uma das hipóteses feita nesse trabalho ao lidar com a reação em etapas é que cada uma delas seja elementar. Essa simplificação se baseia em um levantamento da literatura, como nos trabalhos de Narvaéz, Rincón e Sanchez (2007), Darnoko e Cheryan (2000) e Nouredдини e Zhu (1997), nos quais se assumiu um modelo cinético de segunda ordem para as três reações parciais. Assim, as leis de velocidade para cada uma das reações são escritas nas Equações (30) a (32):

$$r_1 = -k_1 C_{TG} C_A + k_{-1} C_{DG} C_{AE} \quad (30)$$

$$r_2 = -k_2 C_{DG} C_A + k_{-2} C_{MG} C_{AE} \quad (31)$$

$$r_3 = -k_3 C_{MG} C_A + k_{-3} C_G C_{AE} \quad (32)$$

Escrevendo as equações de balanço material para os diferentes componentes, tem-se:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = r_1 \quad (33)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (34)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = -r_2 + r_3 \quad (35)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (36)$$

$$\frac{dC_{AE}}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) \quad (37)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -r_3 \quad (38)$$

As equações diferenciais ordinárias envolvidas nos três modelos cinéticos foram resolvidas em planilha eletrônica, utilizando-se o método de Euler explícito, com passo temporal de 0,01 minutos.

Os diferentes parâmetros cinéticos, tais como constantes de velocidade e ordens de reação, foram levantados por otimização, minimizando-se a diferença quadrática entre os valores experimentais e os estimados da concentração de triacilgliceróis, conforme indicado na Equação (39). Além disso, estipulou-se também um fator multiplicativo de 1000, a fim de se aumentar a precisão na solução do problema de otimização. Esse procedimento foi executado em planilha eletrônica, por meio do Solver, em Excel, utilizando-se o Gradiente Reduzido Generalizado Não-Linear.

$$Erro = 1000 \sum (C_{TG,exp} - C_{TG,mod})^2 \quad (39)$$

A energia de ativação E_a nos diferentes modelos cinéticos propostos foi avaliada de acordo com a Equação de Arrhenius, na qual k_o é a constante pré-exponencial, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

$$k = k_o \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (40)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste item serão apresentados todos os resultados experimentais obtidos assim como os modelos propostos com o objetivo de minimizar os desvios quadráticos entre os valores experimentais e os valores dos modelos matemáticos propostos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para caracterização da matéria-prima, ou seja, do óleo de palma refinado, foram determinados: o índice de acidez (*IA*) e o índice de saponificação (*IS*). Com esses resultados, foi possível determinar a massa molar média da matéria-prima, informação essencial para todo o desenvolvimento do trabalho.

5.1.1 Cálculo do índice de acidez (*IA*)

No cálculo do índice de acidez (*IA*), foi aplicada a Equação (6), apresentada no item 4.2.1.1. A Tabela 20 apresenta as massas de óleo para análise, os volumes de solução alcoólica de hidróxido de potássio e os resultados de índice de acidez (*IA*).

Tabela 20 - Índice de acidez (*IA*) do óleo de palma

	Massa de óleo de palma / g	Volume de solução de KOH alcoólica / mL	Índice de acidez (<i>IA</i>) / mg KOH·g ⁻¹
Amostra 1	5,0130	0,1	0,6252
Amostra 2	4,9890	0,1	0,6282
Amostra 3	5,0020	0,1	0,6266

Fonte: Autor

Os valores de índice de acidez encontrados (*IA*) indicam que a matéria-prima pode ser transesterificada através da catálise homogênea alcalina sem tratamento prévio, pois é recomendado que se tenha índices de acidez menores do que 1,0 mg KOH·g⁻¹ de amostra e os resultados encontrados estão bem abaixo desse valor.

5.1.2 Cálculo do índice de saponificação (*IS*)

Para o cálculo do índice de saponificação, foi aplicada a Equação (7), apresentada no item 4.2.1.2. A Tabela 21 apresenta as massas de óleo utilizadas para análise, os valores de volumes consumidos de solução de ácido clorídrico e os resultados de índice de saponificação (*IS*).

Tabela 21 - Índice de saponificação (*IS*) do óleo de palma

	Massa de óleo de palma / g	Volume de solução de ácido clorídrico / mL	Índice de saponificação (<i>IS</i>) / mg KOH·g ⁻¹
Amostra 1	1,6040	17,2	194,3188
Amostra 2	1,6080	17,2	193,8354
Amostra 3	1,6400	17,0	193,4170

Fonte: Autor

Os resultados encontrados para o índice de saponificação (*IS*) foram adequados, pois apresentaram concordância com o boletim técnico do fabricante do produto que indicava um *IS* variando entre 190 e 209 mg KOH·g⁻¹ de amostra.

5.1.3 Cálculo da massa molar média do óleo de palma ($\overline{M}$)

O cálculo da massa molar média de óleo de palma foi realizado através da aplicação da Equação (8), apresentada no item 4.2.1.3. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Massa molar média de óleo de palma refinado

	Massa molar do óleo de palma / g·mol ⁻¹	Massa molar média ($\overline{M}$) / g·mol ⁻¹	Variância	Desvio padrão
Amostra 1	868,5886			
Amostra 2	870,7752	870,6738	2,7645	1,6627
Amostra 3	872,6576			

Fonte: Autor

Para os cálculos seguintes envolvendo a estequiometria da reação de transesterificação, a massa molar média do óleo de palma utilizado foi $871 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.2 CÁLCULO DO GRAU DE CONVERSÃO DA REAÇÃO

O grau de conversão da reação de transesterificação foi calculado a partir da Equação (10), apresentada no item 4.2.2, sempre considerando que a massa inicial de óleo de palma foi de 100 g e sua massa molar de $871 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Também conforme descrito nesse mesmo item, o Número de Reynolds foi determinado a partir da Equação (9) para a velocidade de agitação de 400 rpm, considerando os seguintes valores: diâmetro do agitador igual a 54 mm, a densidade e a viscosidade dinâmica da mistura reacional iguais a $876 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,042 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, respectivamente.

$$N_{Re} = 4084$$

O valor obtido para o número de Reynolds se mostrou coerente com a literatura pesquisada, pois foi observado Número de Reynolds no valor de 6200 a uma velocidade de agitação de 300 rpm (Noureddini; Zhu, 1997).

A Figura 18 e a Tabela 23 apresentam os valores de grau de conversão obtidos para as condições A, B, C, D e E:

Figura 18 - Grau de conversão de óleo de palma em ésteres em função da temperatura e da relação molar óleo/metanol

Fonte: Autor

Tabela 23 - Graus de conversão para o planejamento experimental

Amostra	Número de mols de óleo de palma / mol	Número de mols de biodiesel / mol	Grau de conversão / %	Média / %	Erro / %	Variância	Desvio padrão
A1(40 °C;5:1)	0,111	0,306	91,832	91,845	0,015	0,000	0,014
A2(40 °C;5:1)	0,111	0,306	91,859		0,015		
B1(40 °C;7:1)	0,111	0,299	89,644	90,696	1,160	1,106	1,052
B2(40 °C;7:1)	0,111	0,306	91,747		1,160		
C1(60 °C;5:1)	0,111	0,314	94,158	92,468	1,828	2,856	1,690
C2(60 °C;5:1)	0,111	0,303	90,778		1,828		
D1(60 °C;7:1)	0,111	0,303	90,974	89,785	1,324	1,414	1,189
D2(60 °C;7:1)	0,111	0,295	88,596		1,324		
E1(50 °C;6:1)	0,111	0,314	91,172	92,159	1,070	0,499	0,706
E2(50 °C;6:1)	0,111	0,319	92,515		0,386		
E3(50 °C;6:1)	0,111	0,320	92,789		0,684		

Fonte: Autor

Foi possível observar que a variação da temperatura pouco afetou o grau de conversão da reação e muito menos do que aquilo reportado na bibliografia pesquisada. Alguns trabalhos mostram conversões abaixo de 90% quando a temperatura reacional é fixada em 40 °C.

Quando a temperatura foi elevada a 60 °C, pôde-se observar que o grau de conversão aumentou para 92,5% na proporção molar de 5:1. Contudo, ainda no nível de temperatura de 60 °C, mas agora com relação molar de álcool / óleo de 7:1, a conversão foi pior do que a 50 °C. Esses resultados podem ser explicados pela maior dificuldade de separação das fases na etapa de purificação do produto, pois o maior excesso de metanol aumenta a miscibilidade entre elas, além da temperatura mais alta que favorece a saponificação do óleo.

De qualquer maneira, tendo-se em conta os desvios padrões apresentados na Tabela 23, vê-se que as diferenças entre os graus de conversão não foram significativas, fazendo com que as afirmações feitas nessa seção acabem tendo um viés mais qualitativo. Nesse cenário, não caberia o cálculo do efeito das variáveis ou qualquer outra análise estatística mais sofisticada.

5.3 QUALIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES

Considerando as bateladas E1, E2 e E3, ou seja, nas condições reacionais de 50 °C e relação molar óleo:metanol de 6:1, foi determinada a composição média de ésteres presentes no biodiesel formado. A Tabela 24 apresenta os resultados das três bateladas e na última coluna um valor médio desses componentes presentes no biodiesel formado. Os demais ésteres formados que não apareceram na Tabela 24 foram desconsiderados, pois as suas quantidades presentes nas amostras de biodiesel foram muito pequenas.

Tabela 24 - Composição média de ésteres nas bateladas E1, E2 e E3

Amostra	E1 / %	E2 / %	E3 / %	E _{média} / %
Laurato	0,31	0,29	0,30	0,30
Miristato	0,54	0,51	0,51	0,52
Palmitato	34,74	34,63	31,76	34,71
Linoleato	9,22	8,91	8,29	9,07
Oleato	51,21	51,30	47,02	51,33
Estearato	3,97	4,36	3,52	4,06

Fonte: Autor

O resultado confirmou a expectativa de que a maior parte dos ésteres formados a partir da transesterificação metílica do óleo de palma seriam o palmitato e o oleato de metila, mas a quantidade de cada éster variou um pouco em relação à bibliografia pesquisada, pois indicava que o palmitato está presente com aproximadamente 48% e o oleato 44% em massa e neste trabalho o oleato apareceu em maior quantidade do que o palmitato, com 51,33 e 34,71%, respectivamente. Esse fato pode ser explicado por uma diferença na sazonalidade da matéria-prima, a palma.

5.4 CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO

Foi determinado o avanço da reação através do cálculo do grau de conversão X ao longo do tempo para em seguida estabelecer os valores das concentrações molares de triacilgliceróis, metanol, ésteres e glicerol ao longo do tempo para os modelos de reação global irreversível e reversível, mais as concentrações molares de mono e diacilgliceróis, além dos outros citados, para o modelo de reações parciais consecutivas reversíveis. O procedimento foi aplicado para as temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60 °C. Conhecidas as informações sobre o grau de conversão da reação, foi possível determinar os parâmetros cinéticos como constantes de velocidade, ordens de reação e energias de ativação.

O número de amostras coletadas no primeiro terço de tempo da reação foi muito maior, pois nesse intervalo inicial é onde a velocidade de reação é bastante elevada e há uma grande conversão de triacilgliceróis em ésteres, passando

logicamente pelas reações intermediárias com a formação de diacilgliceróis e, em seguida, monoacilgliceróis para então formar os ésteres (biodiesel); nos dois terços de tempo seguintes, o sistema já está praticamente estabilizado e em equilíbrio químico.

5.4.1 Cálculo das concentrações de reagentes e produtos ao longo do tempo de reação

O número de mols de cada componente presente nas alíquotas coletadas para estudo da cinética de transesterificação, assim como o número total de mols foram determinados a partir das Equação (14) e (15).

Calculados os números de mols de ésteres formados em cada batelada, foi necessário apenas dividir os valores encontrados pelo volume das alíquotas para determinar a concentração do biodiesel formado ao longo do tempo de reação. O grau de conversão das reações em função do tempo foi determinado através da Equação (19). Enfim, para determinar as concentrações dos reagentes e produtos ao longo do tempo de reação, as Equações (20), (21) e (22) foram aplicadas.

Os resultados dos cálculos dos graus de conversão, das concentrações de reagentes e produtos em função do tempo e o desvio padrão dos resultados obtidos para as concentrações de ésteres são apresentados nas Tabelas 25, 26, 27, 28 e 29 e nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23:

Tabela 25 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 40 °C

t / min	C _{TG} / mol·L ⁻¹	C _A / mol·L ⁻¹	C _{AE} / mol·L ⁻¹	C _G / mol·L ⁻¹	X	Desvio Padrão
0,0	0,82	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,48	3,93	1,02	0,34	0,41	0,07
1,0	0,39	3,66	1,29	0,43	0,53	0,04
2,0	0,31	3,41	1,54	0,51	0,63	0,03
4,0	0,38	3,63	1,32	0,44	0,53	0,33
6,0	0,30	3,38	1,57	0,52	0,64	0,20
8,0	0,44	3,82	1,13	0,38	0,46	0,63
10,0	0,33	3,49	1,46	0,49	0,60	0,30
12,0	0,21	3,13	1,82	0,61	0,74	0,09
15,0	0,28	3,32	1,63	0,54	0,66	0,26
20,0	0,15	2,94	2,01	0,67	0,82	0,11
30,0	0,14	2,91	2,04	0,68	0,83	0,07
45,0	0,16	2,97	1,98	0,66	0,81	0,05

Fonte: Autor

Figura 19 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 40 °C

Fonte: Autor

Tabela 26 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 45 °C

t / min	C _{TG} / mol·L ⁻¹	C _A / mol·L ⁻¹	C _{AE} / mol·L ⁻¹	C _G / mol·L ⁻¹	X	Desvio Padrão
0,0	0,82	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,43	3,79	1,16	0,39	0,47	0,07
1,0	0,39	3,67	1,28	0,43	0,52	0,15
2,0	0,27	3,31	1,64	0,55	0,67	0,13
4,0	0,23	3,18	1,77	0,59	0,72	0,14
6,0	0,28	3,33	1,62	0,54	0,66	0,17
8,0	0,20	3,09	1,86	0,62	0,76	0,04
10,0	0,19	3,05	1,90	0,63	0,77	0,00
12,0	0,19	3,06	1,89	0,63	0,77	0,06
15,0	0,16	2,97	1,98	0,66	0,81	0,03
20,0	0,16	2,97	1,98	0,66	0,81	0,05
30,0	0,16	2,97	1,98	0,66	0,80	0,00
45,0	0,15	2,93	2,02	0,67	0,82	0,04

Fonte: Autor

Figura 20 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 45 °C

Fonte: Autor

Tabela 27 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 50 °C

t / min	C _{TG} / mol·L ⁻¹	C _A / mol·L ⁻¹	C _{AE} / mol·L ⁻¹	C _G / mol·L ⁻¹	X	Desvio Padrão
0,0	0,82	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,37	3,61	1,34	0,45	0,55	0,06
1,0	0,31	3,42	1,53	0,51	0,62	0,01
2,0	0,30	3,38	1,57	0,52	0,64	0,06
4,0	0,23	3,17	1,78	0,59	0,72	0,01
6,0	0,33	3,47	1,48	0,49	0,60	0,21
8,0	0,20	3,10	1,85	0,62	0,75	0,03
10,0	0,19	3,07	1,88	0,63	0,76	0,03
12,0	0,17	3,01	1,94	0,65	0,79	0,04
15,0	0,17	3,00	1,95	0,65	0,79	0,04
20,0	0,16	2,98	1,97	0,66	0,80	0,03
30,0	0,15	2,94	2,01	0,67	0,82	0,02
45,0	0,15	2,94	2,01	0,67	0,82	0,02

Fonte: Autor

Figura 21 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 50 °C

Fonte: Autor

Tabela 28 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 55 °C

t / min	C _{TG} / mol·L ⁻¹	C _A / mol·L ⁻¹	C _{AE} / mol·L ⁻¹	C _G / mol·L ⁻¹	X	Desvio Padrão
0,0	0,82	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,29	3,35	1,60	0,53	0,65	0,05
1,0	0,26	3,26	1,69	0,56	0,69	0,04
2,0	0,26	3,28	1,67	0,56	0,68	0,02
4,0	0,14	2,90	2,05	0,68	0,83	0,12
6,0	0,15	2,94	2,01	0,67	0,82	0,07
8,0	0,18	3,03	1,92	0,64	0,78	0,02
10,0	0,17	2,99	1,96	0,65	0,80	0,02
12,0	0,17	2,99	1,96	0,65	0,80	0,01
15,0	0,17	3,00	1,95	0,65	0,79	0,01
20,0	0,16	2,98	1,97	0,66	0,80	0,00
30,0	0,13	2,88	2,07	0,69	0,84	0,02
45,0	0,14	2,90	2,05	0,68	0,83	0,02

Fonte: Autor

Figura 22 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 55 °C

Fonte: Autor

Tabela 29 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol, grau de conversão e desvio padrão a 60 °C

t / min	C _{TG} / mol·L ⁻¹	C _A / mol·L ⁻¹	C _{AE} / mol·L ⁻¹	C _G / mol·L ⁻¹	X	Desvio Padrão
0,0	0,82	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,26	3,27	1,68	0,56	0,68	0,03
1,0	0,24	3,22	1,73	0,58	0,70	0,01
2,0	0,23	3,19	1,76	0,59	0,72	0,01
4,0	0,16	2,98	1,97	0,66	0,80	0,01
6,0	0,07	2,70	2,25	0,75	0,92	0,03
8,0	0,14	2,91	2,04	0,68	0,83	0,01
10,0	0,14	2,92	2,03	0,68	0,82	0,01
12,0	0,15	2,93	2,02	0,67	0,82	0,01
15,0	0,13	2,89	2,06	0,69	0,84	0,02
20,0	0,13	2,87	2,08	0,69	0,84	0,02
30,0	0,12	2,84	2,11	0,70	0,86	0,03
45,0	0,10	2,78	2,17	0,72	0,88	0,02

Fonte: Autor

Figura 23 - Concentrações de triacilgliceróis, metanol, ésteres, glicerol e grau de conversão a 60 °C

Fonte: Autor

Analisando as reações de transesterificação foi observado que a temperatura tem grande influência no grau de conversão da reação nos quinze minutos iniciais: conforme a temperatura de reação vai sendo elevada, eleva-se a formação dos ésteres e do grau de conversão. Esses resultados experimentais apresentaram

grande concordância com a bibliografia, pois o óleo de palma é menos afetado por problemas de limitações de transferência de massa no início da reação (Likozar; Levec, 2014).

Aproximadamente a partir dos quinze minutos de reação, ou até menos para as temperaturas mais altas, o sistema entrou em equilíbrio químico e o grau de conversão da reação praticamente se estabilizou entre 80 e 90%. Esses valores se mostraram um pouco abaixo dos resultados experimentais obtidos anteriormente quando foram feitos os experimentos com o objetivo de avaliar a conversão global da reação assim como os valores consultados na bibliografia. Esse fato pode ser explicado pela necessidade de se trabalhar com alíquotas pequenas e os problemas inerentes de perdas de produto nas etapas posteriores de purificação.

Outro ponto a ser observado é que nos resultados experimentais alguns pontos ficaram um pouco fora da tendência esperada, principalmente nos primeiros minutos de reação. Uma explicação para isso envolve a grande presença de produtos intermediários formados e que, por terem uma considerável solubilidade na fase aquosa utilizada nos procedimentos de purificação, tenham ficado nela emulsionados. Por outro lado, analisando os desvios padrões das concentrações de ésteres apresentados nas cinco temperaturas de estudo, pode ser observado que seus valores são bem pequenos, sempre menores do que a unidade, o que indica a estabilidade dos valores experimentais obtidos para estudo da cinética do processo.

5.4.2 Determinação dos parâmetros cinéticos

Conforme apresentado anteriormente, foram propostos três modelos matemáticos diferentes para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de palma. Os resultados encontrados para cada modelagem serão apresentados separadamente e na sequência.

5.4.2.1 Reação global irreversível

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação global e irreversível, modelada pela Equação (23), foram considerados os dados experimentais

referentes aos quinze minutos iniciais da reação. Após esse intervalo de tempo, a reação tende para um equilíbrio químico.

Os valores resultantes da otimização em Excel são apresentados na Tabela 30, na qual k corresponde às constantes de velocidade, α representa a ordem da reação em relação ao óleo de palma e β simboliza a ordem da reação em relação ao metanol.

Tabela 30 - Parâmetros cinéticos para a reação global e irreversível

t / °C	40	45	50	55	60
k	0,0347	0,0750	0,1014	0,2245	0,4462
α	4,7861	3,6259	4,3444	5,0668	4,3584
β	3,9423	2,9948	3,6568	4,5590	3,6593

Fonte: Autor

Nota-se que as ordens α e β são próximas entre si, mas não exatamente iguais, o que torna difícil a comparação das constantes cinéticas. Contudo, é razoável admitir que em um intervalo razoavelmente estreito de temperaturas não haja mudança na ordem de reação. Dessa maneira, assumiu-se que α_m e β_m seriam correspondentes às médias dos valores encontrados para cada temperatura diferente e a otimização foi aplicada para se ajustar a constante cinética k . Esses resultados são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Parâmetros cinéticos para a reação global e irreversível, com valores médios de ordens de reação

t / °C	40	45	50	55	60
k	0,0382	0,0785	0,1552	0,2421	0,3979
α_m	4,4363	4,4363	4,4363	4,4363	4,4363
β_m	3,7625	3,7625	3,7625	3,7625	3,7625
<i>Erro</i>	2,9764	2,8398	1,0815	2,5368	0,8252

Fonte: Autor

É interessante notar que os erros foram pequenos para todas as temperaturas, com ordens de grandeza de 10^{-3} , conforme se definiu na Equação

(39). Além disso, percebe-se também a nítida tendência de aumento da constante cinética k com a temperatura. Para cada elevação de 5,0 °C houve um aumento superior a 60% em k .

Os valores médios encontrados para as ordens α_m e β_m , respectivamente 4,44 e 3,76, foram considerados para a reação global direta e irreversível. Na bibliografia pesquisada, não foram encontrados modelos semelhantes a este, o que impossibilitou a comparação de resultados. Os valores obtidos são atípicos, se comparados, mesmo que de forma geral, a valores obtidos em reações de diferentes naturezas: normalmente, são observados valores bem menores para ordens de reação. Contudo, trata-se de um modelo simples que consegue representar bem os dados experimentais obtidos, pois na comparação dos resultados previstos por esse modelo de reação irreversível global com os dados experimentais, os erros foram pequenos, como se comentou no parágrafo anterior. Vale ressaltar ainda que em tempos de reação superiores a 15 minutos, o modelo proposto manteve a sua representatividade, pois os erros observados entre os valores experimentais e os valores do modelo permaneceram pequenos. Nas Figuras 24 a 28 são comparados os perfis de concentração de triacilgliceróis previstos pelo modelo, em linhas sólidas vermelhas, com os dados experimentais, representados por pontos azuis, em função do tempo.

Figura 24 - Reação global e irreversível a 40 °C

Fonte: Autor

Figura 25 - Reação global e irreversível a 45 °C

Fonte: Autor

Figura 26 - Reação global e irreversível a 50 °C

Fonte: Autor

Figura 27 - Reação global e irreversível a 55 °C

Fonte: Autor

Figura 28 - Reação global e irreversível a 60 °C

Fonte: Autor

Analisando os gráficos da variação da concentração de óleo de palma em função do tempo nas cinco temperaturas utilizadas, é possível concluir que a elevação da temperatura aumentou a velocidade de reação no início do processo e também se pode notar que quanto mais alta a temperatura, menor fica a concentração final do óleo de palma, ou seja, o grau de conversão da reação de transesterificação aumentou com a elevação da temperatura. Esse comportamento está de acordo com os dados previamente apresentados na Tabela 31.

Considerando-se as constantes cinéticas determinadas nas diferentes temperaturas, fez-se uma estimativa da energia de ativação da reação, a partir da linearização da Equação de Arrhenius. Esses dados são apresentados na Figura 29, na qual o eixo horizontal representa $1/T$ e no vertical se indica $\ln k$.

Figura 29 - Determinação da energia de ativação da reação global irreversível

Fonte: Autor

Percebe-se que o ajuste foi muito bom, com coeficiente de correlação igual a 0,9923. O coeficiente angular da reta apresentada na figura anterior é proporcional a $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$, o que leva a uma energia de ativação para a reação global e irreversível de 101,0 kJ·mol⁻¹. Esse valor pode ser considerado coerente com a bibliografia consultada, pois, apesar de não terem sido observadas referências de valores de energia de ativação para a reação global de transesterificação do óleo de palma, os valores de energia de ativação das reações em etapas para essa matéria-prima sempre ficaram em torno de 20 a 80 kJ·mol⁻¹ (Narvaéz; Rincón; Sanchez; 2014), (Narvaéz; Rincón; Sanchez; 2007) e (Darnoko; Cheryan, 2000).

5.4.2.2 Reação global reversível

Nesta abordagem, o objetivo foi determinar os valores das constantes de velocidade das reações globais direta e reversa. Em relação às ordens de reação, conforme já observado antes, os coeficientes α , β , γ e δ , foram consideradas iguais a unidade.

Antes dessa determinação das constantes cinéticas, foi levantado o equilíbrio do sistema, como indicado na Tabela 32. Os valores de concentração de reagentes

e de produtos no equilíbrio foram calculados a partir da média das concentrações dos referidos componentes entre os tempos de 15 até 45 minutos.

Tabela 32 - Concentrações de equilíbrio e constantes de equilíbrio

t / °C	40	45	50	55	60
$C_{TG} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,1495	0,1563	0,1407	0,1497	0,1196
$C_A / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2,9385	2,9589	2,9121	2,9391	2,8489
$C_{AE} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2,0115	1,9911	2,0379	2,0109	2,1011
$C_G / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,6705	0,6637	0,6793	0,6703	0,7004
$K_{c_{exp}}$	1,4382	1,2942	1,6543	1,4344	2,3485

Fonte: Autor

Foram observados alguns pontos discrepantes na tendência da constante de equilíbrio $K_{c_{exp}}$, pois era esperado que seu valor sempre aumentasse em função da temperatura. Considerando apenas os pontos coerentes, foi realizada a estimativa do valor da energia livre de Gibbs para a reação, ΔG , de acordo com a linearização da Equação (25). Os cálculos mostraram que a energia livre de Gibbs para a reação foi igual a $34,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esses dados são apresentados na Figura 30, na qual o eixo horizontal representa $1/T$ e no vertical se indica $\ln K_c$.

Figura 30 - Estimativa da energia da energia livre de Gibbs

Fonte: Autor

Pode-se observar um bom ajuste, pois o coeficiente de correlação encontrado foi igual a 0,9940. O coeficiente angular da reta apresentada na figura anterior é proporcional a $\left(\frac{-\Delta G}{R}\right)$, o que possibilita o levantamento de valores de $K_{c_{mod}}$ para as temperaturas avaliadas. Valores para as constantes de velocidade da reação direta foram obtidos a partir da minimização do desvio quadrático entre as concentrações previstas e as experimentais de triacilgliceróis. Relacionando os valores encontrados para $K_{c_{mod}}$ e para k_{dir} , pode-se determinar valores para as constantes de velocidade da reação reversa, k_{rev} . A Tabela 33 apresenta os valores das constantes de equilíbrio, das constantes de velocidade para as reações direta e reversa e os desvios quadráticos.

Tabela 33 - Constantes de equilíbrio e de velocidade de reação

t / °C	40	45	50	55	60
$K_{c_{mod}}$	1,0686	1,3162	1,6108	1,9592	2,3689
$k_{dir} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0,2250	0,3220	0,4205	0,6378	0,7215
$k_{rev} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0,2106	0,2446	0,2610	0,3255	0,3046
<i>Erro</i>	3,2573	6,8755	4,7953	7,8062	4,6095

Fonte: Autor

Os erros indicados na última linha da Tabela 33 mostram que o ajuste do modelo foi razoável, com erros de grandeza inferior a 10^{-2} . Essa boa aproximação é evidenciada nas Figuras 31 a 35, nas quais são comparados os perfis de concentração de *TG* previstos pelo modelo de reação global reversível, em uma linha contínua vermelha, e os dados experimentais, desenhados em pontos azuis.

Figura 31 - Reação global reversível a 40 °C

Fonte: Autor

Figura 32 - Reação global reversível a 45 °C

Fonte: Autor

Figura 33 - Reação global reversível a 50 °C

Fonte: Autor

Figura 34 - Reação global reversível a 55 °C

Fonte: Autor

Figura 35 - Reação global reversível a 60 °C

Fonte: Autor

Para o cálculo das energias de ativação, novamente foi utilizada a Equação de Arrhenius, em sua forma linearizada. Esses resultados aparecem na Figura 36,

na qual no eixo horizontal se representam os valores de $1/T$ e no vertical $\ln k$, tanto para a reação direta, em azul, como para a reação reversa, em vermelho.

Figura 36 - Determinação da energia de ativação para a reação global reversível

Fonte: Autor

Com base nos coeficientes angulares dessas retas, pode-se calcular a energia de ativação para a reação direta e reversa, conforme indicado na Tabela 34.

Tabela 34 - Valores das energia de ativação para as reações globais direta e reversa

Reação	Direta	Reversa
$E_a / kJ \cdot mol^{-1}$	52,31	17,72

Fonte: Autor

Comparando com a revisão bibliográfica, em um processo de transesterificação de óleo de palma com metanol e modelagem similar considerando as reações globais direta e reversa, os valores de energia de ativação encontrados foram de 68,88 e 57,12 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente (Narvaéz; Rincón; Sanchez; 2007). Para a reação direta, o valor encontrado é bem próximo e para a reação reversa fica um pouco abaixo em relação aos apresentados na bibliografia. Porém, de acordo com a literatura, pode-se concluir que a formação de ésteres é favorecida

com a elevação da temperatura e que cinética da reação direta é predominante sobre a da reversa. Em relação aos valores encontrados para R^2 , 0,9833 e 0,8719, respectivamente para as reações direta e reversa, novamente pode se concluir como houve um ajuste mediano dos dados experimentais com o modelo proposto.

5.4.2.3 Reação reversível em etapas

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação reversível em etapas, k_1 , k_2 , k_3 , k_{-1} , k_{-2} e k_{-3} , modelada pelas Equações (33) a (38), foram considerados todos os dados experimentais dos quarenta e cinco minutos de tempo reacional. As ordens de reação de todos os componentes foram consideradas iguais a unidade.

Inicialmente, foram estimados os valores das constantes cinéticas para a reação à temperatura de 50 °C em função da minimização do desvio quadrático entre as concentrações de triacilgliceróis previstas e a experimental (Equação 39). A escolha da temperatura de 50 °C como referência foi motivada pela confiabilidade dos dados experimentais obtidos e também por essa temperatura ter sido escolhida como ponto central de desenvolvimento do trabalho experimental, o ponto central E.

Como nesse caso a otimização está sendo realizada em função de seis parâmetros cinéticos diferentes, o problema se torna bastante sensível do ponto de vista matemático. Variações nos dados experimentais podem resultar em respostas pouco confiáveis. Nesse cenário, partiu-se da referência das constantes cinéticas a 50 °C e esses valores foram corrigidos para outras temperaturas, utilizando-se a Equação de Arrhenius. Assim, o problema de otimização para outras temperaturas se deu em função do ajuste das energias de ativação, e não das constantes cinéticas diretamente. Assumiu-se que essas energias deveriam variar entre 20 e 80 kJ·mol⁻¹, faixa de valores observados na literatura consultada, conforme já comentado anteriormente.

Na Tabela 35 são apresentados os valores das constantes cinéticas otimizadas na temperatura de 50 °C, bem como os valores otimizadas das energias de ativação para as diferentes reações.

Tabela 35 - Valores das constantes cinéticas e das energias de ativação para as reações parciais

Temperatura / °C	40	45	50	55	60	E_a / kJ·mol ⁻¹
k_1 / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,3505	0,5683	0,9078	1,4296	2,2209	80,00
k_2 / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,2504	0,2826	0,3177	0,3559	0,3973	20,00
k_3 / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,0638	0,0874	0,1187	0,1597	0,2130	52,25
k_{-1} / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	4,1230	5,0189	6,0723	7,3043	8,7376	32,54
k_{-2} / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,0951	0,1485	0,2286	0,3475	0,5215	73,73
k_{-3} / L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	0,0119	0,0168	0,0234	0,0323	0,0442	56,82

Fonte: Autor

Os valores obtidos para as constantes cinéticas demonstram claramente a influência da temperatura para todas as reações parciais, pois dentro do intervalo de temperaturas estudado, pode-se observar como as constantes aumentam com a elevação da temperatura. Outro resultado em concordância com a literatura foi o fato de que para a primeira reação parcial, a constante cinética é maior para a reação reversa do que para a reação direta, enquanto que para as outras duas reações parciais as constantes cinéticas das reações diretas são maiores. Com relação aos valores da energia de ativação, também foi observado concordância com a bibliografia consultada, pois somente na terceira reação parcial a energia de ativação da reação reversa é maior do que o valor da reação direta (Narvaéz; Rincón; Sanchez; 2007).

O erro global relativo ao desvio quadrático encontrado foi de 14,054, o que pode ser considerado um valor razoável, proporcionando um bom ajuste para o modelo, pois é um erro de ordem de grandeza de 10^{-2} e envolve todas a faixa de temperaturas. As Figuras 37 a 41 apresentam os modelos propostos, nas quais são comparados os perfis de concentração de *TG* previstos pelo modelo de reação parciais reversíveis, em uma linha contínua vermelha, e os dados experimentais, desenhados em pontos azuis.

Figura 37 - Reação reversível em etapas a 40 °C

Fonte: Autor

Figura 38 - Reação reversível em etapas a 45 °C

Fonte: Autor

Figura 39 - Reação reversível em etapas a 50 °C

Fonte: Autor

Figura 40 - Reação reversível em etapas a 55 °C

Fonte: Autor

Figura 41 - Reação reversível em etapas a 60 °C

Fonte: Autor

Para uma visão geral do comportamento de todos os componentes envolvidos no processo de transesterificação do óleo de palma, as Figuras 42 e 43 apresentam, respectivamente, o consumo dos reagentes e formação dos produtos ao longo do tempo de reação e especificamente nos cinco primeiros minutos quando há intensa atividade para formação dos compostos intermediários.

É interessante notar o comportamento dos compostos intermediários *DG*, na linha vermelha, e *MG*, na linha verde, nos minutos iniciais de reação indicados na Figura 43. Percebe-se a clara formação do diacilglicerol, produzido pela primeira reação do sistema complexo, e seu posterior consumo, na segunda reação do sistema. Por conta disso, há um pico de sua concentração em 0,13 minutos. Outro fato a ser notado na Figura 43 é a produção dos ésteres metílicos, representados pela linha azul. Sua formação é bem rápida até 0,18 minutos, em virtude da velocidade elevada da primeira reação do sistema. Depois disso, ela se torna menos intensa. O comportamento desses intermediários foi muito semelhante a outros estudos feitos em literatura, realizados para diferentes matérias-primas (Likozar; Levec, 2014).

Figura 42 - Reação reversível em etapas a 50 °C

Fonte: Autor

Figura 43 - Reação reversível em etapas a 50 °C

Fonte: Autor

5.4.2.4 Comparação dos erros entre os modelos e comparação do modelo de reações parciais por etapas com a literatura

Para comparar o ajuste entre os três modelos propostos e os dados experimentais obtidos e poder eleger o modelo que mais adequa aos valores práticos, foi necessário uniformizar a base de cálculo dos erros, pois para os dois primeiros modelos foram apresentados os erros relativos a cada temperatura de estudo considerando os quinze minutos iniciais de reação, enquanto que para o terceiro modelo de reações parciais reversíveis, foi apresentado um erro global que considerou a soma dos erros envolvidos nas cinco temperaturas de estudo nos quarenta e cinco minutos de tempo de reação.

Portanto, a base de cálculo para os três modelos foi uniformizada, considerando os erros baseados nos desvios quadráticos entre os valores das concentrações molares de triacilgliceróis obtidos experimentalmente e pelos modelos correspondentes a cada temperatura para os 45 minutos de tempo de reação. A Tabela 36 apresenta os valores encontrados para os erros uniformizados.

Tabela 36 - Comparação entre os valores dos erros para os três modelos cinéticos propostos

t / °C	40	45	50	55	60
Reação global irreversível	17,0677	6,1251	1,5210	4,4789	1,1383
Reação global reversível	42,9091	28,3122	16,4062	16,3114	15,9491
Reações parciais reversíveis	5,1699	5,2168	0,4815	2,6620	1,0058

Fonte: Autor

Conforme pode ser observado na Tabela 36, quando se avalia o erro de uma forma uniformizada considerando o tempo total de reação para os três modelos propostos, o modelo que teve o melhor ajuste aos dados experimentais foi o terceiro modelo baseado em reação parciais reversíveis: os erros observados foram de ordem de grandeza de 10^{-3} ou menor, enquanto que, no primeiro modelo na temperatura de 40 °C e em todas as temperaturas do segundo modelo, os erros relativos aos desvios quadráticos foram de ordem de grandeza de 10^{-2} . Mesmo o primeiro modelo apresentando erros pequenos e até próximos dos valores do terceiro modelo, exceto a temperatura reacional mais baixa, o modelo de reações parciais reversíveis pode ser considerado o mais adequado, pois além de apresentar

o melhor ajuste dos dados experimentais, representa de forma mais fidedigna o processo de transesterificação.

Com o objetivo de verificar o bom ajuste dos valores das concentrações dos componentes intermediários ao longo do tempo de reação proposto pelo modelo de reações parciais por etapas, foram considerados os valores experimentais de concentração obtidos para os componentes intermediários em uma das literaturas consultadas (Narvaéz; Rincón; Sánchez, 2007). Foram confrontados em um mesmo gráfico, os valores propostos pelo modelo de reações parciais por etapas e os dados experimentais consultados na literatura. A Figura 44 apresenta essa comparação. As linhas contínuas representam os valores de concentração de acordo com o modelo reações parciais por etapas e os pontos discretos representam os valores consultados na literatura, nas mesmas condições de reação.

Figura 44 - Comparação entre os valores de concentração dos componentes intermediários propostos pelo modelo de reações parciais por etapas e de valores experimentais da literatura

Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 44, houve uma boa aproximação entre os valores do modelo proposto e os dados experimentais consultados na literatura: em relação aos diacilgliceróis, com os dados do modelo e experimentais representados, respectivamente, pela linha contínua vermelha e pelos losangos azuis, percebe-se um bom ajuste dos dados; quanto aos dados das concentrações dos monoacilgliceróis do modelo e experimentais, representados, respectivamente,

pela linha contínua verde e pelos triângulos laranjas, novamente observa-se um bom ajuste dos valores; finalmente, para os dados de concentração do glicerol produzido, a linha roxa e os quadrados azuis, representam, respectivamente, os dados do modelo e os dados experimentais da literatura, pode-se constatar um ajuste razoável dos dados.

Dessa forma, foi possível observar um bom ajuste do modelo matemático proposto com os dados experimentais obtidos neste trabalho para o consumo de triacilgliceróis e a produção de ésteres metílicos (biodiesel) assim como também foi possível observar um bom ajuste dos valores propostos pelo modelo matemático, se comparado aos dados experimentais consultados na literatura, para a produção e consumo dos componentes intermediários.

6 CONCLUSÃO

Em relação ao trabalho experimental, inicialmente foi avaliada o grau de conversão em uma condição padrão de reação, num planejamento experimental dois a dois com ponto central (temperatura de 50 °C, relação molar óleo:metanol de 6:1, dosagem de catalisador a 1,0% e velocidade de agitação de 400 rpm). Depois foram variadas a temperatura e a relação molar onde foi constatado como a temperatura contribui para o rendimento da reação e que o aumento da relação molar metanol:óleo não trouxe nenhum benefício extra. Os resultados obtidos ficaram muito próximos dos observados na pesquisa bibliográfica, sempre em torno de 90% de conversão a biodiesel.

No estudo da cinética, foi confirmado a pouca influência de limitação de transferência de massa nos instantes iniciais da reação de transesterificação do óleo de palma, diferentemente do que ocorre com a maioria dos óleos vegetais, conforme observado na revisão bibliográfica. Na verdade, foi observado que a reação é extremamente rápida nos minutos iniciais e que por volta dos quinze minutos de reação, o sistema praticamente já entra em equilíbrio químico. Foi possível notar como a influência da temperatura na velocidade da reação, principalmente nos primeiros minutos, pois a cada incremento de 5,0 °C na temperatura de reação, a conversão de triacilgliceróis em produtos intermediários e ésteres se tornava cada vez mais rápida.

Foram propostas três modelagens diferentes para o estudo da reação: reação global irreversível, reação global reversível e reações parciais por etapas. Pela modelagem matemática foram determinadas as constantes de velocidade e as energias de ativação das reações através de simulações para minimizar as diferenças entre os valores experimentais encontrados e os valores de modelagem em função da minimização dos desvios quadráticos. As temperaturas de estudo variaram entre 40 e 60 °C. Para a modelagem de reação global irreversível, os valores encontrados para as constantes cinéticas variaram entre 0,0382 e 0,3979 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)^{-8,2}·min⁻¹. As ordens de reação encontradas foram de aproximadamente 4,4 e 3,8 para o óleo de palma e para o metanol, respectivamente. A energia de ativação calculada foi de 101,0 kJ·mol⁻¹. No caso da modelagem global reversível, as ordens de reação foram consideradas iguais a 1,0, os valores encontrados para as constantes cinéticas variaram entre 0,1709 e 2,3689 L·mol⁻¹·min⁻¹ e as energias de

ativação foram de 52,31 e 17,72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para as reações direta e reversa, respectivamente. Nas reações parciais por etapas, para as constantes cinéticas foram encontrados valores entre 0,0119 e 8,7376 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e as energias de ativação variaram entre 20,00 e 80,00 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

É importante ressaltar também que à medida que os modelos matemáticos ficaram mais sofisticados, as diferenças entre os valores experimentais e de modelagem diminuíram, indicando a boa adequação dos modelos propostos. Desse modo, o terceiro modelo cinético proposto, que envolvia reações reversíveis e em etapas, foi o que melhor representou o comportamento do sistema. Além disso, esse terceiro modelo permitiu um acompanhamento dos intermediários do sistema, pois mesmo que neste trabalho não tenham sido levantados dados experimentais para estes compostos, foi realizada uma comparação dos valores obtidos pelo modelo com dados experimentais observados na literatura e a proximidade entre os valores indicou um ajuste bem satisfatório. Portanto, esse modelo representou de forma bem adequada o comportamento global do sistema.

A aplicação dos modelos matemáticos, principalmente do terceiro modelo de reações parciais por etapas, que representa mais detalhadamente o processo de síntese de biodiesel, pode vir a ser um importante ponto de partida para o dimensionamento de reatores contínuos em escala industrial para a reação de transesterificação, visto que atualmente os processos para obtenção de biodiesel em grande escala acontecem em regimes de batelada e o seu alto custo de produção diminuem a sua competitividade frente ao diesel de petróleo. O desenvolvimento de reatores contínuos poderá contribuir bastante para o aumento da competitividade do biodiesel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, algumas sugestões podem dadas:

- a) adição de um cossolvente à mistura reacional para avaliar a possibilidade de se acelerar ainda mais o início da reação, já que o cossolvente facilitaria a solubilização do óleo na fase alcoólica. Através dessa operação, talvez alguns parâmetros reacionais como temperatura e velocidade de agitação, que são muito importantes para uma solubilização, possam ser otimizados;
- b) avaliação da influência do tipo e da dosagem de catalisador na cinética da reação de transesterificação, pois o catalisador tem papel relevante no seu grau de conversão;
- c) o estudo da cinética de uma reação de transesterificação fazendo o levantamento experimental dos compostos intermediários da reação;
- d) o dimensionamento de sistemas contínuos para síntese de biodiesel, a partir dos modelos matemáticos propostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

Abbaszaadeh, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, Iran, v.63, p.138-148, 2012.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890412001185>>

Acesso em: 29 set. 2015.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. **Boletim-ANP-agosto2015**. Disponível em:

<http://www.aprobio.com.br/Boletim_ANP_agosto2015.pdf> . Acesso em: 06 out. 2015.

Aranda, D. A. G. et al. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis letters**, v.122, n.1, p. 20-25, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10562-007-9318-z>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

Avhad, M. R., Marchetti, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Norway, v.50, p.696-718, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004979>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Bergmann, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Brazil, v.21, p.411-420, 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113000142>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Bibalan, S. F., Sadrameli, S. M. Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis considering effects of interfacial area of reaction system. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, Iran, v.9, n.1, p.50-59, 2012. Disponível em:

<http://www.ijche.com/article_10246.html>. Acesso em: 05 nov. 2015.

BiodieselBR. Mistura maior eleva demanda por soja em 4,5mil toneladas. **Gazeta do Povo**, 11 jun. 2014. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/soja1/mistura-maior-eleva-demanda-soja-4-5-mi-ton-110614.htm>>. Acesso em: 06 out. 2015.

Cremonez, P. A. et al. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Brazil, v. 42, p.415-428, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114008211>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Darnoko, D.; Cheryan, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Illinois, v.77, n.12, p.1263-1267, December, 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-000-0198-y>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion Management**, Turkey, v.50, n.1, p.14-34, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408003294>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Gandía, L. M. et al. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, Spain, v.129, p.147-155, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382014003798>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

Helwani, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, Indonesia, v.90, n.12, p.1502-1514, December, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009002148>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Issariyakul, T.; Dalai A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Canada, v.31, p. 446-471, march, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113007508>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Jain S, Sharma M. P. Kinetics of acid catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, India, v.101, n. 20, p.7701-7706, 2010a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410008709>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Jain S, Sharma M. P. Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, India, v.14, n.2, p.763-771, 2010b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109002366>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Jansri, S. et al. Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. **Fuel Processing Technology**, Thailand, v.92, n.8, p.1543-1548, August, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011001093>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Jerpen, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, Moscow, v. 86, n.10, p.1097-1107, june, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004001924>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Jitputti J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Thailand, v.116, n.1, p.61–66, February, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894705004122>. Acesso em: 24 set. 2015.

Karmee, S. K., Chadha, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, India, v.96, n.13, p.1425–1429, September, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405000192>. Acesso em: 22 set. 2015.

Klofutar, B. et al. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. **Bioresource Technology**, Slovenia, v.101, n.10, p.3333–3344, May, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410000490>. Acesso em: 05 nov. 2015.

Knothe, G. Biodiesel and renewable energy: a comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, USA, v.36, n. 3, p.364–373, June, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000677>. Acesso em: 22 set. 2015.

Koh, M. Y., Mohd, T. I., Ghazi, A. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Malaysia, v.15, n.5, p.2240–2251, June, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000554>. Acesso em: 05 nov. 2015.

Kuss, V. K. et al. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Brazil, v.50, p.1013–1020, October, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005249>. Acesso em: 22 set. 2015.

Leung, D. Y. C., Guo, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, China, v.87, n.10, p.883–890, October, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382006000762>. Acesso em: 22 set. 2015.

Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, China, v.87, n.4, p.1083–1095, April, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909004346>. Acesso em: 22 set. 2015.

Likožar, B., Levec, J. 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**, Slovenia, v.123, p.108-120, June, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914001901>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Liu, Y. et al. Effect of monohydric alcohols on enzymatic transesterification for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, China, v.157, n.1, p.223-229, February, 2010. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008584>>. Acesso em: 24 set. 2015.

López, D.E., Goodwin Jr. J. G., Bruce, D.A. Transesterification of triacetin with methanol on nafion-acid resins. **Journal of Catalysis**, USA, v. 245, n.2, p.381–391, January, 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170600385X>>. Acesso em: 05 nov. 2015.

Ma, F., Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, USA, v.70, n.1, p.1-15, October, 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852499000255>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Maher, K. D., Bressler, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, Canada, v.98, n.12, p.2351–2368, September, 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005852>>. Acesso em: 05 nov. 2015.

Medina et al. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production.

Biotechnology Advances, Spain, v.27, n.4, p.398–408, July-August, 2009.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975009000445>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Meher, L. C., Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, India, v.10, n.3, p.248–268, June, 2006. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032104001236>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Melero, J. A. et al. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Spain, v.161, n.3, p.323-331, July, 2010. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008936>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Metre, A. V., Nath, K. Super phosphoric acid catalyzed esterification of palm fatty acid distillate for biodiesel production: physicochemical parameters and kinetics. **Polish Journal of Chemical Technology**, Poland, v.17, n.1, p.88-96, March, 2015. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/276512054_Super_phosphoric_acid_catalyzed_esterification_of_Palm_Fatty_Acid_Distillate_for_biodiesel_production_Physicochemical_parameters_and_kinetics>. Acesso em: 12 jan. 2016.

Miladinovic, M. R. et al. A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, Serbia, v.92, n.9, p.1740-1752, September, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876213005157>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Narváez, P. C., Rincón, S. M., Sánchez, F. J. Kinetics of palm oil methanolysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Colombia, v.84, n.10, p.971-977, October, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-007-1120-y>>. Acesso em: 02 dez. 2015.

Noriega, M. A., Narvaéz, P. C., Heinz, C. Kinetics of jatropha oil methanolysis. **Fuel**, Colombia, v.134, p.244-249, October, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114005560>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Noureddini, H., Zhu., D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, USA, v.74, n11, p.1457-1463, November, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0254-2>> . Acesso em: 11 nov. 2015.

Oh, P. P. et al. A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Malaysia, v.16, n.7, p.5131-5145, September, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112003425>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Rashid, U.; Anwar, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, Pakistan, v.87, n.3, p.265–273, March, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107002141>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Shahbazi, M. R. et al. Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil – Characterization, kinetics model. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Iran, v.43, n.4, p.504-510, July, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107012000107>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Simões, C. M. O. et. al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 1. ed. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS, Ed. da UFSC, p. 373-375, 1999.

Sivakumar, P. et al. Optimization and kinetic studies on biodiesel production from underutilized *Ceiba pentandra* oil. **Fuel**, India, v.103, p.693-698, January, 2013.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112004498>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Slinn, M., Kendall, K. Developing the reaction kinetics for a biodiesel reactor.

Bioresource Technology, United Kingdom, v.100, n.7, p.2324-2327, April, 2009.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408007335>>. Acesso em: 22 set. 2015.

Stamenkovic, O. S. et al. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, Serbia, v. 98, n.14, p.2688-2699, October, 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406004846>>. Acesso em: 05 nov. 2015.

Stamenkovic, O. S. et al. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures.

Bioresource Technology, Serbia, v.99, n.5, p.1131-1140, March, 2008. Disponível

em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700199X>>. Acesso em: 18 ago. 2015.

Tupufia, S. C. et al. Enzymatic conversion of coconut oil for biodiesel production.

Fuel Processing Technology, Australia, v.106, p.721-726, February, 2013.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012003967>>. Acesso em: 24 set. 2015.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Learn about biodiesel**.

Disponível em:

<<https://www3.epa.gov/region9/waste/biodiesel/questions.html>>

Acesso em: 19 jul. 2016.

Vicente, G. et al. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial and Engineering Chemical Research**, Spain, v.44, n.15, p.5447-5454, June, 2005. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/231371970_Kinetics_of_Sunflower_Oil_Methanolysis>. Acesso em: 11 nov. 2015.

Vujicic, Dj. et al. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, Serbia, v.89, n.8, p.2054-2061, August, 2010.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109005651>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Xu, W. et al. Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst. **Bioresearch technology**, China, v.159, p.286-291, May, 2014.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414003058>>. Acesso em: 24 set. 2015.

Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., Yaakub, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Malaysia, v.52, n.7, p.2741-2751, July, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410005352> >. Acesso em: 29 set. 2015.

Zheng, S. et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, Canada, v.30, n.3, p.267–272, March, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953405001790>>. Acesso em: 24 set. 2015.