

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JORDANA BOSCHETTI SUSIN

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

PORTO ALEGRE

2018

JORDANA BOSCHETTI SUSIN

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal do
Rio Grande do Sul como requisito para a
obtenção do título de Engenheiro
Químico.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Willian Perez
Lopez

PORTO ALEGRE

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram na busca do meu sonho de cursar Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que incentivaram a minha mudança para Porto Alegre e que sempre acreditaram na minha capacidade e competência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar Willian Perez Lopez, pela oportunidade e confiança depositada para o desenvolvimento deste trabalho.

A toda equipe de professores da UFRGS que acompanharam a minha caminhada durante a graduação, principalmente os do Departamento de Engenharia Química, que foram fundamentais para a minha formação profissional.

Aos meus amigos e colegas da Engenharia Química, pelo companheirismo ao longo dos anos e por compartilharem comigo a sua trajetória acadêmica e pessoal.

Aos bolsistas, técnicos, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), que me auxiliaram durante as atividades experimentais.

Agradeço a Deus, por iluminar o meu caminho nessa trajetória e dar forças para jamais desistir dos meus objetivos.

A todos, meu sincero agradecimento.

RESUMO

Os biocombustíveis são uma alternativa para substituir os combustíveis fósseis no futuro, uma vez que esses provêm de fontes de energia renováveis, contribuem para o desenvolvimento sustentável e a segurança energética no planeta. Dentre eles, destaca-se o biodiesel proveniente de óleos vegetais e gordura animal. Esse combustível é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser produzido através da reação de transesterificação do metanol e óleo de soja. Essa reação pode ser conduzida via catálise homogênea ou heterogênea. Essa última apresenta a vantagem de separar mais facilmente o biodiesel formado da glicerina (co-produto da reação), gerando menos custos com tratamento e um produto de melhor qualidade, além de simplificar a produção, utilizando menos operações unitárias. Este trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros da reação heterogênea, como tempo, razão metanol/óleo de soja, proporção mássica de catalisador, utilizando dois catalisadores comerciais sólidos à base de óxido de cálcio e magnésio com o intuito de otimizar a produção do biodiesel. Os catalisadores utilizados foram CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, e ambos foram testados com e sem tratamento térmico prévio. Obteve-se maior rendimento quando esses foram calcinados previamente a 800°C . Utilizando o CaCO_3 calcinado como catalisador, foram realizados ensaios para avaliar a influência dos parâmetros da reação. Foi avaliada a razão metanol/óleo de soja em proporções que variaram de 3:1 até 15:1, a proporção em massa de catalisador de 1 a 5 wt% e o tempo de reação entre 1 h e 4 h. Ao final, obteve-se uma condição ótima de produção de biodiesel através da reação de transesterificação utilizando CaCO_3 calcinado como catalisador a 4 wt%, a uma temperatura de 65°C , razão metanol/óleo 9:1 e tempo de reação de 2 horas.

Palavras-chave: transesterificação, biodiesel, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Biofuels are an alternative to replacing fossil fuels in the future, as they come from renewable energy sources, contributing to sustainable development and energy security on the planet. Among them, there is the biodiesel which comes from vegetable oils and animal fat. This fuel is a mixture of alkyl esters of fatty acids and can be produced through the transesterification reaction of methanol and soy oil. This reaction can be conducted via homogeneous or heterogeneous catalysis. The latter presents the advantage of separating more easily the biodiesel formed from Glycerin (co-product of the reaction), generating less costs with treatment and a product of better quality, besides the fact that it simplifies production by using fewer unit operations. This work aims to evaluate the parameters of the heterogeneous reaction, such as time, ratio of methanol/soy oil, catalyst amount, using two solid commercial catalysts based on calcium oxide and magnesium with the aim of optimizing biodiesel production. The catalysts used were CaCO_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and both were tested with and without prior heat treatment. Higher yields were obtained when they were previously calcined at 800 °C. Using the calcined CaCO_3 as a catalyst, tests were carried out to evaluate the influence of the reaction parameters. Methanol/soy oil ratio was evaluated in proportions ranging from 3:1 to 15:1, the amount of catalyst from 1 to 5 wt% and reaction time between 1 h and 4 h. At the end, an optimal biodiesel production condition was obtained through the transesterification reaction using 4 wt% of calcined CaCO_3 as a catalyst, at a reaction temperature of 65 °C, methanol/oil ratio 9:1 and reaction time of 2 h.

Key-words: transesterification, biodiesel, heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Energia mundial total utilizada por tipo de combustível.....	11
Figura 2: Produção mensal de biodiesel no Brasil de jan. de 2005 a maio de 2018 .	13
Figura 3: Produção nacional de soja safra 2016/2017 (mil toneladas).....	15
Figura 4: Reação global de transesterificação para a síntese de biodiesel.....	18
Figura 5: Principais etapas da reação de transesterificação	19
Figura 6: <i>Layout</i> de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier	24
Figura 7: Espectro de infravermelho das misturas de biodiesel e óleo de soja para elaboração da curva de calibração.....	30
Figura 8: Curva de calibração para cálculo da conversão de biodiesel.....	30
Figura 9: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação comparando dois catalisadores sólidos.....	31
Figura 10: Espectro de infravermelho comparando os catalisadores C325 e D325 calcinados e não calcinados.....	32
Figura 11: Espectro de infravermelho do produto da reação de transesterificação comparando diferentes razões de metanol/óleo de soja	34
Figura 12: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação variando a proporção mássica de catalisador	36
Figura 13: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação variando o tempo de reação.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Projeção de produção, consumo e exportação de soja em grão (mil tons.).....	16
Tabela 2: Catalisadores sólidos utilizados na reação de transesterificação.....	22
Tabela 3: Relação de reagentes utilizados.....	26
Tabela 4: Relação dos catalisadores utilizados e suas principais características	26
Tabela 5: Parâmetros utilizados nos ensaios da reação de transesterificação de metanol e óleo de soja	28
Tabela 6: Rendimento em biodiesel dos catalisadores sólidos calcinados e não calcinados	32
Tabela 7: Rendimento em biodiesel variando a razão metanol/óleo na reação de transesterificação	34
Tabela 8: Rendimento em biodiesel variando a proporção mássica de catalisador na reação de transesterificação	36
Tabela 9: Rendimento em biodiesel variando o tempo de reação na transesterificação	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa de Agropecuária
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
MIR	Infravermelho Médio
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PROCAT	Laboratório de Processos Catalíticos
TAG	Triacilglicerídeos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UATR	Universal Reflexão Total Atenuada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ...	11
2.1	BIODIESEL.....	11
2.2	ÓLEOS VEGETAIS	13
2.2.1	Óleo de soja	14
2.3	ALCOÓIS	17
2.3.1	Etanol.....	17
2.3.2	Metanol	17
2.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	18
2.4.1	Catálise homogênea.....	20
2.4.2	Catálise heterogênea.....	21
2.5	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	REAGENTES.....	26
3.2	CATALISADORES	26
3.3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	27
3.4	ANÁLISE DO TEOR DE ÉSTER METÁLICO EM BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	ANÁLISE DOS CATALISADORES.....	31
4.2	ANÁLISE DA PROPORÇÃO METANOL/ÓLEO DE SOJA	33
4.3	ANÁLISE DA PROPORÇÃO MÁSSICA DE CATALISADOR.....	35
4.4	ANÁLISE DO TEMPO DE REAÇÃO	37
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	39
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, o crescimento da população mundial e o processo de industrialização contribuíram para o aumento da demanda energética. Grande parte da energia obtida atualmente provém dos combustíveis fósseis, que são fontes de energia não renováveis e provenientes em grande parte do petróleo, do gás natural e do carvão. Entretanto, estima-se que, em 2025, será atingido o limite máximo de exploração de petróleo e, posteriormente, espera-se uma redução significativa (CHENG, 2009). Além de apresentar uma reserva limitada, o uso de combustíveis fósseis também impacta negativamente no meio ambiente, sendo responsável pela emissão de gases de efeito estufa na atmosfera e, conseqüentemente, contribuindo para o aquecimento global.

Nesse contexto, a produção de combustíveis derivados da biomassa vem ganhando destaque nos últimos anos, visto que provém de fontes renováveis, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e segurança energética. Dentre esses combustíveis, evidencia-se a produção de biodiesel, um combustível biodegradável, não tóxico e com menor emissão de gases poluentes (PARAWIRA, 2009).

O biodiesel é um combustível limpo e renovável, podendo ser utilizado em qualquer motor de ignição por compressão sem a necessidade de modificação. Sendo assim, é forte candidato à substituição do diesel e dos demais derivados de combustíveis fósseis (DENNIS et. al, 2009). No Brasil, a Lei nº 11.097, de janeiro de 2005, consolidou a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado. Além das vantagens ambientais, o aumento da produção desse combustível no país reduz importações e favorece a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017).

Quimicamente, o biodiesel é definido como um combustível constituído de ésteres mono – alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal. O principal método utilizado para a produção de biodiesel é através da reação de transesterificação. As moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou na gordura animal reagem com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador (BORGES; DÍAZ, 2012). Essa reação ocorre predominantemente em fase homogênea, devido ao menor tempo requerido para a conversão de óleo, na presença de catalisadores básicos como

hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Entretanto, esse método apresenta uma série de desvantagens: elevados custos de produção, pois envolve processos de lavagem e purificação para manter a qualidade do biodiesel, dificuldade na separação do produto final e corrosão de equipamentos (ROSSET, 2017).

Tendo em vista esses inconvenientes do processo homogêneo, evidenciou-se a produção via catálise heterogênea. Esse método de produção de biodiesel requer um número menor de operações unitárias, com apenas uma simples separação do produto final, resultando em menor custo e maior garantia de pureza e qualidade do combustível, pois separa mais facilmente o biodiesel formado da glicerina. A efetividade da reação depende da atividade do catalisador sólido utilizado, podendo esse ter caráter ácido, básico ou bifuncional. Em geral, catalisadores sólidos básicos requerem menor tempo de reação e menores temperaturas do que os ácidos (BORGES; DÍAZ, 2012). Diferentes tipos de álcoois podem ser utilizados nessa reação, como metanol, etanol, propanol e butanol, no entanto, o metanol destaca-se devido a sua maior reatividade, baixo custo e ampla disponibilidade industrial.

Os principais óleos utilizados para a fabricação do biodiesel são o de soja, coco, canola, palma entre outros. Dentre esses, se destaca o óleo de soja, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja com uma produtividade média de 3.362 kg por hectare (EMBRAPA, 2018). Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a soja é responsável por mais de 82% da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2015).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência dos parâmetros da reação de transesterificação de metanol e óleo de soja, visando otimizar a produção de biodiesel. Será avaliada a reatividade de dois catalisadores comerciais à base de óxido de cálcio e magnésio, bem como a influência do tratamento térmico antes da utilização dos mesmos. Será estudada a influência da razão de metanol/óleo de soja, a proporção em massa de catalisador e o tempo de reação no rendimento do produto final.

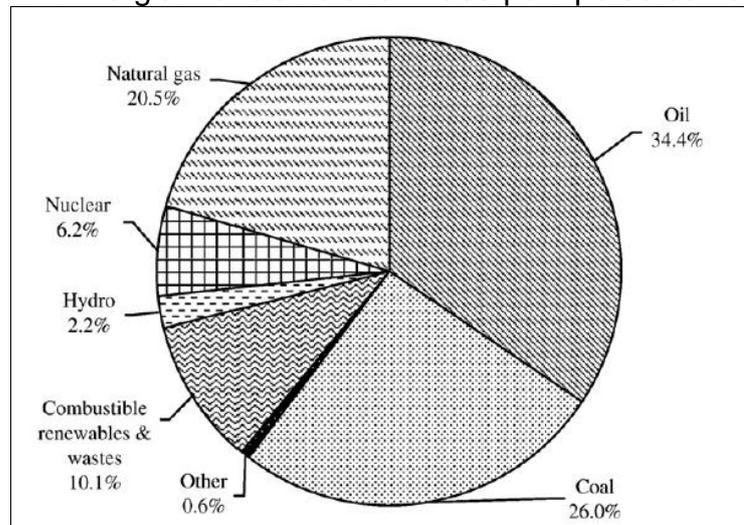
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, será abordada uma breve revisão bibliográfica dos principais tópicos referentes à reação de transesterificação de metanol e óleo de soja para a produção de biodiesel através da catálise heterogênea.

2.1 BIODIESEL

Nos últimos anos, o elevado crescimento populacional e econômico impactou nas reservas de combustíveis fósseis. Dentre eles, os mais utilizados ainda hoje são o carvão, o gás natural e, principalmente, o petróleo. Juntos, eles representam aproximadamente 80% da energia mundial total utilizada, como nos mostra a Figura 1:

Figura 1: Energia mundial total utilizada por tipo de combustível



Fonte: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000388>>

Há uma previsão do Fórum Mundial de Energia de que o petróleo poderá ser esgotado em até 10 décadas se novos poços não forem encontrados (LAM et. Al, 2010). Além de não ser renovável, esse combustível não é ecologicamente favorável, uma vez que emite poluentes atmosféricos, como o enxofre e, na sua queima, libera gases de efeito estufa, agravando o aquecimento global (HELWANI et. al, 2009).

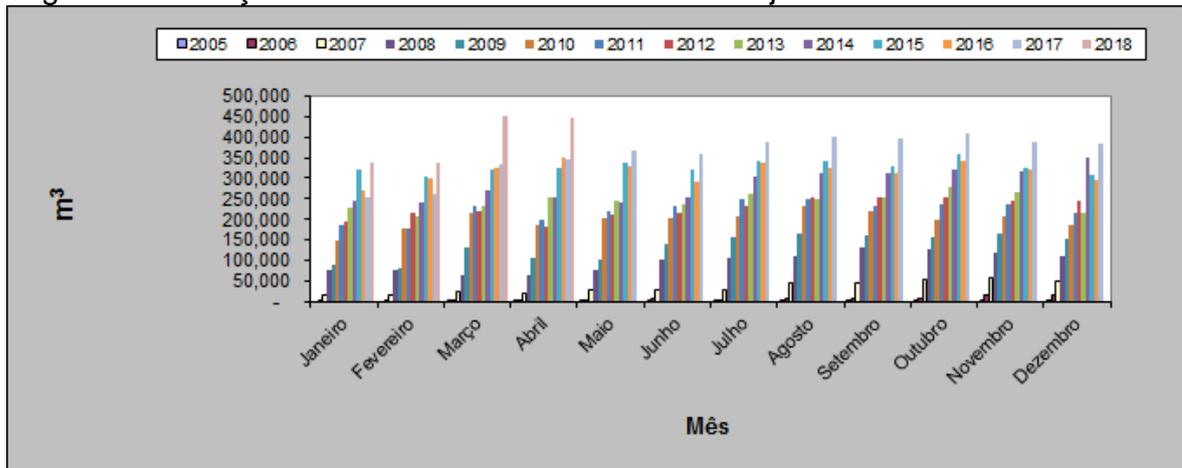
Tendo em vista este cenário, verifica-se a importância do aumento da produção dos biocombustíveis, que possivelmente serão a alternativa energética do

futuro, apresentando maior potencial em relação às demais fontes de energia renováveis em motores a combustão (KEY WORLD ENERGY STATISTICS, 2017). Eles são provenientes de biomassa renovável, podendo substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 18% dos combustíveis produzidos no Brasil e 45% da energia utilizada são renováveis. Um dos principais biocombustíveis líquidos utilizados é o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Ele é biodegradável, sendo ambientalmente favorável, sua queima pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono, 47% menos de material particulado e 67% menos de hidrocarbonetos (ANP, 2016).

O biodiesel pode substituir o diesel nos motores sem a necessidade de ajustes ou adaptações, podendo ser utilizado puro (B100) ou em qualquer percentual de mistura. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estipulou, no ano de 2005, um percentual obrigatório de biodiesel presente no diesel fóssil de 2% (B2) e, desde então, essa porcentagem vem sendo reajustada ano a ano. Em março de 2018, foi aprovada a mistura obrigatória de 10% (B10) ao óleo diesel vendido ao consumidor final. Essa medida tem por objetivo reduzir as emissões de gás carbônico, incentivar os produtores de biocombustíveis, aumentado a sua participação na matriz energética brasileira, e propiciar o crescimento da agricultura no país, setor responsável por fornecer a matéria-prima para esse combustível (ANP, 2016).

No ano de 2017, foram produzidos 4 milhões de metros cúbicos de biodiesel, um aumento significativo quando comparado com a produção anual de apenas 736 metros cúbicos em 2005 (ANP, 2018). Na Figura 2, tem-se um comparativo da produção de biodiesel em metros cúbicos produzidos por mês no Brasil, de janeiro de 2005 a maio de 2018:

Figura 2: Produção mensal de biodiesel no Brasil de jan. de 2005 a maio de 2018



O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que é obtida a partir de um processo químico denominado transesterificação. Os triglicerídeos presentes nos óleos e na gordura animal reagem com um álcool primário (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, formando dois produtos principais: éster e glicerina (LAM et al., 2010). Posteriormente, o éster formado passa por processos de purificação antes de ser comercializado como biodiesel, sendo destinado majoritariamente à aplicação em motores de ignição por compressão (ANP, 2018). Além de ser um combustível renovável, o biodiesel possui maior índice de cetano (que mede a qualidade de combustão, relacionado à velocidade de ignição), menor teor de enxofre e maior ponto de fulgor (temperatura na qual o combustível se torna inflamável), tornando os riscos de manuseio, transporte e armazenamento menores em relação ao diesel comum (DEMIRBAS, 2009b).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

O uso de biomassa como matéria-prima na fabricação de combustíveis vem chamando a atenção nos últimos anos por se tratar de uma fonte de energia renovável e sustentável. No Brasil, dentre as principais fontes de biomassa utilizadas, destacam-se os óleos vegetais, devido a sua grande diversidade de cultura de oleaginosas juntamente com uma localização geográfica favorável para produção (MOREIRA, 2016).

Para a produção de biodiesel, os principais óleos vegetais utilizados são aqueles derivados da soja, do algodão, da mamona, do girassol, da palma, da canola, da linhaça, entre outros (RAMOS et al., 2003). Dentre eles, sobressai-se a soja, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo. Nos últimos 20 anos, a produção anual dessa oleaginosa teve um crescimento em média de 13,4%. A produção saltou de 26 milhões de toneladas para 96 milhões de toneladas, entre as safras de 1996/1997 e de 2015/2016. A área cultivada cresceu um milhão de hectares por ano, o que propiciou um aumento de produtividade de 34 kg por hectare por ano (EMBRAPA, 2017).

2.2.1 Óleo de soja

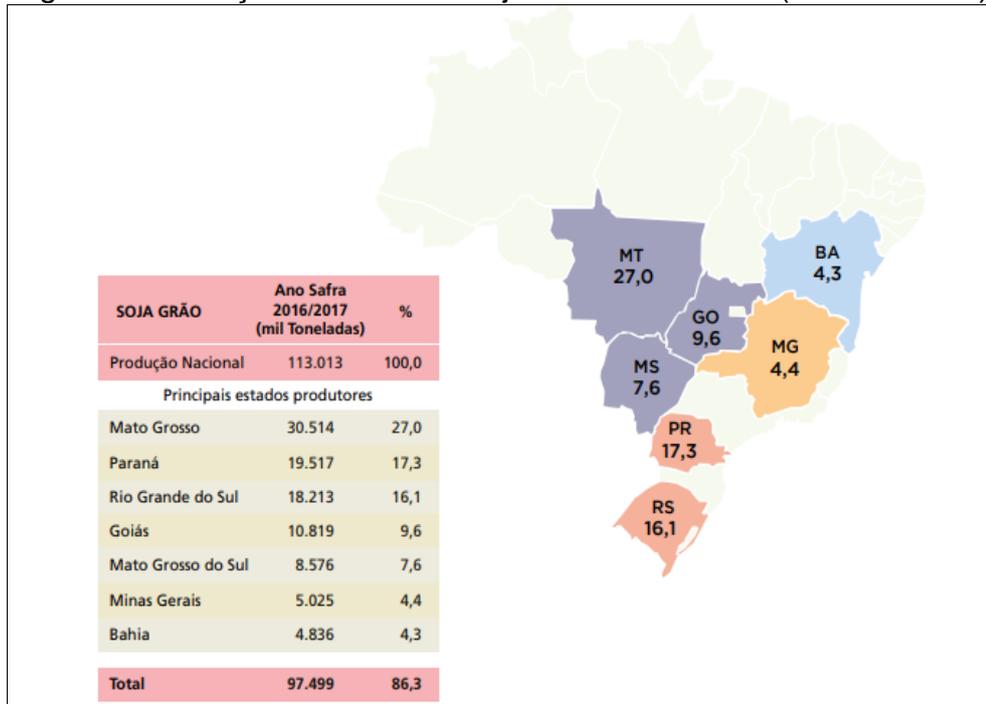
O cultivo de soja no Brasil iniciou há mais de quatro décadas e está presente em 15 estados brasileiros. Sua expansão em grande escala iniciou nos anos 70, com a ampliação da indústria de óleo e com o aumento da demanda internacional pelo grão. No ano de 1980, a soja já era a principal cultura do agronegócio brasileiro e sua produtividade era incentivada com investimentos em tecnologia e capacitação dos agricultores (EMBRAPA, 2017).

A partir da década de 90, começaram a surgir instituições e agências como a Embrapa Soja, que tinha como finalidade desenvolver pesquisas que possibilitassem o plantio da soja em regiões mais remotas e menos favorecidas geograficamente. O processo de evolução da sojicultura consolidou a agricultura comercial brasileira, propiciando mecanização das lavouras, desenvolvimento dos transportes, fato esse que incentivou a tecnicidade e produção de outras culturas (BATISTA et al., 2011).

Além de propiciar crescimento econômico, outra consequência positiva do cultivo de soja no Brasil foi o desenvolvimento urbano de municípios agrícolas, principalmente nos estados do Norte, Nordeste e Centro-Oeste do país, incentivando também a agricultura familiar (APROSOJA BRASIL, 2018).

A Figura 3 mostra a produção nacional de soja da safra de 2016/2017 separada por Estado, sendo que Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás concentram 70% da produção de grãos no país (EMBRAPA, 2017):

Figura 3: Produção nacional de soja safra 2016/2017 (mil toneladas)



Fonte: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio-2017-a-2027-versao-preliminar-25-07-17.pdf>>

A elevada produtividade do grão da soja, associada à competitividade no mercado internacional, alavancou o Brasil como um dos principais exportadores mundiais dessa oleaginosa. De acordo com projeções do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), estima-se um aumento de 33,5% na quantidade de grão de soja exportada até a safra de 2026/2027, chegando a um total de 84 milhões de toneladas, de acordo com os dados do MAPA (2017), apresentados na Tabela 1 sobre a safra de 2016/2017 até 2026/2027:

Tabela 1: Projeção de produção, consumo e exportação de soja em grão (mil t.)

Ano	Produção		Consumo		Exportação	
	Projeção	Lsup.	Projeção	Lsup.	Projeção	Lsup.
2016/17	113.013	-	47.281	-	63.000	-
2017/18	110.669	121.501	48.571	53.016	60.837	67.493
2018/19	116.707	129.913	48.802	55.089	65.578	72.996
2019/20	119.532	135.643	49.922	56.772	66.809	75.751
2020/21	123.713	142.068	51.452	58.823	69.825	79.669
2021/22	127.375	147.847	52.638	60.751	71.933	82.784
2022/23	131.257	153.619	53.665	62.457	74.503	86.188
2023/24	135.054	159.176	54.825	64.157	76.838	89.343
2024/25	138.888	164.645	56.047	65.890	79.293	92.546
2025/26	142.708	170.006	57.217	67.577	81.686	95.659
2026/27	146.533	175.288	58.363	69.215	84.111	98.762

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017

O grão de soja contém aproximadamente 20% de óleo em sua composição. O óleo de soja é composto por triglicerídeos, um tri-éster proveniente da combinação de glicerol esterificado a três moléculas de ácidos graxos. Ele ainda contém pequenas quantidades de componentes não-triglicerídeos, como fosfolípidios, esteróis, tocoferóis, clorofilas, carotenoides e ácidos graxos livres (D'ARCE, 2006).

A obtenção do óleo de soja comercial ocorre por meio de duas etapas: prensagem mecânica e extração com solvente orgânico. Primeiramente, o grão de soja é prensado em um processo contínuo para a remoção parcial do óleo (D'ARCE, 2006). Em seguida, é feita a sua extração utilizando um solvente químico orgânico, geralmente hexano, que dissolve o óleo com facilidade sem atingir outros componentes dos grãos, que possui composição homogênea e baixo calor latente de ebulição. A solução formada de óleo e solvente é denominada miscela, a eficiência da extração depende do equilíbrio óleo-miscela-solvente (MANDARINO; ROESSING, 2001). Para que o processo seja mais efetivo, os grãos passam por algumas etapas prévias como trituração e laminação, a fim de aumentar a área de contato com o solvente, seguido de aquecimento para aumentar a fluidez do óleo para facilitar a sua dissolução. Posteriormente, processos de refino do óleo bruto extraído podem ser executados para melhorar a aparência, odor e sabor de acordo com a finalidade (D'ARCE, 2006).

2.3 ALCOÓIS

Os alcoóis primários, que possuem o grupo hidroxila na extremidade de sua cadeia são os mais utilizados para a produção de biodiesel. Parâmetros da reação de transesterificação, como tempo de reação, rendimento e conversão dependem do tipo de álcool aplicado (SOUZA et al., 2006). No Brasil, os álcoois mais utilizados na produção do biodiesel são o metanol e o etanol.

2.3.1 Etanol

O etanol apresenta vantagens como baixa toxicidade e ampla disponibilidade, uma vez que sua produção é feita a partir de fontes renováveis como a cana-de-açúcar, produto abundante no país. Entretanto, possui menor reatividade, apresenta dificuldade técnicas na separação biodiesel/glicerina, o que requer um custo de processo muito maior para torná-lo eficiente, não sendo economicamente favorável o seu uso (SOUZA et al., 2006). Devido a esses fatores, o metanol é o álcool mais utilizado na produção do biodiesel, por seu baixo custo, maior reatividade e melhor eficiência na separação da glicerina dos ésteres metílicos (SHARMA et al., 2010).

2.3.2 Metanol

O metanol domina como o álcool mais utilizado na produção de biodiesel. Ele potencializa a produção devido ao menor tempo de reação requerido, facilidade no processo de separação da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão de triglicerídeos em ésteres. Ele também é economicamente favorável, apresenta menor preço no mercado e é utilizado em menor quantidade na fabricação de biodiesel (SOUZA et al., 2006). O metanol é um líquido aquoso, sem coloração, miscível em água, podendo emitir vapores tóxicos e inflamáveis na sua queima (ABIQUIM, 2018).

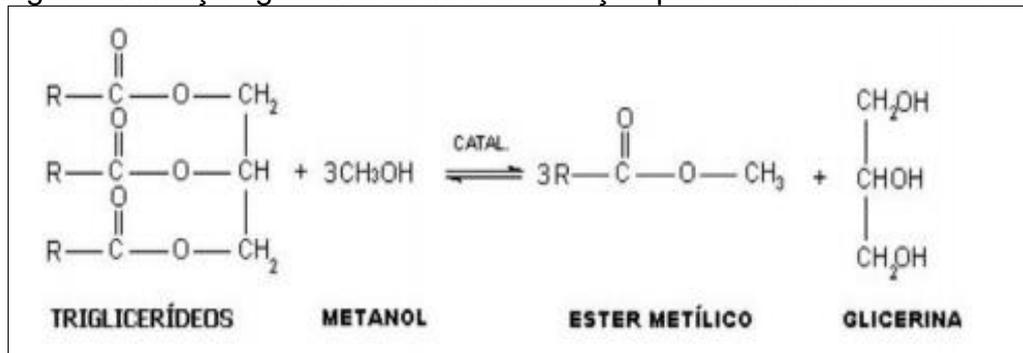
Antigamente, a maior parte do metanol era fabricada a partir do processo de destilação da madeira. Nos dias de hoje, a maioria dos fabricantes comerciais utilizam o gás natural como matéria-prima. Também é possível a sua produção a partir da biomassa, obtida através de resíduos de madeira seguida por um processo de gaseificação, que converte combustíveis sólidos em gases. Contudo, devido à falta de tecnologia aplicável para escala comercial, esse processo ainda é pouco utilizado no Brasil (ABIQUIM, 2018).

Devido à baixa competitividade no mercado nacional e baixo preço no mercado internacional, atualmente, 100% do metanol utilizado no país provém de importações (ABIQUIM, 2018).

2.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Existem diferentes métodos para a produção do biodiesel, tais como microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. Dentre eles, a principal rota utilizada para esse processo é através da reação de transesterificação, uma reação reversível que pode ser representada simplificada de acordo com a Figura 4:

Figura 4: Reação global de transesterificação para a síntese de biodiesel

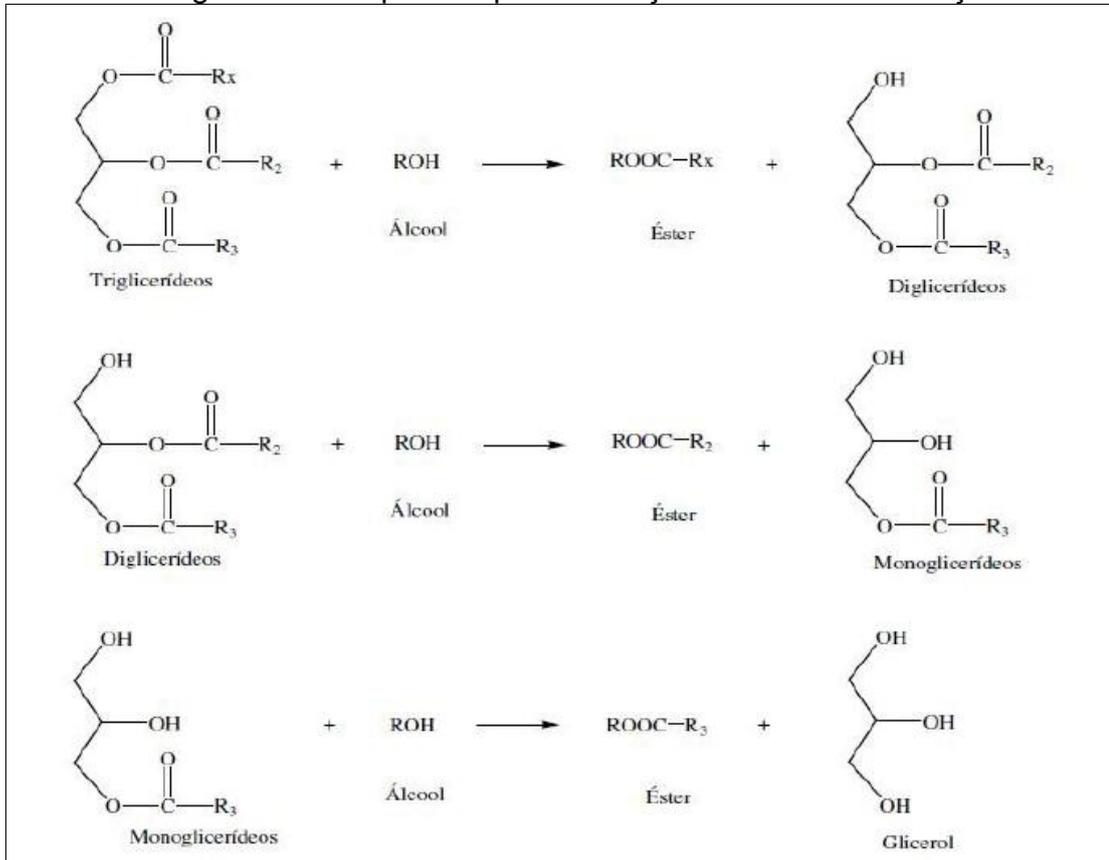


Fonte: Marques et al., 2011

Alcoóis de cadeias curtas, na presença de um catalisador, reagem com triacilglicerídeos (TAG), provenientes de óleos vegetais e de gordura animal, originando alquil ésteres derivados de ácidos graxos como produto principal e glicerina como subproduto (BORGES; DIAZ, 2012). O processo de transesterificação ocorre em uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas: os triglicerídeos são reduzidos a diglicerídeos e, em seguida, são reduzidos a

monoglicérides. Por fim, eles são reduzidos novamente formando ésteres de ácidos graxos. A reação separada nas três etapas principais está representada na Figura 5 (MARQUES et al., 2011):

Figura 5: Principais etapas da reação de transesterificação



Fonte: Knothe et al., 2006

Apesar de ser uma reação 3:1, ou seja, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicérido, geralmente, visando facilitar a separação dos ésteres formados do glicerol, é utilizado um excesso de álcool para deslocar a reação no sentido dos produtos. Ao final da reação, o produto obtido é uma massa líquida contendo duas fases. Na fase superior, menos densa, encontram-se os ésteres constituintes do biodiesel; e a parte inferior, mais densa, é composta por glicerol puro e demais impurezas do processo. As fases podem ser separadas através de processos simples de decantação e centrifugação (MARQUES et al., 2011). Além da razão molar álcool/óleo, outros fatores, como tipo de catalisador, tipo de álcool utilizado, pureza dos reagentes, temperatura e quantidade de ácidos graxos livres também são fatores que impactam no rendimento da reação de transesterificação (DE CASTRO, 2009).

A fim de aumentar a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação, recomenda-se o uso de um catalisador. Existem dois tipos principais de catalisadores, homogêneos e heterogêneos, que ainda podem ser separados como ácidos e básicos.

2.4.1 Catálise homogênea

Na transesterificação por catálise homogênea básica, geralmente são utilizados catalisadores hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de sódio ou potássio. Entretanto, o desempenho dos catalisadores alcalinos depende de qualidade dos óleos vegetais utilizados na reação. Quando o óleo vegetal possui baixa qualidade e contém uma quantidade significativa de ácidos graxos livres e água, eles podem ser convertidos em sabão ao invés de ésteres (HELWANI et al., 2009). A água impulsiona a hidrólise do biodiesel, gerando os ácidos graxos que reagem com o catalisador alcalino formando sabões. Os sabões formados dificultam o processo de purificação do biodiesel, inibindo a separação dos ésteres e da glicerina, diminuindo o rendimento da reação (HELWANI et al., 2009).

A reação na presença de um catalisador básico geralmente ocorre à pressão atmosférica, com temperaturas entre 60-70°C e excesso de álcool. Alcoxidos de metais alcalinos são os catalisadores mais ativos e fornecem rendimentos muito elevados em um curto período de reação mesmo aplicados em baixas concentrações molares. Hidróxidos de metais alcalinos são mais baratos, porém menos reativos, entretanto podem produzir o mesmo rendimento de reação dos alcóxidos, aumentando-se a sua concentração molar (HELWANI et al., 2009). Os catalisadores alcalinos, além de apresentarem elevadas conversões, também são menos corrosivos que os catalisadores ácidos (DE CASTRO, 2009).

Devido à restrição dos catalisadores básicos em relação à qualidade dos óleos vegetais e quantidade de ácidos graxos livres presente, os catalisadores ácidos líquidos são uma alternativa. Os mais utilizados e que apresentam maior atividade são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido sulfônico, além do cloreto de alumínio, do cloreto de estanho e do sulfato de ferro. Dentre esses, o ácido sulfúrico é o que apresenta atividade catalítica superior aos demais. Devido ao seu elevado grau de ionização, possibilita doar mais espécies H^+ durante a reação para

protonar a parte carboxílica do ácido graxo (AVHAD; MARCHETTI, 2015). Os catalisadores homogêneos apresentam elevada reatividade e custo relativamente baixo, e já são muito utilizados no processo de fabricação do biodiesel. Entretanto, o pós-tratamento necessário para a remoção do catalisador residual da mistura reacional formada encarece o custo do processo, além de gerar mais resíduo para a purificação.

2.4.2 Catálise heterogênea

Devido a essas desvantagens da catálise homogênea, o estudo sobre o uso de catalisadores heterogêneos intensificou-se nos últimos anos. A catálise heterogênea é mais econômica e ecológica, visto que o produto pode ser separado mais facilmente, requer menos etapas de purificação, e o catalisador pode ser reutilizado (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A vida útil do catalisador pode ser prolongada devido à estabilidade da estrutura do micro cristal que está presente na estrutura da sua superfície. Além disso, o uso de um catalisador sólido possibilita que o processo ocorra de modo contínuo ou em batelada. Esses catalisadores podem apresentar propriedades básicas e ácidas (YAN et al., 2010).

Os catalisadores heterogêneos básicos mais utilizados em estudos são os óxidos metálicos, os metais alcalinos e os alcalinos terrosos suportados por óxidos, hidrotalcitas, resinas aniônicas, entre outros (AVHAD; MARCHETTI, 2015). Os óxidos metálicos são o grupo de catalisadores mais utilizados. Dentre eles, destaca-se o óxido de cálcio (CaO), que possui vantagens como elevada reatividade, vida útil longa e trabalha bem sob condições reacionais moderadas. Na maioria dos estudos envolvendo esse óxido, utilizou-se o CaO puro ou proveniente da decomposição térmica de sais de cálcio, como carbonatos, acetatos, oxalatos e nitratos de cálcio. Bons rendimentos podem ser obtidos mesmo utilizando o óxido de cálcio em temperaturas mais baixas, entre 50°C e 80°C. Entretanto, há um inconveniente do seu uso, já que requer uma ativação térmica prévia a fim de remover CO₂ adsorvido e umidade (BORGES; DÍAZ, 2012).

Tabela 2: Catalisadores sólidos utilizados na reação de transesterificação

Catalisador	Óleo	Condições ótimas de reação	Rendimento	Referências
CaO	palma	T= 65°C, tempo = 2h Razão metanol/óleo 12:1 Catalisador 1,5 wt%	98%	Cho et al., 2010
CaO	girassol	T= 80°C, tempo = 5.5h Razão metanol/óleo 6:1 Catalisador 1 wt%	91%	Yoosuk et al., 2010
CaCO ₃	palma	T= 60°C, tempo = 1h Razão metanol/óleo 15:1 Catalisador 7 wt%	93,9%	Yoosuk et al., 2010
Li/MgO	soja	T= 60°C, tempo = 2h Razão metanol/óleo 12:1 Catalisador 9 wt%	93%	Wen et al., 2010
Dolomita [CaMg(CO ₃) ₂]	palmiste	T= 60°C, tempo = 3h Razão metanol/óleo 30:1 Catalisador 6 wt%	98%	Tanachai et al., 2010
Dolomita [CaMg(CO ₃) ₂]	canola	T= 67,5°C, tempo =3h Razão metanol/óleo 6:1 Catalisador 3 wt%	91,78%	Ilgen, 2011
MgAl	soja	T= 65°C, tempo =4h Razão metanol/óleo 12:1 Catalisador 9 wt%	91,78%	Gomes et al., 2011
MgAl	residual	T= 80°C, tempo =4h Razão metanol/óleo 6:1 Catalisador 1,5 wt%	92,50%	MA et al., 2016

Fonte: elaborado pela autora

A Tabela 2 mostra que o CaO puro pode atingir rendimentos acima de 90% mesmo sendo utilizado em pouca quantidade (CHO et al., 2010; YOOSUK et al., 2010). Outros estudos realizados com catalisadores de óxidos (MgO e CaO) suportados por metais alcalinos, previamente ativados termicamente ou calcinados a 800°C, mostraram rendimentos de biodiesel superiores a 90%, após duas horas de reação a 60°C (BORGES; DÍAZ, 2012).

A Tabela 2 ainda mostra alguns dos trabalhos encontrados na literatura que utilizaram catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, e também apresenta os reagentes utilizados, as condições ótimas de reação e o rendimento final obtido para cada catalisador.

Outros autores também realizaram estudos sobre a reação de transesterificação para produção de biodiesel utilizando metanol e óleo de palma, com a dolomita como catalisador. A dolomita consiste em uma mistura de

carbonatos de cálcio e magnésio. Após passar pelo processo de calcinação a 800°C, resulta em uma mistura de óxido de cálcio e magnésio que apresenta uma boa atividade para a reação de formação de ésteres metílicos a temperatura de 60°C (BORGES; DÍAZ, 2012).

As hidrotalcitas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs), apresentam estrutura semelhante ao mineral brucita, formadas por dois cátions metálicos, bivalentes e trivalentes (M^{2+} e M^{3+}), coordenados octaedricamente. Esses compostos possuem elevada área superficial e volume de poros, características que favorecem a reação de formação de biodiesel quando eles são utilizados como catalisadores (BORGES; DÍAZ, 2012). Hidrotalcitas MgAl apresentam maior atividade catalítica quando sintetizadas em laboratório pelo método de coprecipitação do que as encontradas comercialmente. Estudos realizados na reação de transesterificação utilizando metanol e óleo de soja, com MgAl como catalisador, apresentou um rendimento de 91,78% de biodiesel, após 4 horas de reação a 65°C (GOMES et al., 2011). O MgAl também foi utilizado como catalisador na reação do metanol com óleo de cozinha residual e mostrou-se eficaz na produção de biodiesel uma vez que se obteve um rendimento de 92,50%, com um teor de catalisador de 1,5%, a 80°C durante 4 horas (MA et al., 2016).

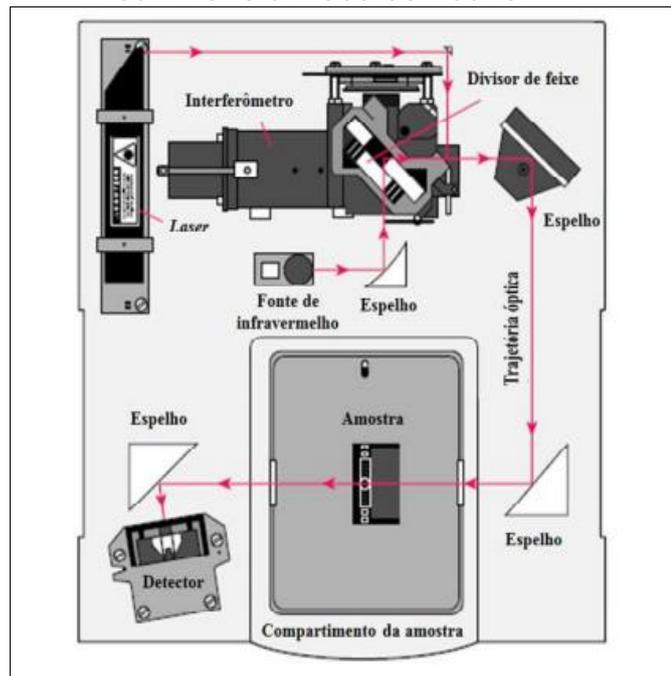
Além dos trabalhos citados na Tabela 2, outros materiais como silicato de sódio, hidrotalcitas CaAl e misturas de óxidos foram testados como catalisadores heterogêneos (BORGES; DÍAZ, 2012). De fato, muitas reações envolvendo a catálise heterogênea necessitam de temperaturas mais elevadas para ocorrer e de um tempo de reação maior do que a homogênea. Entretanto, os catalisadores heterogêneos destacam-se na produção de biodiesel, visto que, além de apresentarem excelentes rendimentos, são uma alternativa para os problemas gerados no uso dos catalisadores homogêneos. Eles possibilitam que a reação de transesterificação ocorra apenas em uma única etapa, não necessitando de etapas de lavagem do produto, facilitam a separação do catalisador da mistura de ésteres formada, formando um produto mais puro, e evitam problemas de corrosão nos equipamentos (BORGES; DÍAZ, 2012).

2.5 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Devido a problemas de lentidão na leitura das amostras e à dificuldade de medir todas as frequências de infravermelho simultaneamente, a partir da década de 70, os princípios dispersivos dos principais equipamentos de infravermelho começaram a serem substituídos pelos baseados nos princípios interferométricos (ALISKE, 2010). A interferometria é o princípio utilizado na Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que utiliza um método de medição baseado no fenômeno de interferência de ondas (ALISKE, 2010).

Nas análises utilizando o FTIR, todos os comprimentos de onda são medidos simultaneamente, reduzindo o tempo total de cada amostra, além de fornecer elevado rendimento óptico quando comparado aos instrumentos dispersivos (ROCHA, 2016). Esse modelo de espectrômetro está exemplificado na Figura 6 e consiste de uma fonte, um interferômetro, um compartimento de amostra, um detector e um computador. Esses equipamentos operam em faixas de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , utilizando um padrão de varredura rápida e autoalinhamento. Utilizando-se o FTIR, é possível obter espectros de gases, líquidos e sólidos, que podem estar especificados em porcentagem de absorbância ou transmitância (ALISKE, 2010).

Figura 6: *Layout* de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier



Fonte: Aliske, 2010

Existem analisadores de biodiesel comerciais que são baseados na técnica de FTIR. Esses aparelhos permitem que se meça o teor de biodiesel em uma determinada mistura utilizando programas e modelos matemáticos associados à espectrometria no infravermelho médio com transformada de Fourier. Essa é uma técnica simples e rápida para se determinar a qualidade e os percentuais de mistura do biodiesel (ALISKE, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão apresentados os materiais e métodos empregados, bem como os equipamentos utilizados na síntese do biodiesel e os parâmetros que foram avaliados para aprimorar essa reação.

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados nos experimentos de síntese do biodiesel através da reação de transesterificação estão listados na Tabela 3:

Tabela 3: Relação de reagentes utilizados

Reagente	Pureza (%)	Densidade (g/ml)	Massa molar (g/mol)	Marca/Fornecedor
Álcool metílico P.A.	99,9	0,791-0,793	32,04	Merck
Óleo de soja	-	0,916	870	Camera

Fonte: elaborado pela autora

3.2 CATALISADORES

Nos experimentos, foram utilizados dois catalisadores comerciais de carbonato de cálcio e magnésio natural da empresa Itaplana Minérios, listados na Tabela 4:

Tabela 4: Relação dos catalisadores utilizados e suas principais características

Catalisador	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	pH (em solução aquosa)	Densidade aparente (g/ml)	Umidade (%)	D50 tamanho médio (micra)
Mocalcium C 325	CaCO_3	100,08	9,0 – 12,0	1,40 – 1,60	< 0,3	18,0 – 24,0
Mocalcium D 325	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	184,32	9,0 – 12,0	1,40 – 1,60	< 0,3	18,0 – 24,0

Fonte: elaborado pela autora com dados retirados de <itaplana.com.br>

Esses catalisadores foram utilizados nas análises de duas formas: primeiro foram testados com suas estruturas originais, sem nenhum tratamento prévio e, após, com tratamento térmico em mufla Quimis Q318M. O processo de calcinação

na mufla foi realizado com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 800°C, permanecendo nessas condições durante duas horas. Em seguida, os catalisadores eram resfriados até a temperatura de 50°C e armazenados em dessecador contendo sílica gel como agente desumidificante.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os principais parâmetros que impactam o rendimento do biodiesel no processo de transesterificação foram avaliados através de ensaios experimentais da reação, utilizando metanol, óleo de soja e carbonato de cálcio e magnésio natural (C325 e D325) como catalisador. Os experimentos foram realizados em um aparelho de bancada, contendo um balão de vidro com fundo redondo de duas entradas com capacidade de 30 ml, um agitador mecânico Fisatom 752A e um condensador de bolas para refluxo.

Os ensaios foram realizados em modo batelada. Primeiramente, o catalisador e o metanol foram inseridos no balão de vidro e colocados sob agitação magnética durante 30 minutos para a pré-ativação do catalisador. Em seguida, foi adicionado o óleo de soja ao balão, que foi conectado com o condensador de bolas para refluxo. Na outra entrada do balão, foi inserido um termômetro de mercúrio para o controle da temperatura de reação. O balão de vidro foi colocado dentro de um béquer contendo água e, posteriormente, posicionado sobre o agitador mecânico com aquecimento e agitação magnética.

Os parâmetros utilizados em cada ensaio foram variados a fim de determinar a influência de cada um deles e definir a condição ótima de operação para a produção de biodiesel. A Tabela 5 apresenta as condições de temperatura, massa de óleo, proporção de catalisador utilizada em relação à massa de óleo, tempo de reação e proporção molar metanol/óleo utilizadas em cada ensaio:

Tabela 5: Parâmetros utilizados nos ensaios da reação de transesterificação de metanol e óleo de soja

Ensaio	Catalisador	Proporção Metanol/ óleo de soja	Massa de óleo (g)	Volume de metanol (mL)	Quant. de catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
A1	C325	9:1	9,200	3,84	3 wt%	65	2
A2	D325	9:1	9,200	3,84	3 wt%	65	2
A3	C325 calcinado	9:1	10,001	4,2	3 wt%	65	2
A4	D325 calcinado	9:1	10,002	4,2	3 wt%	65	2
B1	C325 calcinado	3:1	10,001	1,4	3 wt%	65	2
B2	C325 calcinado	6:1	10,003	2,8	3 wt%	65	2
B3	C325 calcinado	9:1	10,001	4,2	3 wt%	65	2
B4	C325 calcinado	12:1	10,005	5,6	3 wt%	65	2
B5	C325 calcinado	15:1	10,002	7	3 wt%	65	2
C1	C325 calcinado	9:1	9,98	4,2	1 wt %	65	2
C2	C325 calcinado	9:1	10,007	4,2	2 wt%	65	2
C3	C325 calcinado	9:1	10,001	4,2	3 wt%	65	2
C4	C325 calcinado	9:1	10,002	4,2	4 wt%	65	2
C5	C325 calcinado	9:1	10,006	4,2	5 wt%	65	2
D1	C325 calcinado	9:1	10,002	4,2	4 wt%	65	1
D2	C325 calcinado	9:1	10,002	4,2	4 wt%	65	2
D3	C325 calcinado	9:1	10,005	4,2	4 wt%	65	4

Fonte: elaborado pela autora (dados experimentais)

Depois de decorrido o tempo de reação, a mistura final foi filtrada a vácuo utilizando um filtro de Buchner e papel filtro de 8 µm. Posteriormente, a mistura líquida já filtrada foi colocada em repouso em um funil de decantação por aproximadamente 30 minutos para a separação das fases. A mistura é formada por duas fases principais: a fase superior, menos densa, composta por biodiesel e metanol; e a parte inferior, composta pela glicerina formada e óleo de soja e metanol que não reagiram.

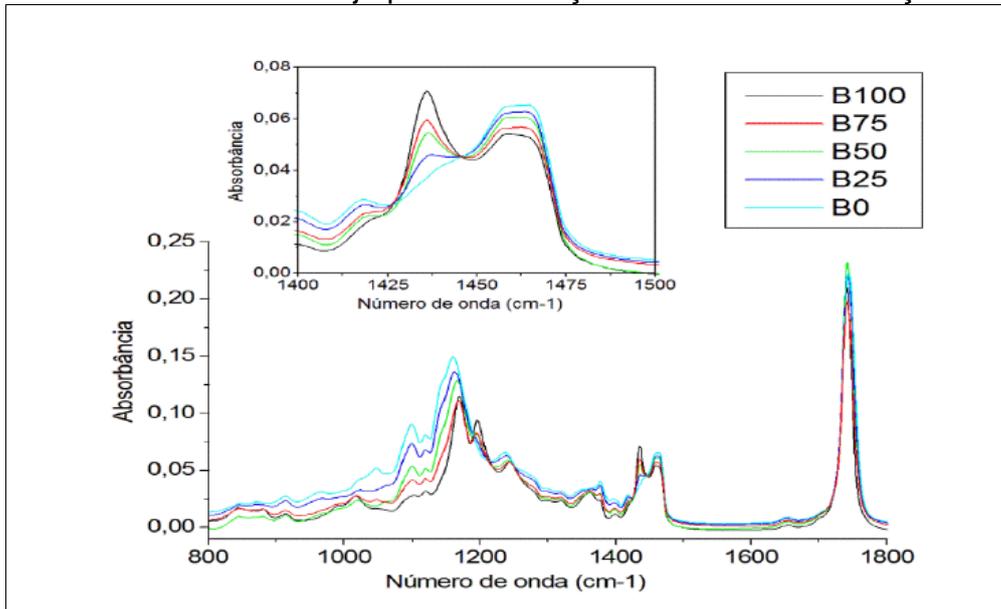
3.4 ANÁLISE DO TEOR DE ÉSTER METÍLICO EM BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As amostras da parte superior da mistura, após serem separadas por decantação, foram armazenadas para análise. A fim de se avaliar o rendimento de cada ensaio realizado, as amostras contendo o biodiesel foram analisadas para se determinar o teor de éster metílico utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da PerkinElmer FTIR/NIR Frontier. Foram gerados espectros de absorção, na região de infravermelho médio (MIR) de 800 a 2000 cm^{-1} , com a técnica de FTIR Universal Reflexão Total Atenuada (UATR). Essa técnica faz uso de um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões, com 32 varreduras, gerando espectros de 4 cm^{-1} de resolução. A região avaliada no espectro engloba as bandas de absorção características do biodiesel.

Analisando-se um espectro infravermelho de biodiesel, as bandas de absorção de 1735 a 1750 cm^{-1} são características de ésteres alifáticos saturados, provenientes das vibrações de deformação axial da ligação do grupo carbonila C=O. Já as bandas de 1000 a 1300 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de deformação axial da ligação C-O. Bandas intermediárias na região de absorção de 1300 a 1500 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular das ligações C-H dos grupos metila e metileno (ALISKE, 2010).

Segundo Rosset (2017), pode-se determinar a conversão de biodiesel em ensaios da reação de transesterificação utilizando-se uma curva de calibração a partir de espectros de infravermelho de misturas do biodiesel e óleo de soja analisados na região de 1420 e 1480 cm^{-1} . A Figura 7 mostra os espectros de infravermelho utilizados por Rosset (2017) para a elaboração da curva de referência, variando o percentual volumétrico de biodiesel de 0 a 100%. A amostra B0 é o óleo de soja puro e a B100 contém apenas o biodiesel.

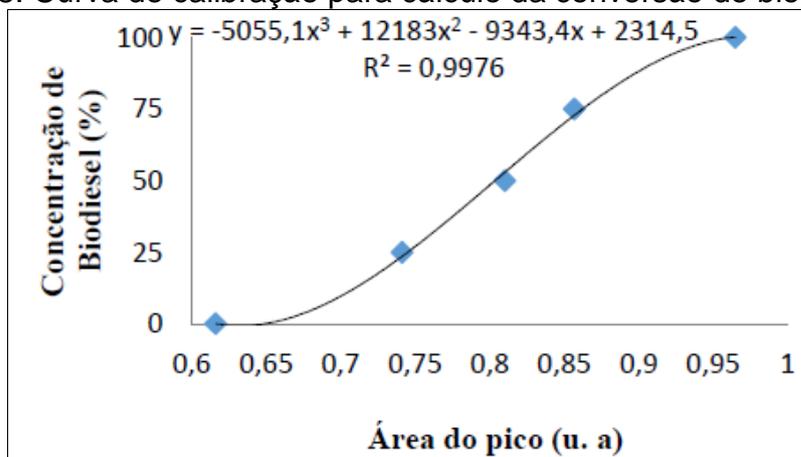
Figura 7: Espectro de infravermelho das misturas de biodiesel e óleo de soja para elaboração da curva de calibração



Fonte: Rosset, 2017

O biodiesel apresenta duas bandas principais nos comprimentos de onda de 1432 e 1461 cm^{-1} , enquanto que o óleo de soja apresenta apenas um pico em 1461 cm^{-1} . A partir dos dados dos espectros da Figura 7, obteve-se uma curva de calibração relacionando a área da banda de 1427 a 1445 cm^{-1} com a concentração de biodiesel (ROSSET, 2017). A Figura 8 mostra a curva utilizada como referência, bem como a equação empregada para os cálculos de conversão do biodiesel dos ensaios A1 a D3:

Figura 8: Curva de calibração para cálculo da conversão de biodiesel



Fonte: Rosset, 2017

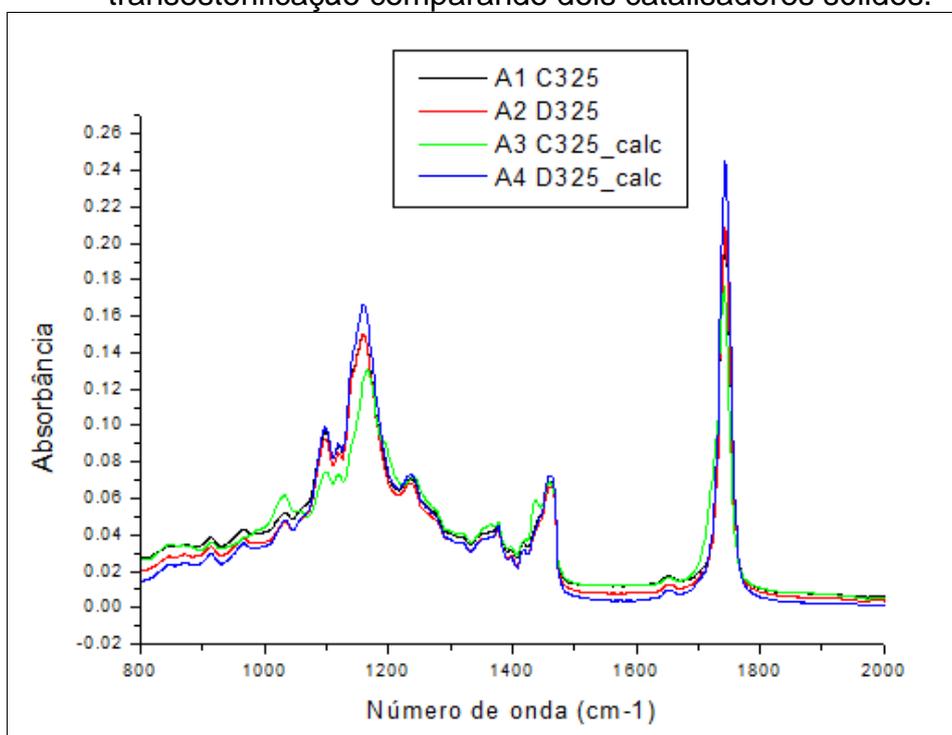
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos a partir dos ensaios experimentais realizados. Será discutido o uso dos dois catalisadores sólidos utilizados e seu efeito no rendimento da reação de transesterificação, bem como a influência dos parâmetros adotados em cada ensaio.

4.1 ANÁLISE DOS CATALISADORES

Os catalisadores sólidos C325 e D325 foram avaliados nos ensaios em duas condições. Inicialmente, os ensaios A1 e A2 foram feitos sem tratamento térmico, e os ensaios A3 e A4, após os catalisadores passarem pelo processo de calcinação. As amostras geradas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e os espectros obtidos na região de 800 a 2000 cm^{-1} estão apresentados na Figura 9, a seguir:

Figura 9: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação comparando dois catalisadores sólidos.

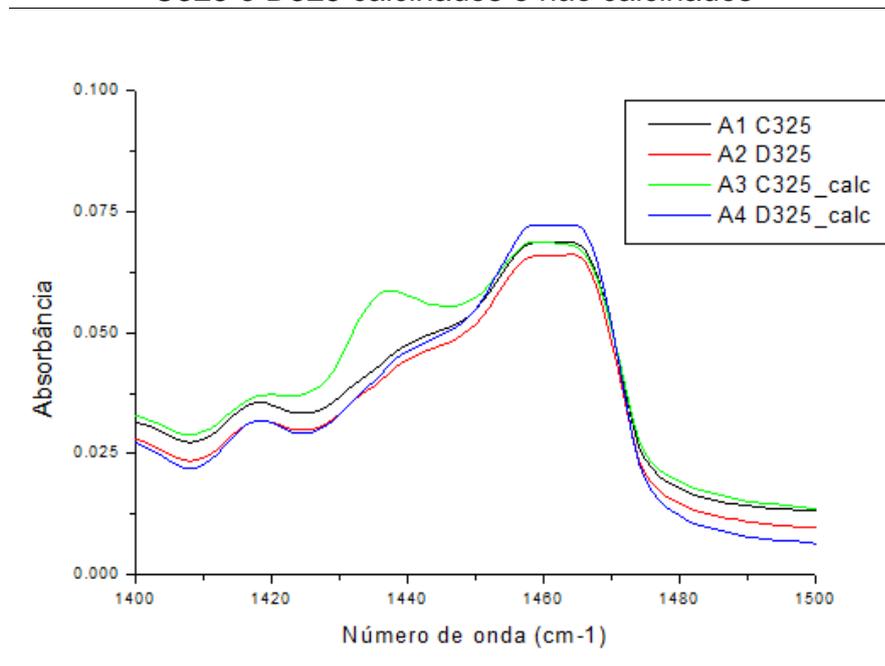


Fonte: elaborado pela autora e com dados experimentais gerados no software Origin

Todas as análises apresentaram bandas de absorção similares, nos comprimentos de onda 1745, 1461 e 1432 cm^{-1} corroborando os estudos de Aliske

(2010). A banda característica do biodiesel está entre os comprimentos de onda 1427 e 1445 cm^{-1} . Na figura 10, pode-se verificar os espectros em menor escala para verificar o comportamento dessa banda nos ensaios A1 a A4.

Figura 10: Espectro de infravermelho comparando os catalisadores C325 e D325 calcinados e não calcinados



Fonte: elaborado pela autora e com dados experimentais gerados no software Origin

Os espectros foram analisados na região de 1400 a 1500 cm^{-1} . Os quatro ensaios apresentaram bandas similares na região de 1461 cm^{-1} . Apenas o A3, C325 calcinado, apresentou banda intensa entre os comprimentos de onda de 1427 a 1445 cm^{-1} , característica do biodiesel. Utilizando a equação da curva de calibração da Figura 8 e a área da banda de 1427 a 1445 cm^{-1} dos espectros, foram calculados os valores de rendimento em biodiesel de cada ensaio, que estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6: Rendimento em biodiesel dos catalisadores sólidos calcinados e não calcinados

Ensaio	Catalisador	Rendimento (%)
A1	C325	37,6
A2	D325	14,6
A3	C325 calcinado	76,9
A4	D325 calcinado	33,0

Condições experimentais: temperatura 65°C, tempo de reação de 2 h, razão metanol/óleo 9:1 e 3 wt% de catalisador.

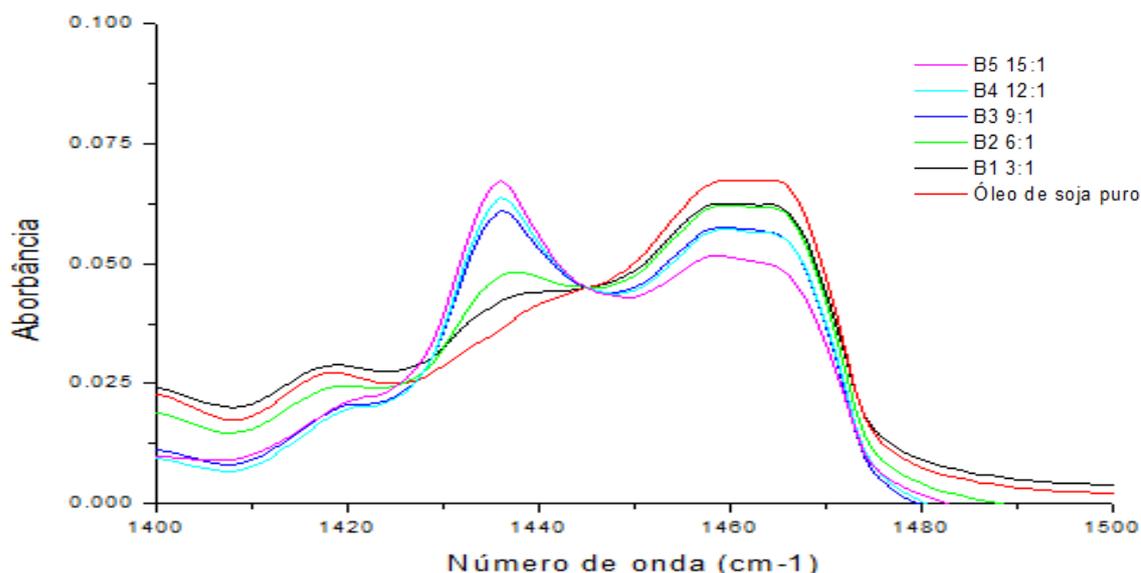
Os catalisadores que passaram por um tratamento térmico apresentaram maiores rendimentos, praticamente dobrando a concentração de biodiesel quando calcinados. O carbonato de cálcio (C325) passou de um rendimento de 37,6% para 76,9% quando calcinado, para um tempo de reação de 2 h e 3 wt% de catalisador, a 65°C. O mesmo ocorreu quando utilizado o carbonato de cálcio e magnésio (D325) nessas mesmas condições, subindo o rendimento para 33,0%, quando submetido à mufla antes da reação. Esse resultado corrobora o comportamento de catalisadores à base de carbonato de cálcio descrito por Borges e Díaz (2012), uma vez que o processo de calcinação remove a água e o dióxido de carbono adsorvido na superfície do sólido, formando centros de caráter básico forte, aumentando a sua atividade.

O catalisador à base de CaCO_3 (C325) apresentou melhor desempenho na reação de transesterificação quando comparado com o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (D325). De fato, o catalisador à base de magnésio possui força básica mais fraca e menor solubilidade no metanol, o que impacta na sua atividade quando utilizado (WEN et al., 2010). De acordo com Tanachai et al. (2010), pode-se aumentar a atividade da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) com uma maior razão de metanol/óleo, maior tempo de reação e maior quantidade em massa de catalisador.

4.2 ANÁLISE DA PROPORÇÃO METANOL/ÓLEO DE SOJA

Após a verificação de melhor rendimento da reação utilizando o carbonato de cálcio calcinado como catalisador (C325), este foi adotado para todos os ensaios seguintes. Nos ensaios B1 a B5, foi variada a proporção molar de metanol/óleo de soja, mantendo as condições de temperatura da reação em 65°C, no tempo total de reação de 2 horas, e proporção de catalisador de 3 wt%. O produto destes ensaios contendo o biodiesel foi analisado no espectrofotômetro e os espectros gerados estão apresentados na Figura 11:

Figura 11: Espectro de infravermelho do produto da reação de transesterificação comparando diferentes razões de metanol/óleo de soja



Fonte: elaborado pela autora e com dados experimentais gerados no software Origin

Utilizando a calibração proposta por Rosset (2017), para calcular o rendimento de biodiesel de cada ensaio, utilizou-se novamente a equação da curva de calibração da Figura 8. Essa equação utiliza a área da banda entre os comprimentos de onda 1427 e 1445 cm^{-1} , para calcular a conversão em biodiesel da reação entre o óleo de soja e metanol. Os resultados para os ensaios B1 a B5 encontram-se na Tabela 7, a seguir:

Tabela 7: Rendimento em biodiesel variando a razão metanol/óleo na reação de transesterificação

Ensaio	Razão metanol/óleo	Rendimento (%)
B1	3:1	14,2
B2	6:1	28,6
B3	9:1	76,9
B4	12:1	84,8
B5	15:1	96,3

Condições experimentais: temperatura 65°C, tempo de reação 2 h e 3 wt% de catalisador.

A amostra B1 utilizou a proporção estequiométrica da reação de transesterificação 3:1, ou seja, três mols de metanol para um mol de óleo de soja. Entretanto, como já havia sido previsto no estudo de Marques et al. (2011), essa proporção gerou um rendimento muito baixo de biodiesel, de apenas 14,2%, corroborando que é necessário um excesso de álcool para deslocar a reação no sentido dos produtos.

No ensaio B2, a quantidade de metanol foi dobrada, mantendo-se a quantidade de óleo de soja utilizada e os demais parâmetros da reação. Com a proporção 6:1, o rendimento duplica, atingindo 28,6% de conversão em biodiesel. Quando a quantidade estequiométrica de metanol é triplicada, no ensaio B3, o rendimento salta para 76,9%, mostrando a influência desse parâmetro na reação.

O aumento da quantidade de metanol na reação também influenciou no tempo de separação do biodiesel e da glicerina formados na etapa de decantação, sendo menor nas amostras B3, B4 e B5. Apesar do tempo total de decantação, de 30 minutos. Com essas proporções, em apenas 10 minutos já era possível ver a separação das fases. No ensaio B4, foi utilizada a proporção 12:1, atingindo um rendimento de 84,8% e, no B5, com a proporção 15:1, a conversão chegou em 96,3% de biodiesel.

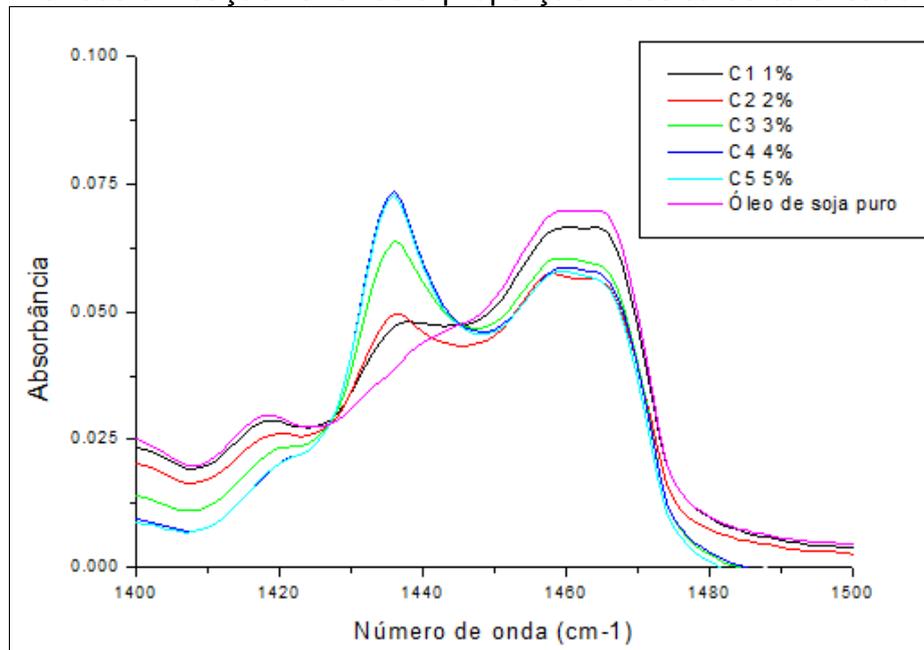
Os resultados do ensaio B5 assemelham-se com os encontrados por Yoosuk et al. (2010), que utilizou óleo de palma e metanol na proporção 15:1, com o CaCO_3 , como catalisador, e obteve um rendimento de 93,9%. Os autores utilizaram menor tempo de reação, mas maior proporção de catalisador em massa. Ou seja, nessas condições utilizadas, no B5, pode-se chegar próximo à conversão de 100% dos reagentes em biodiesel.

4.3 ANÁLISE DA PROPORÇÃO MÁSSICA DE CATALISADOR

Outro parâmetro analisado foi a proporção mássica de catalisador C325 utilizada em relação ao óleo de soja. A fim de se verificar como esse parâmetro variava com o rendimento, foi utilizada como base as condições da análise B3, razão metanol óleo 9:1, tempo de reação de 2 horas e temperatura de 65°C. Como esse ensaio apresentou um rendimento de 76,9%, ficaria mais perceptível a influência da massa de catalisador na transesterificação.

A massa de CaCO_3 calcinado (C325) foi variada nas proporções de 1% até 5% em massa de catalisador em relação à massa de óleo de soja utilizada nas análises. Os espectros de infravermelho, elaborados a partir da análise no FTIR do produto da reação dos ensaios C1 a C5 estão representados na Figura 12, nos quais já está selecionada a região de interesse, de 1400 e 1500 cm^{-1} , para avaliar as bandas principais do biodiesel:

Figura 12: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação variando a proporção mássica de catalisador



Fonte: elaborado pela autora e com dados experimentais gerados no software Origin

A partir da análise da área da banda característica do biodiesel, entre 1427 e 1445 cm^{-1} , e utilizando a curva de calibração de referência (ROSSET, 2017), podemos conferir, na Tabela 8, os resultados de conversão dos ésteres metílicos em cada amostra:

Tabela 8: Rendimento em biodiesel variando a proporção mássica de catalisador na reação de transesterificação

Ensaio	% Catalisador	Rendimento (%)
C1	1%	18,5
C2	2%	46,6
C3	3%	76,9
C4	4%	99,5
C5	5%	100,0

Condições experimentais: temperatura 65°C , tempo de reação de 2 h, razão metanol/óleo 9:1.

Os resultados da Tabela 8 mostram que, ao utilizar proporções mássicas de catalisador menores que 3%, o rendimento da reação diminui significativamente, como pode ser verificado nos ensaios C1 e C2. Do mesmo modo que o acréscimo de 0,1 gramas na amostra C4 já resultou em uma conversão em biodiesel de 99,5% e, ao utilizar 5% em massa, alcançou 100% de conversão. Outros trabalhos na literatura, utilizando quantidades de catalisador superiores a 4%, obtiveram rendimentos acima de 90% (BORGES; DÍAZ, 2012).

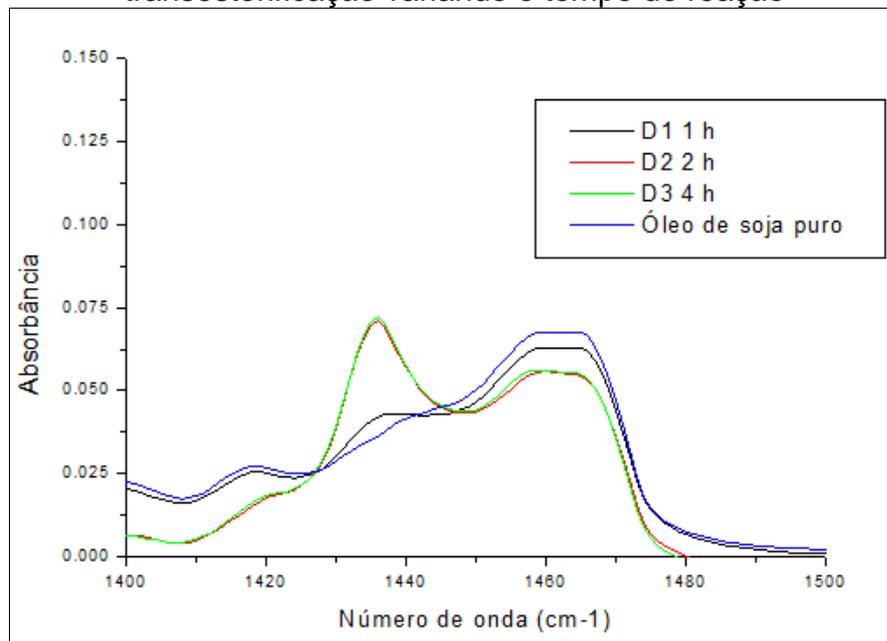
O aumento da proporção do catalisador em massa na reação mostrou-se um parâmetro eficiente para a conversão dos reagentes em biodiesel. Quando comparada com a quantidade de metanol que deve ser adicionada para se obter um melhor desempenho na reação, é necessária uma quantidade em massa muito menor de catalisador.

4.4 ANÁLISE DO TEMPO DE REAÇÃO

Os trabalhos encontrados na literatura foram realizados, em média, com um tempo de reação de transesterificação de 3 horas (BORGES; DÍAZ, 2012). A fim de analisar o impacto desse parâmetro na reação, foram utilizadas as condições dos reagentes do ensaio B4 (4 wt% de catalisador e razão metanol/óleo de soja 9:1), para verificar como se comportaria o rendimento para tempos menores e maiores do que 2 horas.

O ensaio D1 teve um tempo total de reação de 1 hora e o ensaio D3, de 4 horas. Os espectros de infravermelho, elaborados a partir da análise, no FTIR do produto da reação desses ensaios, estão representados na Figura 13:

Figura 13: Espectro de infravermelho dos produtos gerados na reação de transesterificação variando o tempo de reação



Fonte: elaborado pela autora e com dados experimentais gerados no software Origin

Foi analisada a banda de comprimento de 1427 a 1445 cm^{-1} , característica do biodiesel. Com as áreas obtidas utilizando o software Origin 5.0, obteve-se os rendimentos apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Rendimento em biodiesel variando o tempo de reação na transesterificação

Ensaio	Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
D1	1	6,8
D2	2	99,5
D3	4	100

Condições experimentais: temperatura 65°C, razão metanol/óleo 9:1 e 4 wt% de catalisador.

Com os resultados da Tabela 9, nota-se que o tempo de reação influencia significativamente no rendimento, visto que, diminuindo para 1 hora de reação, para as condições estipuladas, a conversão em biodiesel caiu para 6,8%. Isso mostra que, mesmo com uma quantidade elevada de catalisador em massa de 4% e uma proporção de metanol/óleo de soja de 9:1, a reação não foi deslocada para o lado dos produtos, e tal reação apresentou baixo rendimento para um tempo menor do que 2 horas.

De fato, de acordo com estudos encontrados na literatura (YOOSUK et al., 2010; LIU et al., 2010), para reações de transesterificação utilizando metanol e óleo vegetal obterem rendimentos superiores a 90% com tempos menores do que 120 minutos, é necessário um excesso de metanol de aproximadamente 5 vezes maior que a proporção estequiométrica, ou seja, utilizando uma razão 15:1 para catalisadores à base de óxido de cálcio.

Quando comparados os ensaios D2 e D3, ambos proporcionaram aproximadamente o mesmo rendimento. Nota-se que as condições aplicadas na amostra D2 já são suficientes para se obter praticamente 100% de conversão dos reagentes em biodiesel, não sendo necessário dobrar o tempo de reação para melhorar o resultado.

Após a análise do tempo de reação e dos demais parâmetros, pode-se considerar que as condições ótimas para a obtenção de um elevado rendimento de biodiesel na reação de transesterificação são razão molar de metanol/óleo de soja 9:1, proporção mássica de catalisador de 4 wt%, tempo de reação de 2 horas e utilizando-se o C325 calcinado como catalisador.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve por finalidade estudar a influência dos principais parâmetros da reação de transesterificação entre o metanol e o óleo de soja, testando dois catalisadores heterogêneos comerciais: CaCO_3 (C325) e o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (D325). As condições variadas foram razão metanol/óleo, proporção em massa de catalisador e tempo de reação. A conversão de biodiesel foi analisada pelo espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Analisando o desempenho e o rendimento da reação com os dois catalisadores, com e sem tratamento térmico prévio, foi observado um aumento significativo na conversão dos reagentes em biodiesel quando eles passavam pelo processo de calcinação até 800°C durante duas horas. Ambos tiveram seu rendimento praticamente duplicado, mostrando a influência da remoção da umidade e do dióxido de carbono das amostras. Utilizando como base parâmetros de 2 h de tempo de reação, razão metanol/óleo de soja 9:1 e 3 wt% de catalisador, o rendimento do C325 passou de 37,6% para 76,9% quando calcinado. O mesmo ocorreu quando utilizado o catalisador D325 calcinado, que aumentou seu rendimento de 14,6% para 33,0%. Nessas condições, o catalisador à base de carbonato de cálcio C325 apresentou melhor desempenho nessa reação.

Quando variada a razão metanol/óleo de soja nas proporções 3:1,6:1,9:1,12:1 e 15:1, confirma-se o fato abordado em outros estudos de que é necessário um excesso de metanol para a reação deslocar para o lado dos produtos. Quanto maior a adição de metanol, maior o rendimento e a conversão em biodiesel. Utilizando uma quantidade de metanol 5 vezes maior do que a descrita pela proporção estequiométrica, obteve-se um rendimento de 96,3%.

O aumento da proporção em massa de catalisador também impactou diretamente no rendimento da reação, uma vez que valores inferiores a 3 wt% forneceram conversões menores que 50% e, acima desse valor, já convertem aproximadamente 100% dos reagentes em biodiesel.

Em relação à avaliação dos tempos de reação, foram corroboradas as informações apresentadas previamente na literatura. Utilizando um tempo de reação menor do que duas horas, nas condições apresentadas, a conversão é extremamente baixa: em torno de 6,8%. Um tempo total de reação de 4 horas apresentou um resultado similar ao de 2 horas, atingindo 100% de rendimento.

Após as análises de diferentes catalisadores e parâmetros da reação, pode-se considerar que as condições ótimas para a obtenção de um elevado rendimento de biodiesel na reação de transesterificação de metanol e óleo de soja são razão de reagentes 9:1, proporção mássica de catalisador CaCO_3 de 4 wt%, com um tempo de reação de 2 horas. Utilizando essas condições, chega-se a uma conversão em biodiesel de 99,5%, sem a necessidade de se trabalhar com quantidades mais elevadas de metanol e de catalisador, mostrando a eficiência da catálise heterogênea para a produção desse biocombustível.

Como sugestões para trabalhos futuros, poderá ser feito:

- 1) um estudo para determinar o período no qual permanece a atividade do CaCO_3 após a calcinação;
- 2) um estudo do reaproveitamento do catalisador CaCO_3 , visto que essa é uma das principais vantagens da catálise heterogênea;
- 3) utilizar outros catalisadores sólidos a base de cálcio e verificar o rendimento de biodiesel na reação de transesterificação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>> Acesso em: 22 maio 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - Dados estatísticos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 20 maio 2018.

ALISKE, M. A. Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel. Dissertação de mestrado: Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 29 maio 2018.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BODIESEL DO BRASIL. A história da Soja. Disponível em: <<http://aprosojabrasil.com.br/2014/sobre-a-soja/a-historia-da-soja/>> Acesso em: 20 de maio de 2018.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BODIESEL DO BRASIL. Soja é a matéria-prima de 82% do biodiesel produzido no brasil. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/2015/11/24/soja-e-a-materia-prima-de-82-do-biodiesel-produzido-no-brasil/>>. Acesso em: 20 maio 2018.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, M. J. A Review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 696-718, 2015.

BATISTA, H. R., et al. *A importância da soja para o agronegócio brasileiro: Uma análise sob o enfoque da produção, emprego e exportação*. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2011.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 2012, p. 2839-2849, março, 2012.

CHENG, J. *Biomass to Renewable Energy Processes*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018.

CHO, Y. B.; Seo, G. High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 22, p. 8515-9, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20621469>>. Acesso em: 28 maio 2018.

D'ARCE, M. A. B. R. O processamento industrial do óleo vegetal e do farelo. *Visão Agrícola*, n. 5, junho, 2006.

DE CASTRO, B. C. S. Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de Biodiesel. Dissertação de mestrado: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

DEMIRBAS, A. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. [S.l.]: Springer, 2009b.

DENNIS, Y. C. Leung et al. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1995, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA DE AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>>. Acesso em: 15 maio 2018.

GOMES, J. F. P.; PUNA, J. F. B.; GONÇALVES, L. M.; BORDADO, J. C. M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy*, v. 36, n. 12, p. 6770-6778, 2011.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, v.90, cap.12, p. 1502-1514, dezembro, 2009.

ITAPLANA. Disponível em: <itaplana.com.br>. Acesso em: 30 maio 2018.

KEY WORLD ENERGY STATISTICS. Paris: International Energy Agency, 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

KNOTHE, G. et al. *Manual de biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

LAM, M. K.; LEE, Keat Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. et al. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, cap. 4, p. 500-518, agosto, 2010. . Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000388>>. Acesso em: 01 maio 2018.

LIU, C.; LV, P.; YUAN, Z.; YAN, F.; LUO, W. The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renewable Energy*, v. 35, p. 1531-6, 2010

MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, LU.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Energy*, v. 107, p. 523-531, 2016.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção de óleo de soja: descrição de etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. *Embrapa Soja*, 1ª ed., setembro, 2001. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/informativos/espec/soya/processosdasoja.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2018.

MARQUES, E. P. et al. Metodologia analítica para glicerol em biodiesel: cenário atual. *Cadernos de Pesquisa*, v. 18, n. especial, São Luís, dezembro, 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, AGROPECUÁRIA E ABASTECIMENTO.

Projeções do Agronegócio: Brasil 2016/17 a 2026/27. Projeções de longo prazo. 8. ed. Agosto de 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio-2017-a-2027-versao-preliminar-25-07-17.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2018.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%. 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

MOREIRA, D. C. Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel. *Desafios*, Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins, v. 2, n. 2, p. 240-251, junho, 2016.

PARAWIRA, W. Biotechnological Production of biodiesel fuel using biocatalysed transesterification: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 29, n. 2, p. 82-93, junho, 2009.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnológica Ciência & Desenvolvimento*, 2003. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/textos/Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2018.

ROCHA, F. S. Caracterização metrológica do sistema de medição de deslocamento por interferometria de um espectrômetro FTIR. Dissertação de mestrado: Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, maio de 2016.

ROSSET, M. Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplo lamelares. 2017. 93f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SOUZA, A. G. et al. *Produção de Biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de etanol-metanol*. Departamento de Química – Universidade Federal do Maranhão – UFMA, São Luís, 2006.

YAN, S. et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Springer Science + Business Media*, abril, 2010.

YOOSUK, B., UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B., KRASAE, P. Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 1, p. 135-41, 2010. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/223939133_Modification_of_calcite_by_hydration-dehydration_method_for_heterogeneous_biodiesel_production_process_The_effects_of_water_on_properties_and_activity>. Acesso em: 30 maio 2018.