

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BETHÂNIA GUIMARÃES BESSA

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RESINA ANIÔNICA NA
PRESENÇA DE COSSOLVENTE

São Bernardo do Campo

2020

BETHÂNIA GUIMARÃES BESSA

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RESINA ANIÔNICA NA
PRESENÇA DE COSSOLVENTE

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientada pela Prof.^a
Dr.^a Maristhela Passoni Araújo Marin.

São Bernardo do Campo

2020

Guimarães Bessa, Bethânia .
ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO RESINA
ANIÔNICA NA PRESENÇA DE COSSOLVENTE / Bethânia
Guimarães Bessa. São Bernardo do Campo, 2020.
70 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.^a Dra. Maristhela Passoni Araújo Marin.

1. Biodiesel. 2. Catálise Heterogênea. 3. Amberlyst A26. I. Passoni
Araújo Marin, Maristhela, orient. II. Título.

Aluno: Bethânia Guimarães Bessa

Matrícula: 418105-3

Título do Trabalho: Estudo da produção de biodiesel utilizando resina aniônica na presença de cossolvente.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Profª Drª Maristhela Passoni de Araújo Marin

Data da realização da defesa: 15/05/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Maristhela Passoni de Araújo Marin Ass.: _____

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi Ass.: _____

Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes 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

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maristela e Adailton, por terem me dado condições de estudo, por todo suporte e apoio em minhas escolhas e por terem me incentivado a ser uma pessoa melhor. Agradeço, também, aos meus irmãos, Barbara, Helena e Vinicius, por toda a paciência e auxílio para reler meus textos e por todo o apoio nos momentos difíceis.

Gostaria de agradecer ao meu namorado, Pedro, pelos conselhos, ajuda e direcionamentos nos momentos em que eu precisei, pelo companheirismo e pelas conversas de incentivo.

Agradeço as pessoas que estiveram comigo nos laboratórios, que tornavam os dias mais leves e que me socorriam quando algo não dava certo. Agradeço a Vanessa, Wellina e Clara, além do técnico Paulo e da Carina.

À Prof.^a Dr.^a Maristhela Passoni Araújo Marin pelo auxílio no desenvolvimento deste projeto e por ter me dado esta oportunidade de crescimento pessoal e técnico.

RESUMO

O Brasil é um país que possui diversas opções de matrizes energéticas devido a condições climáticas favoráveis, disponibilidade de terras para cultivo de diferentes culturas, reservas petrolíferas, dentre outras alternativas para serem utilizadas como fonte de matéria-prima com o intuito de gerar energia. O biodiesel é um exemplo de energia, utilizada no setor de transportes, derivada de fontes renováveis, sendo proveniente de óleos e gorduras vegetais e animais, geralmente produzido utilizando metanol como agente transesterificante em catálise homogênea com uma base. Esta catálise, porém, gera resíduos devido a necessidade de lavagem do biodiesel gerado, com o objetivo de atender as normas de qualidade do produto. Há, então, uma necessidade de desenvolvimento de rotas de produção que sejam mais econômicas e que utilizem catalisadores de fácil separação e recuperação, viabilizando a sua reutilização. Neste trabalho é proposto o estudo da reação de transesterificação metílica do óleo de soja com a resina de troca aniônica, Amberlyst A26®, como catalisador heterogêneo. Esta reação foi conduzida utilizando a razão molar álcool/óleo 9:1, a 50 °C, pressão ambiente e 300 rpm de agitação. Foram estudados os efeitos da quantidade de catalisador empregado, tempo de reação, secagem prévia da resina e quantidade de cossolvente adicionado. O primeiro experimento mostrou um pico de conversão da reação para a quantidade de resina de 2,5% m/m em relação ao óleo, resultando em $1,04 \pm 0,01\%$, no tempo de 90 minutos. Porém notou-se um leve aumento quando a resina foi seca em estufa a 50 °C, com o intuito de retirar a água residual dos seus poros, obtendo-se o resultado de $2,50 \pm 0,01\%$, considerando o mesmo tempo de reação de 90 min. Para tempos reacionais maiores não foi verificada uma melhoria considerável na conversão. Com o intuito de verificar a influência da presença de cossolvente no meio reacional, foram utilizadas quatro quantidades diferentes de *n*-hexano - razão mássica de cossolvente em relação à massa de óleo iguais a 0,5; 0,6; 0,8 e 1,0 – mantendo-se as demais condições reacionais constantes. Verificou-se um aumento considerável na conversão reacional ao se utilizar o cossolvente em todas as proporções estudadas. A maior conversão atingida foi de $53,66 \pm 0,02\%$ quando se utilizou a relação mássica de 0,8 de cossolvente em relação à massa de óleo. Conclui-se que a prévia secagem da resina antes de utilizá-la na reação e a adição de cossolvente no meio geram um aumento da conversão. A resina foi caracterizada por MEV e esta análise mostrou que a partícula da resina é esférica e sua superfície é lisa, sem grandes variações quando a mesma estava *in natura* e quando foi seca.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise heterogênea. Amberlyst A26®.

ABSTRACT

Brazil is a country with several options of energetic matrices, due to its favorable climatic conditions, availability of land for cultivation of different cultures, oil reserves, amongst many other alternative sources of raw materials that can be used as fuel. Biodiesel is an example of energy used in the transport sector and derived from renewable sources, such as vegetable and animal oils and fats. It is generally produced using methanol as transesterifying agent in homogeneous catalysis with a base. This type of catalysis, however, generates waste due to the need to wash the generated biodiesel, in order to meet the product quality standards. Therefore, there is a need to develop different production routes that are more economical and that use catalysts that are easier to separate and recover, enabling their reuse. In this work we studied the methyl transesterification reaction of soybean oil with the anion exchange resin, Amberlyst®, as a heterogeneous catalyst. This reaction was conducted using the 9:1 molar ratio of alcohol/oil, 50 °C, ambient pressure and 300 rpm of stirring. We studied the effects of the load of catalyst used, reaction time, previous drying of the resin, and the amount of added solvent. The first experiment showed a peak of conversion rate using 2,5% of resin, by mass and in relation to oil, resulting in $1,04 \pm 0,01\%$ after 90 minutes of reaction. However, an increase was noticed when the resin was dried at 50 °C, in order to remove residual water from its pores, obtaining the result of $2,42 \pm 0,01\%$ at the same reaction time of 90 min. For longer reaction times there was no considerable improvement in conversion. In order to verify the influence of the presence of cosolvent in the reaction, (*n*-hexane), four different amounts of it were used (mass ratio of cosolvent in relation to mass of oil was 0.5, 0.6, 0.8 and 1), keeping constant the other conditions of the reaction. All the proportions of cosolvent resulted in increased conversion when compared to previous experiments. The highest conversion obtained was $53,66 \pm 0,02\%$ using 0,8 mass ratio of cosolvent. In conclusion, we observed the necessity of drying the resin before it is used in the reaction, and that the use of cosolvent helps to increase the conversion. The analysis via MEV showed that the resin particle is spherical and that its surface is plain, without great variation when it was *in natura* or dried.

Keywords: Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Amberlyst A26®.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matriz energética para o setor de transportes – 2008 e 2018.....	10
Figura 2 – Consumo de biodiesel no decorrer dos anos.....	12
Figura 3 - Reação de Transesterificação para a Produção do Biodiesel.....	14
Figura 4 – Formação de sabão durante a reação de transesterificação.....	17
Figura 5 – Processos de Transesterificação para Produção de Biodiesel	18
Figura 6 - Reação do óleo com hidróxido de potássio	27
Figura 7 – Conversão (%) da reação versus quantidade de catalisador (%)	34
Figura 8 – Conversão da reação (%) em função do tempo de reação (min).....	36
Figura 9 – Resina Amberlyst A26® antes da secagem	37
Figura 10 – Resina Amberlyst A26® após a secagem	38
Figura 11 – Conversão (%) da reação em função do tempo de reação (min) com a utilização da resina previamente seca	39
Figura 12 - Conversão da reação (%) em função do tempo de reação (min) utilizando cossolvente na reação	40
Figura 13 - Diagrama de equilíbrio: trioleína-metanol-n-hexano	42
Figura 14 - Conversão de reação (X) em função da razão mássica n-hexano-óleo (m/m).....	43
Figura 15 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da resina Amberlyst A26® in natura (a) zoom de 50X, (b) zoom de 150X, (c) zoom de 1.000X, (d) zoom de 10.000X e (e) zoom de 50.000X.....	45
Figura 16 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da resina Amberlyst A26® seca em estufa (a) zoom de 50X, (b) zoom de 150X, (c) zoom de 1.000X, (d) zoom de 10.000X e (e) zoom de 50.000X.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das matérias-primas da produção do biodiesel	13
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos comuns em triglicerídeos	15
Tabela 3 – Efeito da estrutura de ácido graxo nos parâmetros de avaliação	16
Tabela 4 – Características dos tipos de catálise	19
Tabela 5 – Propriedades Físico-Químicas da Amberlyst A26	23
Tabela 6 – Quantidade de resina Amberlyst A26 [®] utilizada na reação de transesterificação	28
Tabela 7 – Massas molares dos ésteres metílicos.....	55
Tabela 8 – Tempos de retenção e equação da curva de calibração para os ésteres.....	55
Tabela 9 – Valores para análise da influência da variação da quantidade de catalisador	57
Tabela 10 –Valores para análise da influência do tempo e uso de resina seca	57
Tabela 11 – Condições para análise da influência da quantidade de cossolvente	58
Tabela 12 - Resultados da cromatografia para bateladas com 1% de resina.....	58
Tabela 13 - Resultados da cromatografia para bateladas com 1,5% de resina.....	59
Tabela 14 - Resultados da cromatografia para bateladas com 2% de resina.....	59
Tabela 15 - Resultados da cromatografia para bateladas com 2,5% de resina.....	59
Tabela 16 - Resultados da cromatografia para bateladas com 3% de resina.....	60
Tabela 17 - Resultados da cromatografia para bateladas com 3,5% de resina.....	60
Tabela 18 - Resultados da cromatografia para bateladas com 4% de resina.....	60
Tabela 19 - Resultados da cromatografia para bateladas com 4,5% de resina.....	61
Tabela 20 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 15 min	61
Tabela 21 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 30 min	61
Tabela 22 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 60 min	62
Tabela 23 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 90 min	62
Tabela 24 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 105 min	62
Tabela 25 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 120 min	63
Tabela 26 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 135 min	63
Tabela 27 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,5 de cossolvente	63
Tabela 28 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,6 de cossolvente	64
Tabela 29 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,8 de cossolvente	64
Tabela 30 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 1 de cossolvente	64

LISTA DE ABREVIACOES

AGL – cido graxos livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

CG – Cromatografia gasosa

DG – Diglicerídeo

FID – *Flame Ionization Detector*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

MG – Monoglicerídeo

MP - Matéria-prima

OIE – Oferta interna de energia

TEP – Tonelada equivalente do petróleo

TG – Triglicerídeo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS	8
2.1	OBJETIVO GERAL.....	8
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1	FONTES ENERGÉTICAS.....	9
3.2	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	10
3.2.1	Biodiesel	10
3.3	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	13
3.3.1	Fontes de triglicerídeos	15
3.3.2	Álcoois	17
3.3.3	Tipos de catálise	18
3.3.3.1	Catálise homogênea	20
3.3.3.2	Catálise heterogênea	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	25
4.1.1	Materiais e reagentes utilizados para a caracterização da matéria prima	25
4.1.2	Determinação do índice de acidez (IA)	25
4.1.3	Determinação do índice de saponificação (IS)	26
4.1.4	Determinação da massa molar média do óleo	26
4.2	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	27
4.2.1	Materiais para as reações de transesterificação	27
4.2.2.	Estudo da influência da quantidade de catalisador na reação de transesterificação	28
4.2.3.	Estudo da influência do tempo de reação	28
4.2.4	Estudo da influência do tempo de reação com a resina Amberlyst A26[®] seca	29
4.2.5	Estudo da presença e quantidade de cossolvente na reação de transesterificação utilizando a resina Amberlyst A26[®] seca	29
4.3	DETERMINAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS E CÁLCULO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO	30
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	33
5.2	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	33
5.2.1	Estudo da influência da quantidade de catalisador na reação de transesterificação	34
5.2.2	Estudo da influência do tempo de reação de transesterificação.....	35
5.2.3	Estudo do tempo de reação com a resina Amberlyst® seca	37
5.2.4	Estudo da influência da adição e quantidade de cossolvente adicionado na reação de transesterificação.....	39
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	44
6	CONCLUSÃO	48
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – Cromatogramas das Amostras Padrões	54
	APÊNDICE B – Resultados da transesterificação	56

1 INTRODUÇÃO

A evolução da sociedade trouxe consigo uma maior necessidade do uso de combustíveis para gerar energia e alimentar as novas tecnologias que surgiram ao longo do tempo. Sabe-se que a maior parte de toda essa energia provém dos chamados combustíveis fósseis, ou seja, do petróleo, do carvão e do gás natural. Assim, o crescimento do consumo das matérias-primas obtidas a partir de fontes não renováveis e utilizadas como combustíveis, gerou uma preocupação e iniciou a discussão frente ao uso indiscriminado de tais materiais. Isto ocorre devido a conhecida geração de poluentes, além da previsão, não consensual, da redução cada vez mais acelerada destas fontes, como por exemplo, do petróleo (GASHAW et al., 2015).

Diante desse cenário, é importante o desenvolvimento de tecnologias e combustíveis que supram a demanda mundial sem prejudicar o meio ambiente. Fontes renováveis de energia sejam elas: solar, eólica, hidráulica, biomassa ou resíduos, têm sido exploradas por centros de pesquisas ao redor do mundo. O ano de 2017 foi um marco para este tipo de fonte de energia, pois foi gerado um grande aumento na capacidade produtiva, um aumento dos investimentos e desenvolvimento de novas tecnologias. Esse fato está ligado às novas políticas e parcerias com objetivo de redução do carbono lançado à atmosfera, do uso de transportes elétricos e novas iniciativas governamentais em diversos níveis (RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT, 2018).

Ocasionalmente, fontes energéticas produzidas a partir de matérias-primas sustentáveis, tais como os combustíveis líquidos derivados de biomassas, óleos e gorduras entram no mercado de energia, com o objetivo de diversificar as fontes globais para tal fim. No Brasil, as principais energias renováveis são o etanol da cana de açúcar, a hidráulica, o carvão vegetal, o biodiesel e a energia eólica. A participação das fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira representa 45,3% de toda a energia gerada, sendo uma das mais elevadas do mundo (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018).

O etanol e o biodiesel são chamados de biocombustíveis, sendo que, o segundo é utilizado, atualmente, em mistura com o diesel de petróleo. A sua participação no mercado de transportes é de 4,4%, enquanto a do diesel é de 43,6% (EPE, 2018).

Em março de 2018, o governo federal brasileiro elevou esta porcentagem, de biodiesel na mistura, para 10% no diesel de petróleo vendido no mercado nacional, chamado então de B10 (EPE, 2019b).

Neste mesmo ano, houve um aumento de 26,7% no consumo de biodiesel no Brasil, equivalendo a uma quantidade de aproximadamente 5,4 bilhões de litros consumidos. Até o

final deste ano, foram produzidos mais de 34,7 bilhões de litros deste mesmo combustível, mantendo a posição do país como sendo o segundo maior produtor/consumidor de biodiesel no ranking internacional (EPE, 2019a).

O biodiesel possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis que são derivados do petróleo, tais como: ser livre de enxofre e de compostos aromáticos; possuir alto número de cetano; possuir um teor médio de oxigênio; possuir maior ponto de fulgor; gerar menor emissão de partículas HC, CO e CO₂; possuir caráter não tóxico e ser biodegradável (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação entre um triglicerídeo (óleo ou gordura) com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo básico ou ácido, heterogêneo básico ou ácido e, ainda, enzimático. Atualmente, a catálise homogênea com hidróxido de sódio é a mais comum, porém a rota heterogênea apresenta vantagens ao produzir uma glicerina de maior pureza, necessitar de um menor número de etapas de síntese e diminuir a quantidade de lavagens com água para purificação, visando a adequação do produto final às especificações exigidas pelos órgãos regulamentadores. Como catalisadores heterogêneos, as resinas de troca iônica têm sido investigadas por diversos autores para a reação de transesterificação, pois apresentam como vantagens: a facilidade de recuperação e regeneração, a elevada atividade e estabilidade, além do baixo custo. Outra importante vantagem do uso de resinas como catalisadores é a possibilidade de produzir o biodiesel em processo contínuo (KALU et al., 2011 apud REN et al., 2012).

Levando-se em conta a importância do setor de biocombustíveis e a necessidade crescente de desenvolvimento de novas formas de geração de energia, neste trabalho é proposto estudar a reação de transesterificação via catálise heterogênea com resina aniônica e a análise da influência da presença de um solvente no meio, visando o aumento da taxa reacional.

2 OBJETIVOS

Nos itens 2.1 e 2.2 estão descritos os objetivos gerais e específicos propostos para o presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a análise da síntese do biodiesel via catálise heterogênea com a utilização da resina aniônica Amberlyst A26[®] e, posterior, adição de cossolvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja alcançado, verifica-se a necessidade de:

- a) Caracterizar o óleo utilizado como matéria-prima;
- b) Estudar a influência da quantidade de catalisador e do tempo reacional na conversão da reação;
- c) Estudar a influência do uso de resina previamente seca e a variação de conversão com o passar do tempo de reação;
- d) Estudar o diagrama ternário para a reação de transesterificação com óleo de soja, metanol e *n*-hexano;
- e) Estudar a influência da quantidade de cossolvente adicionada na conversão da reação;
- f) Realizar a análise de cromatografia gasosa para quantificar as conversões reacionais;
- g) Realizar a análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterizar as resinas *in natura* e seca em estufa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento das tecnologias vem ocorrendo de forma cada vez mais rápida e, em conjunto com isso, a fim de minimizar os impactos ambientais, se faz necessário um esforço no sentido de utilizar matérias-primas que sejam renováveis e que possam ser reutilizadas. Neste capítulo, então, estão descritas as informações obtidas na literatura sobre o biodiesel, os seus processos de produção via diferentes catálises, com enfoque para as resinas de troca iônica. É apresentada, também, a influência de alguns parâmetros de reação, tais como: a temperatura, a quantidade de catalisador, o tempo de reação, a adição de cossolvente e a influência da presença de umidade na reação.

3.1 FONTES ENERGÉTICAS

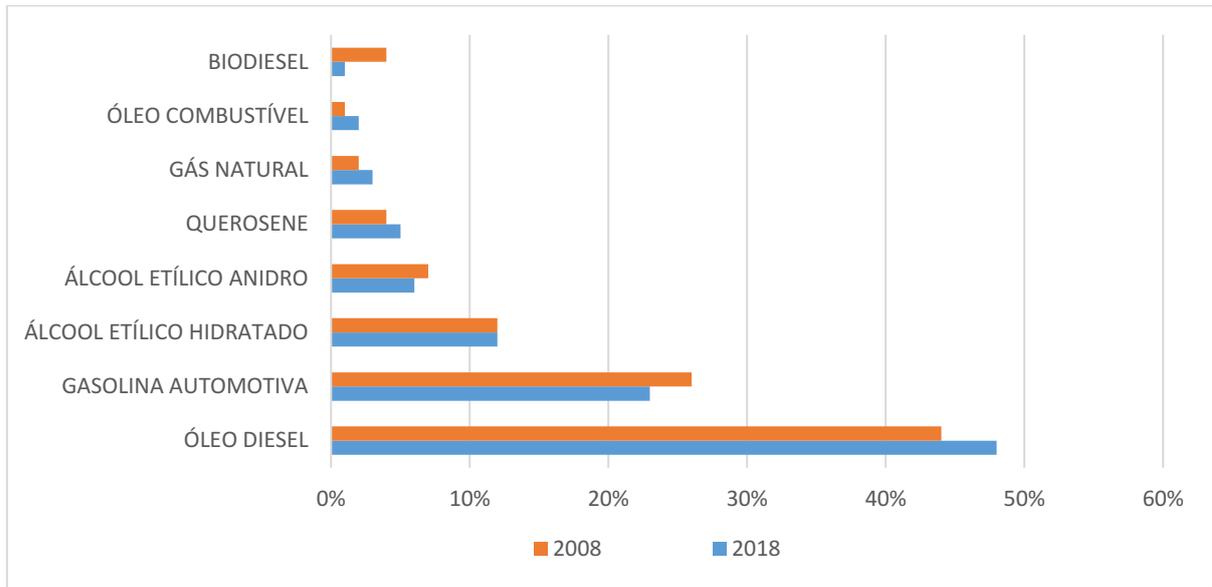
O Brasil é um país que possui diversas opções de recursos energéticos devido a condições climáticas favoráveis, disponibilidade de terras para cultivo de diferentes culturas, reservas petrolíferas, dentre muitas outras alternativas para serem utilizadas como fonte de matéria-prima com o intuito de gerar energia (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019b).

As fontes energéticas utilizadas atualmente estão categorizadas entre: fontes renováveis e não renováveis, sendo que a primeira, em 2018, representou 45,3% da oferta interna de energia (OIE) (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019b).

Dentre as fontes consideradas como sendo não renováveis, estão aquelas derivadas do: petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral, urânio, entre outras. Já no âmbito das consideradas como sendo renováveis há: biomassa da cana de açúcar, hidráulica, lenha e carvão vegetal, lixívia, biodiesel, biogás, eólica, solar, entre outras (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019b).

Os biocombustíveis, caracterizados pelo etanol e pelo biodiesel, apresentaram um crescimento no setor de transportes. Na Figura 1, pode-se verificar que o biodiesel teve um aumento de consumo de 3% nos 10 anos analisados (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019b).

Figura 1 – Matriz energética para o setor de transportes – 2008 e 2018



Fonte: Adaptado de EPE, 2019b

3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define como sendo biocombustível o combustível derivado de biomassa, que pode substituir aquele de fonte fóssil e gás natural em motores a combustão ou em qualquer geração de energia (ANP, 2018).

Este tipo de produto se mostra biodegradável e demonstra baixos impactos ao meio ambiente, devido ao fato de não apresentar grandes quantidades de enxofre e compostos aromáticos em sua composição (ANP, 2018).

Os dois principais biocombustíveis no país são o etanol e o biodiesel, sendo este último, o objeto de estudo deste trabalho (ANP, 2019a).

3.2.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível alternativo ao diesel de petróleo, derivado de óleos ou gorduras vegetais e animais, sendo comercialmente definido pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) como sendo um “combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos de cadeia longa derivado de óleos vegetais ou gorduras animais”.

O biodiesel é composto de ésteres metílicos ou etílicos que são resultados de uma reação de transesterificação entre o metanol ou etanol e os triglicerídeos presentes na matéria-prima, com o auxílio de um catalisador (MEHER et al., 2006).

O seu uso quando comparado ao combustível fóssil apresenta algumas vantagens, pois além de ser derivado de uma fonte renovável, a emissão de gases veiculares é menos prejudicial ao meio ambiente, já que a emissão de gás carbônico entra no ciclo de produção da matéria-prima (OLIVEIRA, 2014).

A operacionalidade do motor com o uso do biodiesel frente ao diesel do petróleo, apresenta pontos positivos, já que o biocombustível apresenta características biodegradáveis, é menos tóxico, apresenta menor quantidade de enxofre, emite menor quantidade de gás carbônico na atmosfera, além de possuir melhor lubrificação e Ponto de Fulgor mais alto. Estas características tornam este produto um potencial substituto do diesel que é utilizado atualmente (OLIVEIRA; COELHO, 2017).

A produção de biodiesel no país, é regulamentada pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que visa, desde 2004, a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A mistura em volume deste biocombustível ao diesel de petróleo, iniciou-se em 2005 com 2% de biodiesel (B2), sendo de caráter voluntário, tornando-se obrigatório a partir de janeiro de 2008 (ANP, 2016).

Desde 2018, o diesel de petróleo vendido no mercado nacional, apresenta 10% de biodiesel na mistura (B10). Porém, no início de setembro de 2019, já foi aprovado o aumento do biocombustível para 11% (B11), proposta esta que ainda está sendo implementada (ANP, 2019b).

Estas misturas de óleo diesel de petróleo com o biodiesel, faz com que ocorra um aumento da quantidade de consumo do segundo elemento, como pode ser observado no gráfico da Figura 2, a seguir. Observa-se um aumento de 78% quando comparados os consumos deste biocombustível em 2006 e 2018 (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019a).

Figura 2 – Consumo de biodiesel no decorrer dos anos

2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
1	69	406	1.167	1.608	2.386	2.547	2.754	2.885	3.391	3.946	3.794	4.250	5.383



Fonte: EPE, 2019a

Estudos que realizam a análise do ciclo de vida do biodiesel, mostram uma diminuição considerável de emissão de gases do efeito estufa com a utilização de um combustível misto nos transportes (SEM WAL, et al., 2011).

Para a síntese deste produto, que vem tendo um aumento de consumo cada vez mais considerável, se faz necessário um álcool de cadeia curta e uma fonte de óleo/gordura. Os principais óleos vegetais utilizados são os óleos extraídos da soja, mamona, girassol, entre outras fontes. Já as matérias-primas de origem animal são aquelas obtidas por meio do sebo bovino, suíno ou de aves. Alguns estudos indicam a possibilidade de uso de óleos de fritura, passando a dar uma função para algo que seria considerado descarte (RAMOS et al., 2016).

A produção de biodiesel a partir do óleo de soja foi de 3,7 bilhões de litros em 2018. Esta matéria-prima é considerada como sendo a principal para este tipo de produção, uma vez que, representa 69,8% do total que é produzido. A segunda maior fonte de triglicerídeos é a gordura bovina, representando 13,4% (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019a).

A produção de soja, em 2018, foi de 121,3 milhões de toneladas e a produção do seu óleo foi de 8,7 milhões de toneladas, ambas quantidades demonstram um aumento quando comparado com o ano anterior. Devido a facilidade de exportação da soja, há uma certa ociosidade em relação a capacidade de processamento deste grão. Apenas 3,4 milhões de toneladas do óleo de soja produzido é utilizado para o biodiesel, não apresentando alta

competitividade em relação ao setor alimentício (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019a).

O triglicerídeo derivado deste grão é uma fonte que, ainda, apresenta menor custo de produção, mesmo não apresentando as maiores quantidades de rendimento em óleo quando comparada à outras oleaginosas, como demonstrado na Tabela 1 (OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Tabela 1 – Características das matérias-primas da produção do biodiesel

Plantação	Quantidade de óleo (%)	Rendimento agrícola (ton/hectar)	Rendimento de óleo (L/hectar)
Palma	18-26	10-22	3000-5900
Girassol	39-48	1.5-2	2100-2510
Soja	17-20	1.5-3	700-1000
Rícino	42-45	0.6-2.5	270-450
Algodão	16-18	1.7-3	490-700

Fonte: Adaptado de PEREIRA et al., 2012

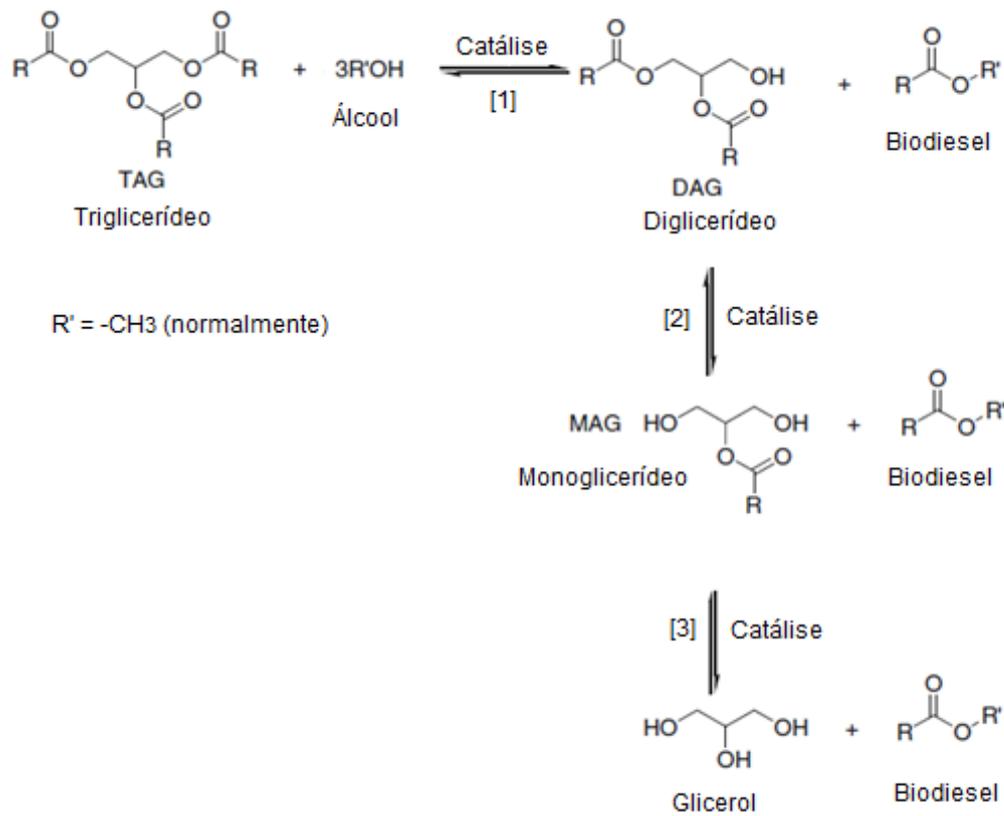
Na Tabela 1 pode ser observado que a plantação de palma apresenta um maior rendimento de óleo quando comparado com os outros tipos de plantação. A baixa utilização desta oleaginosa na produção de biodiesel se dá devido ao déficit entre a produção e o consumo do óleo gerado, ao alto valor de mercado do óleo, além de outros fatores, que impedem a produção familiar, como: alto investimento para implantação, tempo de retorno de capital elevado, dificuldade de compra de sementes, entres outros (REIS; LIMA; PEREZ, 2017).

3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é a rota utilizada para a síntese do biodiesel. Esta rota sintética utiliza como matérias-primas um óleo ou uma gordura que reage com um álcool primário, podendo ser o metanol ou o etanol. Este processo exige um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo, básico ou ácido ou, ainda, enzimático. Essa reação resulta em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, os quais são chamados de biodiesel, e glicerina (SUAREZ et al., 2009).

Esta reação ocorre em etapas, formando os intermediários di- e monoglicerídeos, como pode ser observado na Figura 3, a seguir.

Figura 3 - Reação de Transesterificação para a Produção do Biodiesel



Fonte: adaptado de MOSER, 2009

Esta rota quando conduzida com catalisadores básicos homogêneos apresenta algumas dificuldades durante a reação, devido a necessidade de matérias-primas que possuam alto grau de pureza e com baixíssimas quantidades de ácidos graxos livres e água. Os ácidos graxos livres e também os fosfatídeos podem reagir com os catalisadores básicos, resultando na formação de sabões e, conseqüentemente, aumentando o consumo destes catalisadores. Além disso, aumenta a dificuldade de separação da glicerina e do biodiesel no final do processo, devido a formação de uma emulsão. A presença de água na matéria-prima, também propicia a formação de sabão, devido a reação de hidrólise com os ésteres e dos glicerídeos presentes na mistura. (SUAREZ et al., 2009).

A baixa solubilidade dos precursores, a quantidade de ácidos graxos livres e de água presentes na matéria-prima, entre outras dificuldades inerentes do processo, podem ser superadas com o uso de catalisador e com a adição de excesso de álcool, sendo esta quantidade um parâmetro a ser estudado, já que quando esta é muito grande, aumenta-se a solubilidade entre os produtos (SUAREZ et al., 2009).

3.3.1 Fontes de triglicerídeos

A escolha da fonte de óleo ou gordura para a realização de uma reação de transesterificação, com o intuito de produção de biodiesel, deve levar em conta alguns aspectos, como: viabilidade técnica e econômica para a produção desta matéria-prima, atentando-se para a alta demanda que um combustível exige; viabilidade técnica e econômica para que a reação ocorra da melhor maneira possível e; que os requisitos necessários para caracterizar o biocombustível sejam cumpridos, para que seu uso seja viável em motores veiculares ou estacionários (SUAREZ et al., 2009).

Os óleos e gorduras consistem em uma mistura um tanto quanto complexa de ácidos graxos (livres ou esterificados com glicerol, de forma mono-, di- ou triacilglicerídeos), esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, entre outros componentes (SUAREZ et al., 2009).

A qualidade do biodiesel produzido pode sofrer interferência devido ao tipo de matéria-prima a ser utilizada, por exemplo devido a quantidade de ligações insaturadas e saturadas presentes nos ácidos graxos que fazem parte da composição do triglicerídeo escolhido, como demonstrado na Tabela 2, a seguir (SUAREZ et al., 2009).

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos comuns em triglicerídeos

Ácido Graxo	Soja	Algodão	Palma	Banha	Sebo	Coco
Láurico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico	0,1	0,7	1,0	1,4	2,8	19,2
Palmítico	10,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
Esteárico	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3,0
Oleico	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
Linoleico	53,7	55,2	10,1	10,7	2,9	2,2
Linolênico	8,6	0,6	0,2	0,4	0,9	0,0

Fonte: Adaptado de MA, HANNA, 1999.

O excesso de ligações duplas pode provocar polimerização devido ao contato com o ar, durante um aquecimento, durante o armazenamento ou até devido ao seu uso propriamente dito. Por outro lado, o excesso de cadeias saturadas aumenta o ponto de fusão do produto, limitando a sua utilização (SUAREZ et al., 2009).

Alguns parâmetros, como: estabilidade de oxidação, viscosidade cinemática, calor padrão de combustão, nº de cetano e lubrificidade, também são afetados pelas diferentes características estruturais das matérias-primas utilizadas na reação, como demonstrado na Tabela 3, a seguir (MOSER, 2009).

Tabela 3 – Efeito da estrutura de ácido graxo nos parâmetros de avaliação

Característica Estrutural	Ponto de fusão	Estabilidade de oxidação	Viscosidade cinemática	Calor Padrão de combustão	Nº de cetano	Lubricidade
Tamanho da cadeia	↑	↑	↑	↑	↑	↓
Nº de duplas ligações	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Ligação dupla CIS	↓	↓	↓	-	?	?
Grupos principais de ésteres maiores	↓	-	↑	↑	-	-

Fonte: Adaptado de MOSER, 2009.

Para indicar a influência da estrutura do ácido graxo no parâmetro avaliado do biocombustível (Tabela 3) foram usadas setas que, quando voltadas para cima, indicam que o aumento no valor da propriedade estrutural provoca um aumento no valor do parâmetro e o inverso ocorre quando as setas estão voltadas para baixo. A cor indica o tipo da influência, se positiva ou negativa, no parâmetro. O laranja indica uma influência negativa para o padrão do biocombustível e a cor verde indica uma influência positiva. Por exemplo, um aumento do tamanho da cadeia do ácido provoca um aumento no valor do ponto ou temperatura de fusão e este aumento representa uma influência negativa, ou seja, representa uma piora no parâmetro avaliado.

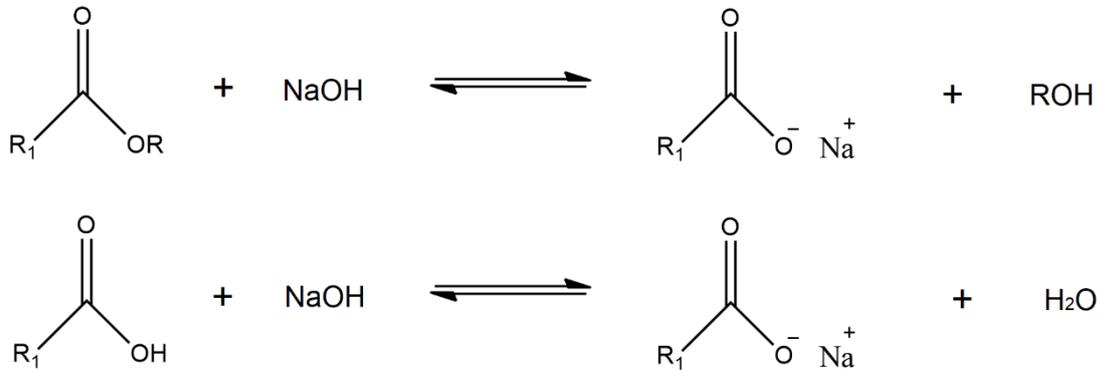
A viscosidade cinemática é um parâmetro importante que representa a resistência de um fluido ao escoamento. Portanto quando a mesma for muito alta, pode causar problemas operacionais, já que ocorre uma deposição do material quando utilizado como combustível. Já o nº de cetano, representa o atraso de tempo de ignição do combustível, uma vez que ele foi injetado na câmara de combustão de um motor a diesel, ou seja, é o que determina a qualidade do combustível. A relação do atraso de tempo de ignição e o nº de cetano é inversamente proporcional (MOSER, 2009).

Outro fator que pode colaborar em alterações no biocombustível gerado é o teor de ácidos graxos livres, que se for alto, torna difícil o uso direto desta matéria-prima em processos alcalinos. Torna-se necessário, então, a utilização de processos de purificação, podendo afetar a viabilidade econômica do seu uso (SUAREZ et al., 2009).

Por esta razão a utilização de óleos menos puros e de reuso é um desafio, pois este tipo de matéria-prima possui uma grande quantidade de ácidos graxos livres, que são convertidos

em sabão na presença de um catalisador básico, como demonstrado na Figura 4 (MONTELONGO, et al., 2018).

Figura 4 – Formação de sabão durante a reação de transesterificação



Fonte: DOMINGOS, 2010

3.3.2 Álcoois

Os álcoois utilizados para a síntese de biodiesel são, em geral, os alifáticos primários e secundários, sendo os mais utilizados o metanol, etanol e isopropanol (DEBONI, 2017).

O comportamento da reação é influenciado pelo tipo de álcool que foi adicionado já que, por exemplo, com o uso de etanol é possível observar a formação de emulsões estáveis, que dificultam a separação entre as fases que contém os ésteres e a glicerina formados. Porém, ambos reagentes são imiscíveis no óleo em temperatura ambiente, necessitando de formas para melhorar a transferência de massa (DOMINGOS, 2010).

A razão molar do álcool em relação ao óleo é uma das variáveis mais importantes para a reação de síntese do biodiesel. Estequiometricamente, sabe-se que são necessários três mols de álcool para um mol de triglicerídeo, o que gera três mols de ésteres e um mol de glicerina. Porém, como a reação é reversível e deseja-se que a mesma seja deslocada para o lado preferencial de produção dos ésteres, utiliza-se este precursor em excesso (DOMINGOS, 2010).

A quantidade de álcool na reação de transesterificação, interfere na conversão dos reagentes em produtos. Sabe-se que baixas quantidades do álcool em relação a quantidade de óleo adicionada, faz com que a reação não se complete, já que a mesma é reversível e a rota de produção dos produtos não seria favorecida. O inverso também é prejudicial, já que para casos em que se utiliza catálise heterogênea, quantidades excessivas do álcool dilui o óleo no sistema de reação e o glicerol não é adsorvido pela resina (REN et al.; 2012).

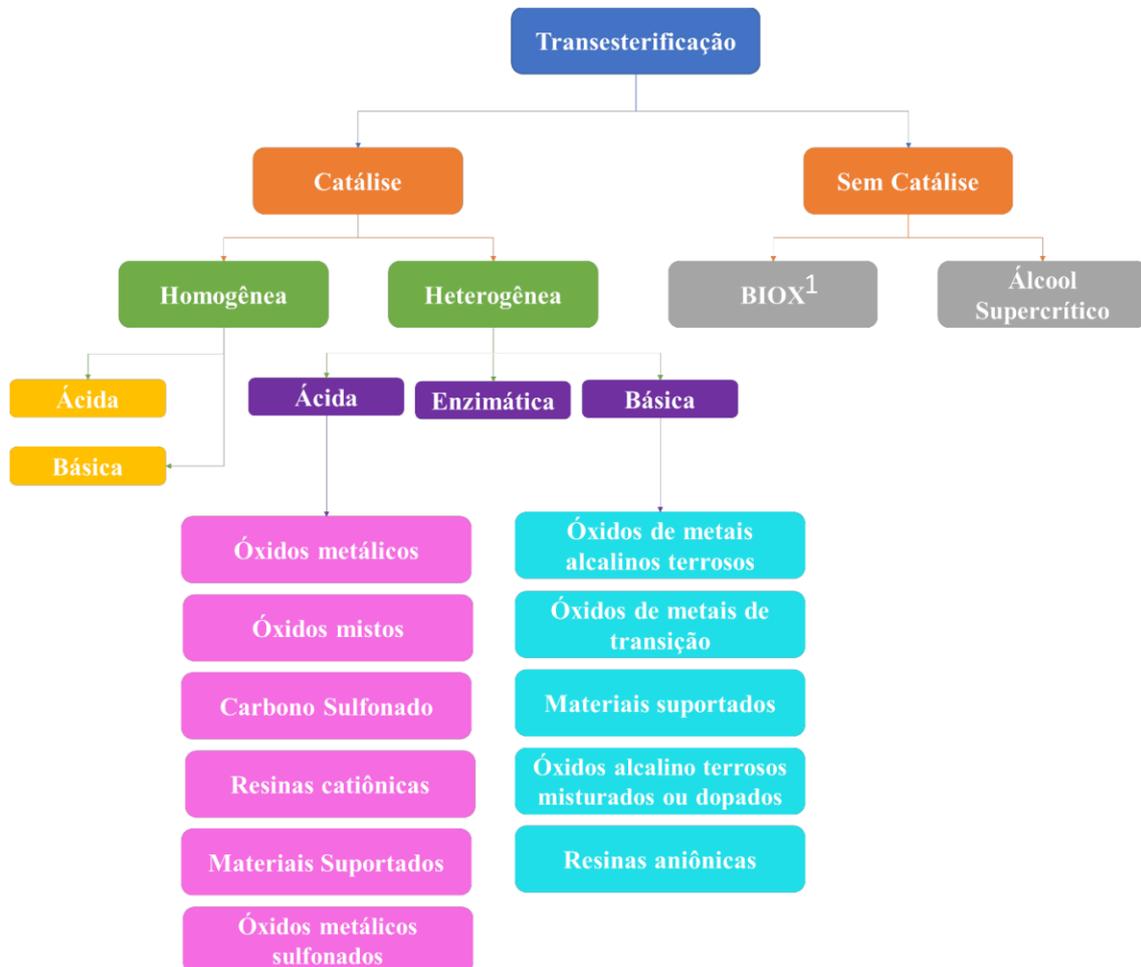
3.3.3 Tipos de catálise

A reação de transesterificação para a síntese do biodiesel necessita do emprego de um catalisador, podendo ser utilizado de forma homogênea ou heterogênea.

Os catalisadores, então podem ser classificados em: homogêneos básicos, homogêneos ácidos, heterogêneos básicos e ácidos, além do uso de enzimas. Estas opções de catálise podem ser observadas na Figura 5.

Independente do seu tipo, um bom catalisador deve levar em conta a sua vida útil, deve ser comercialmente competitivo, deve ser reutilizável e apresentar baixo custo (SEMWAL, et al., 2011).

Figura 5 – Processos de Transesterificação para Produção de Biodiesel



Fonte: adaptado de GARDY, et al., 2019.

¹ BIOX: metodologia desenvolvida e patenteada em 1996 por BOOCOK *et al.*, cujo resultado é uma reação rápida, sem resíduos derivados do catalisador e facilitação da separação dos produtos de reação.

Um resumo sobre as vantagens e desvantagens, de cada uma destas formas de catálise utilizada na reação de transesterificação visando a produção do biodiesel, pode ser encontrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Características dos tipos de catálise

TIPO DE CATALISADOR	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Homogêneo Básico	<ul style="list-style-type: none"> - Altas velocidades de reação; - Condições brandas de reação; - Catalisadores relativamente baratos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensíveis a presença de ácidos graxos livres, podendo ocasionar a formação de sabão; - Necessidade de purificação e lavagens após a reação.
Homogêneo Ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Não é sensível à quantidade de ácidos graxos livres presentes no meio; - Pode ser usado no caso de matérias primas de reuso, como óleos residuais; - Possibilidade de realizar a reação de esterificação e transesterificação simultaneamente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa velocidade de reação; - Corrosivos; - Dificuldade de separação do catalisador no final da reação.
Heterogêneo Básico	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidade de reação mediana; - Fácil separação e recuperação do catalisador. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilidade quanto a presença de ácidos graxos livres; - Necessidade de regeneração do catalisador.
Heterogêneo Ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Independência da quantidade de ácidos graxos livres no meio; - A esterificação e a transesterificação podem ocorrer simultaneamente; - Facilmente separado ao final da reação; - O catalisador pode ser recuperado e reutilizado; - Menor grau de corrosão do que na forma homogênea. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos elevados; - Condições reacionais mais difíceis, devido a necessidade de uso de altas temperaturas, elevadas razões molares de álcool e óleo, além do elevado tempo de reação;
Enzimático	<ul style="list-style-type: none"> - Temperaturas amenas, assim como as da catálise homogênea em meio alcalino; - Catalisador de fácil remoção. 	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidade muito lenta; - Alto custo devido a especificidade do catalisador; - O metanol pode desativar as enzimas.

Fonte: adaptado de DOMINGOS, 2010.

3.3.3.1 *Catálise homogênea*

A catálise homogênea consiste naquela em que o catalisador está dissolvido no meio reacional. A forma mais utilizada é a transesterificação básica, a partir da utilização de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), e metóxidos de sódio e potássio (CH₃NaO ou CH₃KO). O tipo básico torna a reação mais rápida quando comparado à forma ácida (GARDY et al.; 2019).

Os catalisadores homogêneos podem ser encontrados, ainda, na forma de: hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos, além das bases não iônicas (DEBONI, 2017).

A catálise homogênea básica, utilizando hidróxido de potássio ou de sódio, com metanol ainda é a forma de produção de biodiesel mais utilizada. Isso ocorre devido ao fato de esta reação gerar altos graus de conversão sob condições amenas e por demorar aproximadamente 1 hora para finalizar (SEMWAL, et al., 2011).

A produção em larga escala nestas condições encontrou obstáculos, já que os custos do processo acabaram sendo altos, devido à grande quantidade de etapas de lavagem e purificação, visando que o nível de qualidade do produto exigido fosse atingido para atender as normas regulatórias vigentes. Além disso, há o fato de que há uma dificuldade de se lidar com diferentes matérias-primas, já que se as mesmas contiverem um alto teor de ácidos graxos livres, ocorrerá a formação de sabão, gerando problemas durante a separação dos produtos (SEMWAL, et al., 2011).

Este tipo de catálise gera grandes volumes de resíduos que podem impactar no processo de produção do biodiesel, tanto em relação ao custo quanto na questão ambiental (MONTELONGO et al., 2018).

Isto ocorre devido a necessidade de etapas de separação da glicerina produzida e de lavagens para purificação do biodiesel obtido, já que há limites bem definidos e baixos de quantidade de sódio, de potássio e de umidade no produto final (SEMWAL et al., 2011).

A catálise ácida é utilizada quando se faz necessária a realização da esterificação para que seja efetuada a transesterificação. Na primeira parte, ocorre a reação do óleo com o álcool na presença de um catalisador ácido e na segunda etapa, utiliza-se o produto obtido, com menor teor de ácidos graxos livres, que juntamente com o álcool e com um catalisador básico, resulta no biodiesel. Isto auxilia na questão de uso de matérias-primas de baixa qualidade, ou seja, possibilita o uso de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, evitando a formação de sabão (GARDY, et al.; 2019).

Os catalisadores mais utilizados nesta opção, são: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl), trifluoreto de boro (BF_3) e ácidos orgânicos sulfonados ($R-SO_3H$). Esta catálise é considerada mais lenta, pode causar problemas de corrosão dos equipamentos utilizados, é necessária a utilização de alta concentração de catalisador e alta temperatura e pode levar a formação de éter, reduzindo a conversão da reação (GARDY, et al.; 2019).

3.3.3.2 Catálise heterogênea

No caso da catálise heterogênea, temos o catalisador em uma fase diferente das matérias-primas a serem utilizadas. Esta rota vem ganhando destaque, pois é considerada mais amigável ao meio ambiente, devido a não necessidade de lavagem do produto obtido com água e a facilitação durante a separação dos produtos no final da reação. Uma outra vantagem deste tipo de catálise em relação à anterior, é que pode-se recuperar o catalisador, ativá-lo e reutilizá-lo, o que viabiliza uma redução do custo de operação (SEMWAL, et al., 2011).

Uma desvantagem que este tipo de catálise apresenta é a limitação da difusão, gerando três fases imiscíveis no meio, diminuindo a taxa de conversão. Este ponto pode ser melhorado com o uso de cossolventes, como: tetrahidrofurano (THF), sulfóxido de dimetil (DMSO), *n*-hexano e etanol (SEMWAL, et al., 2011).

Estes cossolventes possibilitam uma maior interação entre os reagentes, que são imiscíveis entre si, formando uma fase homogênea. Isso faz com que a taxa de conversão da reação seja maior, pois a presença deste produto supera a limitação de solubilidade entre os reagentes nos estágios iniciais da reação (KIM et al., 2004).

Os catalisadores sólidos ácidos são menos ativos, necessitam de temperaturas maiores e exigem um maior tempo de reação quando comparado aos catalisadores básicos. Porém, esta forma de catálise é mais estável e pode permitir o seu uso tanto para a reação de transesterificação, quanto para a esterificação. Isso facilita o uso de matérias-primas que contenham altos teores de ácidos graxos livres e de água. As zeólitas, argilas, óxidos de metal e mistura de óxidos de metais, ácidos suportados, óxidos de metais sulfatados, carbono amorfo, resinas de troca catiônicas entre muitas outras opções, são exemplos deste tipo de catalisador (GARDY et al.; 2019).

A catálise heterogênea traz a necessidade de se contornar algumas dificuldades, como: a baixa atividade em temperaturas amenas; a sensibilidade à água, para catálise básica; a

pequena área de superfície; a baixa porosidade; a limitação da transferência de massa; a degradação da estrutura do catalisador; a necessidade do uso de altas quantidades de metanol; longo tempo de reação, entre outras adversidades (GARDY et al.; 2019).

Os catalisadores sólidos básicos mais utilizados são os constituídos de óxidos de metais, óxidos de metais mistos, zeólitas, metal alcalino e metal alcalino terroso suportado, além de minerais de argila e resinas aniônicas (DEBONI, 2017).

As resinas aniônicas vêm sendo bastante estudadas para a produção de biodiesel, tanto em batelada, como em um processo contínuo. As resinas apresentam menores problemas ambientais, facilitam a separação dos produtos e diminuem os problemas com corrosão (HE et al., 2015).

Estas resinas são constituídas por uma matriz polimérica com grupos iônicos fixos, cujas cargas são neutralizadas pelas cargas opostas de íons móveis, os chamados contra-íons. A vantagem deste tipo de catalisador é que o mesmo pode ser regenerado após sua desativação, com o uso de uma solução que contenha o contra-íon que estava, anteriormente, presente na matriz. Quando esse trocador iônico, resina, entra em contato com um meio eletrolítico com contra-íons da mesma carga, ocorre uma migração, que só é finalizada após atingido o equilíbrio, havendo a neutralidade dos elétrons em ambas as fases (RAMKUMAR e MUKHERJEE, 2012; LITO et al., 2012).

A estrutura das resinas pode variar, tendo a possibilidade da presença de poros mínimos, macros ou nenhum poro. Elas podem ter natureza catiônica, aniônica ou, ainda, uma combinação destas características (NASEF e UJANG, 2012).

Uma resina aniônica que vem sendo estudada para a utilização na reação de transesterificação é a Amberlyst A26®, sendo fortemente básica, macrorreticular com amina quaternária. Ela é muito utilizada para catálise de condensação aldol, para remoção de complexos de metais de transição aniônicos, mercaptanas e ácidos de hidrocarbonetos, além de solventes não polares. As suas características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 5, a seguir (SIGMA-ALDRICH).

Tabela 5 – Propriedades Físico-Químicas da Amberlyst A26

Formato	Miçangas
Concentração de Regeneração	1 M em NaOH
Temperatura Máxima de Operação	60 °C
Matriz	Estireno-divinilbenzeno
Tamanho de Partícula	16-45 mesh (560 – 700 µm)
Tamanho do Poro	400 Å
Volume do Poro	0,30 mL/g
Área de Superfície	~30 m ² /g
pH	9.5 – 11.0

Fonte: Sigma-Aldrich

Os estudos sobre as resinas de troca iônica, iniciaram-se com Vicente et al. (1998) cujo objetivo era avaliar duas resinas de troca aniônica (Amberlyst A26 e Amberlyst A27) e uma catiônica (Amberlyst 15) em uma reação de transesterificação de óleo de girassol com metanol em batelada. Os resultados obtidos não foram promissores já que não foi atingido 1% de conversão em nenhuma das condições estudadas com este tipo de catalisador heterogêneo. Nas condições estudadas pelos autores, altos graus de conversão foram alcançados com o uso de hidróxido de sódio em catálise homogênea.

Contudo outros trabalhos encontrados na literatura citam a utilização de resinas de troca aniônica aplicadas para a reação de transesterificação obtendo elevados graus de conversão. Alguns destes trabalhos são descritos a seguir.

Ilgen et al. (2009) estudaram a reação para produção do biodiesel a partir do óleo de canola usando a resina Amberlyst A26 como catalisador e avaliaram a influência, na conversão da reação, de variáveis como: tempo, temperatura, tipo de álcool (metanol e isopropanol), razão molar álcool/óleo, quantidade de catalisador e efeito do cossolvente (tetrahydrofurano (THF) e *n*-hexano). A maior conversão alcançada foi de 67%, quando a reação foi conduzida a 45 °C, razão molar metanol/óleo 6:1, tempo de reação de 1,5 horas e 3% m/m de catalisador em relação ao óleo. Verificou-se também que, na presença de THF como cossolvente, a conversão reacional mantinha-se praticamente igual e que a presença do *n*-hexano não favorecia a conversão da reação.

Domingos (2010), por sua vez, analisou o uso da Amberlyst A26OH partindo do óleo de soja refinado com metanol e com etanol. Condições brandas de 60 °C, 1 hora de reação, relação molar de 13:1 de metanol e 2% de catalisador, levaram a resultados de 89% de conversão.

Ren et al. (2012) investigaram a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol em um reator de leito fixo com resina de troca aniônica D261 como catalisador heterogêneo. No trabalho citado foi estudada a influência na conversão da reação de variáveis como: relação molar álcool/óleo, vazão de reagentes, presença de cossolvente (éter metil-terc butílico, *n*-hexano, terc-butanol e tetrahidrofurano) e a presença de umidade na matéria-prima. Estes autores obtiveram uma conversão de 95,2% após um tempo de residência de 56 min, na temperatura de 323,15 K ao usar uma proporção molar álcool/óleo igual a 9:1, *n*-hexano como cossolvente utilizado na proporção mássica igual a 0,5 em relação ao óleo e uma vazão de reagentes igual a 1,2 mL/min.

Verificaram também que após 4 horas de reação, se faz necessária uma reativação da resina, pois a conversão passa a ser menor que 90%. Esta reativação se dá via lavagem com metanol por 20 min, lavagem com KOH em metanol em uma proporção de 5 w% por 90 min e uma lavagem com metanol até pH 7 (REN et al.; 2012).

Uma das razões pela qual a resina é desativada após um certo tempo de reação se dá pelo fato que o glicerol formado é adsorvido cobrindo os sítios ativos do catalisador. Outro fator importante é a perda dos íons hidroxilas deste catalisador heterogêneo, que pode ser evidenciado pela queda da capacidade de troca iônica após determinado tempo de reação, possivelmente devido a substituição dos íons hidroxilas pelos grupos de ácidos graxos durante a reação de transesterificação (REN et al.; 2012).

He et al. (2015) analisaram a esterificação e a transesterificação para produção de biodiesel em processo contínuo, combinando uma resina de troca catiônica, a NKC-9 e uma aniônica, a resina D261. A reação ocorreu a partir de uma mistura de ácido oleico e óleo de soja com metanol. Também foi adicionado um cossolvente, na proporção em massa de 1:2 de *n*-hexano em relação ao óleo de soja. A conversão encontrada para as condições reacionais de temperatura igual a 50 °C, taxa de 1,2 mL/min e razão molar de metanol para óleo igual à 1:3, foi de 95,1% e a resina aniônica utilizada foi regenerada online a cada 4 horas, devido a adsorção da glicerina.

Li et al. (2019) estudaram o comportamento da adsorção da glicerina obtida como coproduto da reação de obtenção do biodiesel. Neste estudo, identificou-se que o processo de adsorção deste produto secundário é uma combinação de mecanismos envolvendo tanto a sorção das ligações de hidrogênio quanto a difusão intra-partículas. Identificou-se que temperaturas baixas e menores tamanhos de partículas, favorecem a adsorção da glicerina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos itens 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentados neste capítulo, estão descritas as metodologias utilizadas para a caracterização da matéria-prima, realização da síntese e quantificação da reação de transesterificação via catálise heterogênea, assim como a metodologia para a caracterização da resina.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima (óleo de soja refinado da marca Liza), adquirida em mercados locais, foi caracterizada pela determinação dos índices de acidez (*IA*) e de saponificação (*IS*) e pela determinação da massa molar média.

4.1.1 Materiais e reagentes utilizados para a caracterização da matéria prima

Para a caracterização do óleo de soja refinado utilizou-se: álcool etílico anidro (Merck), fenolftaleína, solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 mol/L, solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L e balança de precisão Marte Científica modelo ATY224 (precisão de 0,1 mg).

4.1.2 Determinação do índice de acidez (IA)

O índice de acidez (*IA*) indica a quantidade necessária de hidróxido de potássio (KOH), em mg, capaz de neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo. A metodologia utilizada foi a proposta pela AOCS (1998^a) ensaio 5^a-40. Para a determinação do *IA* 10 g de óleo de soja foram adicionadas em um erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL de álcool etílico anidro neutralizado e gotas de fenolftaleína. A titulação foi realizada com solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L e com o volume gasto, calculou-se o índice de acidez utilizando a Equação 1.

$$IA = \frac{(C_{KOH} * M_{KOH} * V_{titulação} * f_{KOH})}{m_{amostra}} \quad (1)$$

Nesta equação, o IA representa o índice de acidez calculado em mg de KOH/g de amostra de óleo; C_{KOH} a concentração da solução alcóolica de KOH em mol/L, M_{KOH} a massa molar de KOH em g/mol, $V_{titulação}$ o volume gasto na titulação em mL, f_{KOH} o fator de correção da solução de KOH que foi utilizada e $m_{amostra}$ a massa de amostra de óleo em g.

4.1.3 Determinação do índice de saponificação (IS)

A determinação do índice de saponificação (IS) se faz necessária, pois ela indica a quantidade de base, em mg, para saponificar uma quantidade de óleo. A metodologia utilizada foi baseada na proposta por AOCS (1998b), ensaio 3b-76. Seguindo esta metodologia adiciona-se 1,5 g de óleo de soja em um erlenmeyer com boca esmerilhada juntamente com 25 mL da solução de KOH 0,5 mol/L. O sistema é aquecido e após entrar em ebulição é mantido em refluxo por 30 min. Passado este tempo, a mistura foi titulada a quente com a solução de HCl 0,5 mol/L. Este índice foi calculado utilizando a Equação 2.

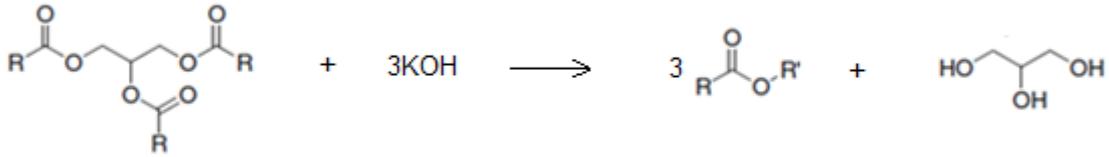
$$IS = \frac{(V_B - V_{titulação}) * C * M_{KOH} * f_{HCl}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

O IS representa o índice de saponificação em mg de KOH/g de amostra, V_B o volume gasto durante a titulação do branco em mL, $V_{titulação}$ é o volume gasto durante a titulação da amostra em mL, C_{HCl} é a concentração da solução de HCl em mol/L, M_{KOH} é a massa molar de KOH em g/mol, f_{HCl} o fator de correção da solução de HCl que foi utilizada e $m_{amostra}$ que é a massa de óleo em gramas.

4.1.4 Determinação da massa molar média do óleo

A reação que ocorre para a determinação da massa molar média do óleo, é apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Reação do óleo com hidróxido de potássio



A partir desta reação, nota-se que 1 mol de óleo reage com 3 mols de hidróxido de potássio (KOH), logo 1 molar de óleo, equivale a 3 molar de KOH.

Sabe-se que 1 grama de óleo equivale ao índice de éster que é igual a diferença entre o índice de saponificação (*IS*) e o índice de acidez (*IA*), como apresentado nas equações a seguir.

$$1 \text{ mol } \text{óleo} - 3 \text{ mol } \text{KOH} \quad (3)$$

$$1 M_{\text{óleo}} - 3 M_{\text{KOH}} \quad (4)$$

$$1 \text{ g } \text{óleo} - \left(\frac{IS - IA}{1000} \right) \quad (5)$$

A partir das premissas anteriores, pode-se determinar a massa molar média do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação, com base na Equação 6 a seguir.

$$\bar{M}_{\text{óleo}} = \frac{3000 * M_{\text{KOH}}}{IS - IA} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (6)$$

Na qual, $\bar{M}_{\text{óleo}}$ é a massa molar média do óleo em g/mol, M_{KOH} é a massa molar de KOH em g/mol, *IS* é o índice de saponificação e *IA* o índice de acidez.

4.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os materiais utilizados e a metodologia adotada para a condução das reações de transesterificação estão descritos nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5.

4.2.1 Materiais para as reações de transesterificação

Para a realização das reações de transesterificação em batelada utilizou-se: resina aniônica Amberlyst A26®; óleo de soja refinado (Liza); metanol (MERCK); *n*-hexano P.A

(Dinâmica), agitador orbital Innova 43-Incubator Shaker Series; balança de precisão Marte Científica, modelo ATY224 (precisão de 0,1 mg) e centrífuga Sorvall® Biofuge primo R.

4.2.2. Estudo da influência da quantidade de catalisador na reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada em erlenmeyers de 250 mL, nos quais adicionou-se diferentes quantidades da resina Amberlyst A26®, como indicado na Tabela 6. Estas quantidades foram calculadas percentualmente em relação a massa de óleo adicionada para a realização da reação.

Tabela 6 – Quantidade de resina Amberlyst A26® utilizada na reação de transesterificação

Catalisador (%)	Massa Correspondente (g)
1,0	0,30
1,5	0,45
2,0	0,60
2,5	0,75
3,0	0,90
3,5	1,05
4,0	1,20
4,5	1,35

Fonte: Autor

Em cada erlenmeyer contendo as quantidades pré determinadas de resina, adicionou-se 30 g de óleo e 12,4 mL de metanol (razão molar metanol/óleo 9:1), como sugerido por Ren et al. (2012). O conjunto foi colocado no agitador orbital a 50 °C e 300 rpm, por 90 min. Após este tempo, as amostras foram retiradas e centrifugadas a 4000 rpm por 15 minutos, sendo a fase superior separada e pesada. Esta fase foi utilizada para a determinação do teor de ésteres metílicos formados por cromatografia gasosa como descrito no item 4.3.

4.2.3. Estudo da influência do tempo de reação

Após o estudo da influência da quantidade de catalisador aplicado na reação de transesterificação, novas bateladas foram feitas a fim de verificar a influência do tempo de reação, também na conversão.

O processo foi realizado utilizando: 30 g de óleo, razão molar metanol/óleo 9:1 e quantidade percentual de resina Amberlyst A26® em relação a massa de óleo que forneceu a

maior conversão reacional no estudo anterior. As amostras foram preparadas como indicado no item 4.2.2 e colocadas no agitador orbital a 50 °C e 300 rpm sendo retiradas após início da reação nos tempos de: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min.

4.2.4 Estudo da influência do tempo de reação com a resina Amberlyst A26[®] seca

Este segundo estudo referente a influência do tempo de reação na conversão, foi realizado a partir da utilização de resina previamente seca. Para a secagem da resina, pesou-se uma certa quantidade do catalisador e o colocou em estufa a 50 °C, pesando-o a cada intervalo de tempo, até que a massa ficasse constante.

Para a reação de transesterificação, as amostras foram preparadas como indicado no item 4.2.2, utilizando a mesma quantidade de óleo e metanol, além de ter sido adicionada a quantidade de resina seca equivalente a maior conversão obtida no primeiro ensaio. O estudo da influência do tempo reacional foi realizado com a retirada de amostras do incubador orbital após início da reação nos tempos de: 15, 30, 60, 90, 105, 120 min.

As amostras coletas foram centrifugadas a 4000 rpm por 15 minutos, e a fase superior foi separada e pesada. Esta fase foi utilizada para a determinação do teor de ésteres metílicos formados por cromatografia gasosa.

4.2.5 Estudo da presença e quantidade de cossolvente na reação de transesterificação utilizando a resina Amberlyst A26[®] seca

Nesta etapa, para o estudo da reação de transesterificação, foram utilizados, novamente, 30 g de óleo de soja, razão molar metanol/óleo 9:1, 2,5% de resina Amberlyst A26[®] em relação à massa de óleo, previamente seca em estufa a 50 °C, e também foi adicionado ao meio reacional, *n*-hexano como cossolvente. Esta substância foi escolhida como cossolvente devido a sua atual utilização durante a extração do óleo de soja baseado no trabalho de Ren et al. (2012).

Primeiramente, o *n*-hexano foi adicionado ao meio reacional a uma razão mássica de 0,5 em relação a massa de óleo. As amostras foram, então, preparadas como indicado no item 4.2.4 e colocadas no agitador orbital a 50 °C e 300 rpm sendo retiradas após início da reação nos tempos de: 15 min, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min. Após este tempo, as amostras foram retiradas e centrifugadas a 4000 rpm por 15 minutos, e a fase superior foi separada e pesada após evaporação do *n*-hexano. Esta fase foi utilizada para a determinação do teor de ésteres metílicos formados por cromatografia gasosa.

Além da razão mássica de 0,5 de *n*-hexano/óleo, outros experimentos foram feitos para diferentes proporções de cossolvente considerando o tempo de reação igual a 90 minutos. As razões mássicas usadas foram iguais a 0,6; 0,8 e 1, em relação a massa de óleo. O procedimento utilizado na preparação das bateladas foi similar ao usado para a relação mássica *n*-hexano/óleo de 0,5.

As quantidades de cossolvente utilizadas foram definidas com base em trabalhos encontrados na literatura, como o de Ren et al. (2012), e via análise do diagrama de fases ternário para esta mistura de óleo-metanol-*n*-hexano.

O diagrama ternário para a reação de transesterificação nas condições determinadas e a 50 °C foi construído com a utilização do software Aspen Plus, utilizando os bancos de dados APV100 PURE 36 e o APV100 Biodiesel. O ácido graxo de maior composição na constituição do óleo de soja é o ácido linoleico, porém foi utilizada a trioleína para a montagem do diagrama por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes e por estar disponível no software. O pacote termodinâmico escolhido para determinação dos parâmetros de interação foi UNIFAC.

Este diagrama está apresentado no item 5.2.4, Figura 13, e foi utilizado para verificar as quantidades de cossolvente a serem adicionadas com o intuito de analisar a influência desta substância na conversão reacional.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS E CÁLCULO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO

A conversão da reação foi determinada por quantificação dos ésteres metílicos formados por Cromatografia Gasosa utilizando um Cromatógrafo Gasoso Shimadzu modelo MDGC/GC-MS2010 com detector FID e coluna HT-5. O método deste procedimento consiste em injetar as amostras na coluna do equipamento, sendo as mesmas arrastadas por um gás inerte. A interação dos compostos presentes na alíquota com as substâncias que compõem a coluna é o que vai definir os diferentes tempos de retenção que serão obtidos e que indicam cada componente gerado. A detecção é feita por um detector por ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*), por meio da influência da corrente que é gerada pela pirólise dos compostos orgânicos presentes.

O método de análise utilizado neste trabalho para identificação dos ésteres metílicos foi baseado em Silva (2018), que identificou os tempos de retenção dos diferentes ésteres presentes no óleo de soja e também levantou a curva de calibração de cada um deles, indicados no Apêndice A. Estas curvas de calibração foram utilizadas neste trabalho para o cálculo da

concentração de cada éster contido nas amostras após o processo de transesterificação em cada análise.

Para a análise, foi pesado uma alíquota, equivalente a uma gota, retirada da fase superior das amostras das diferentes bateladas realizadas. Então, com base na massa da alíquota diluiu-se a mesma, de maneira a ter 2 mg/mL, com hexano grau HPLC. As massas de cada amostra bem as massas das alíquotas e os volumes e *n*-hexano adicionado estão apresentados no apêndice B.

Utilizando os cromatogramas obtidos após as injeções das amostras juntamente com as curvas de calibração, é calculado a concentração de cada éster formado.

Sabendo a massa de óleo utilizada na reação e a massa molar média do óleo, pode-se determinar o número de mols do óleo adicionado na reação.

Sabendo-se o valor das concentrações, pode-se determinar a fração mássica de cada éster na alíquota, com a Equação 7.

$$f_i = \frac{c_{i,a} * v_a}{m_a} [m/m] \quad (7)$$

Onde, f_i é a fração mássica do éster *i*, $c_{i,a}$ é a concentração do éster *i*, v_a é o volume da diluição de hexano em mL e m_a é a massa da alíquota em mg.

Determinadas as frações mássicas e sabendo-se que a mesma é equivalente à massa da fase biodiesel (m_e), é possível calcular o número de mols de cada éster produzido (n_i), segundo a Equação 8.

$$n_i = \frac{f_i * m_e}{M_i} [mol] \quad (8)$$

A conversão da reação de transesterificação de cada condição estudada foi determinada pela Equação 9, que relaciona o número de mols de biodiesel produzido com o número de mols de biodiesel teórico calculado.

$$X = \frac{n_{biodiesel\ produzido}}{n_{biodiesel\ teórico}} * 100 = \frac{\sum n_i}{3 * n_{\acute{o}leo}} * 100 [\%] \quad (9)$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização da resina por MEV-FEG foi realizada com o objetivo de verificar a presença de umidade nos poros da resina e com o intuito de analisar possíveis alterações estruturais na retirada deste contaminante. Um microscópio de varredura de alta eficiência JEOL modelo JSM-7500F com emissão de elétrons por canhão de aplicação de campo elétrico foi utilizado. As imagens obtidas das amostras foram obtidas utilizando-se uma voltagem de aceleração de 2,00 kV e uma deposição com fio de carbono para viabilizar a condução elétrica.

As micrografias obtidas utilizaram elétrons secundários e aumentos de 50, 150, 1.000, 10.000 e 50.000X da imagem com resolução de 1 μm para que fosse possível realizar a análise da superfície dos materiais sólidos em alta resolução e de forma tridimensional das amostras da resina Amberlyst A26® *in natura* e seca a 50 °C.

Esta análise foi realizada em parceria com o Instituto de Química da UNESP, Araraquara.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos itens apresentados a seguir, 5.1 e 5.2, estão descritos os resultados obtidos por meio dos procedimentos e análises expostos anteriormente. Estas informações são provenientes da caracterização do óleo de soja e estudo das condições de reação de transesterificação.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

A produção do biodiesel requer algumas características em relação à matéria-prima utilizada, para tanto, a mesma foi caracterizada por meio da determinação dos índices de acidez (*IA*) e de saponificação (*IS*) e, da sua massa molar média ($\bar{M}_{\text{óleo}}$), como apresentada no item 4.1.

O índice de acidez, cuja metodologia para determinação está descrita no item 4.1.2, encontrado para o óleo de soja utilizado foi de $0,333 \pm 0,001$ mg KOH/g de óleo de soja. Este valor condiz com o que está apresentado para óleos de soja refinado segundo MAPA, N° 49 DE 22 DE DEZEMBRO DE 2006, que indica valores maiores que 0,2 mg KOH/g de óleo de soja. Este resultado indica, portanto, que o óleo apresenta baixo teor de ácidos graxos livres, sendo adequado para a produção do biodiesel por catálise básica.

O índice de saponificação, apresentado no item 4.1.3, determinado para a matéria-prima utilizada foi igual a $189,706 \pm 1,325$ mg de KOH/g de óleo de soja e também condiz com o valor apresentado segundo MAPA, N° 49 DE 22 DE DEZEMBRO DE 2006, variando de 189 a 195 mg KOH/g óleo de soja.

Com os valores dos índices de acidez e de saponificação foi possível determinar a massa molar média do óleo, de acordo com a metodologia apresentada no item 4.1.4, cujo resultado foi igual a 887,613 g/mol. Este valor foi utilizado para estabelecer as quantidades de cada reagente a ser utilizado na etapa de produção do biodiesel.

5.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando as condições fixas de: 30 g de óleo de soja, razão molar metanol/óleo de 9:1, 50 °C, pressão ambiente, e agitação de 300 rpm. A partir destes parâmetros, verificou-se a influência da quantidade de catalisador, do tempo reacional com a resina *in natura*, do tempo reacional com a resina previamente seca, e adição/quantidade de cossolvente na reação de transesterificação, sendo os resultados obtidos

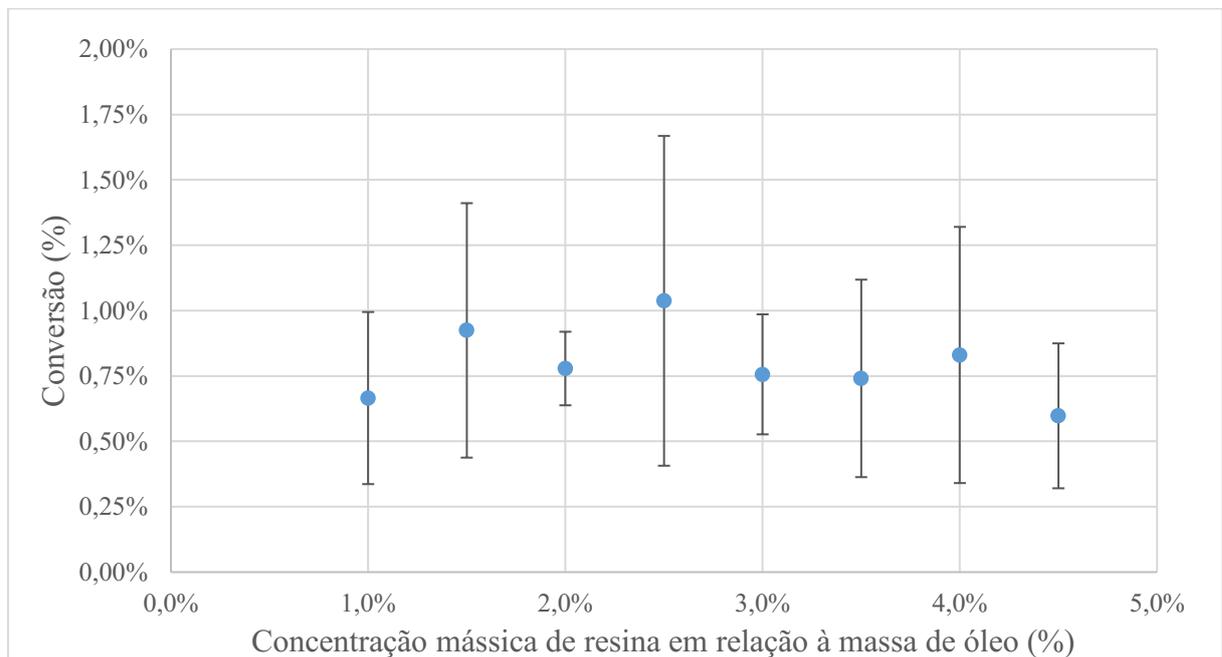
apresentados nos itens 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4. Os resultados obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa estão apresentados no Apêndice B.

No item 5.3 estão apresentados os resultados da análise de microscopia de varredura eletrônica das resinas seca e *in natura*.

5.2.1 Estudo da influência da quantidade de catalisador na reação de transesterificação

Para estudar o efeito da quantidade de catalisador na conversão da reação, a concentração mássica do catalisador em relação à massa de óleo variou de 1% a 4,5% m/m com intervalo de 0,5. As condições reacionais adotadas são as apresentadas no item 4.2.2, considerando o tempo de reação igual a 90 min. No gráfico da Figura 7 são indicados os valores obtidos de conversão média (%) da reação em função da quantidade de catalisador (%) adicionada nas condições já mencionadas.

Figura 7 – Conversão (%) da reação versus quantidade de catalisador (%)



Fonte: Autor

Observa-se que a conversão da reação é muito baixa nas condições propostas, alcançando o valor máximo de $1,04 \pm 0,01\%$ quando utilizada a quantidade de catalisador igual a 2,5%. Acima desta quantidade, se observa uma diminuição no grau de conversão.

A difícil interação entre os reagentes, que são imiscíveis entre si, a resistência de contato com o catalisador sólido e a possível formação de sabão, que pode ocorrer com a utilização de catalisador básico, principalmente com as quantidades de catalisador acima de 3% m/m em relação ao óleo, são apontados como causas da baixa conversão determinada.

Neste experimento pode ter ocorrido a formação de sabão uma vez que se observou a formação de uma camada esbranquiçada e gelatinosa sobre a fase superior após a centrifugação para a separação das fases e, também, devido a adsorção do glicerol pela resina, podendo ter ocorrido um possível isolamento dos sítios ativos.

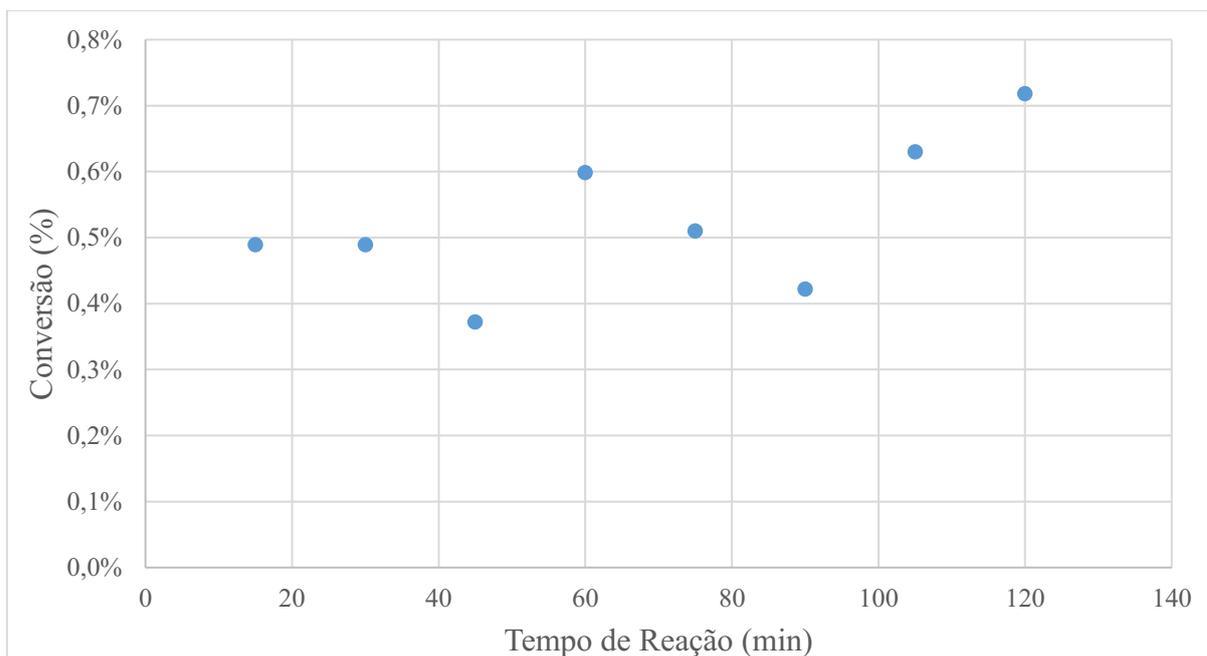
A adsorção do glicerol, apesar de causar a desativação da resina após certo tempo de reação, apresenta aspectos positivos, pois esse comportamento contribui para que o produto desejado (biodiesel) não necessite de tratamentos de purificação posterior e contribui para que ocorra um deslocamento da reação no sentido de produção do biodiesel.

5.2.2 Estudo da influência do tempo de reação de transesterificação

A influência do tempo de reação na conversão da transesterificação metílica do óleo de soja com a resina Amberlyst A26[®] foi estudada utilizando as mesmas condições, citadas anteriormente, quanto à razão molar álcool/óleo, temperatura, pressão e agitação. A quantidade de catalisador usada nesta parte do experimento foi a de 2,5% m/m em relação ao óleo, devido ao fato de não ter apresentado grandes diferenças entre os valores obtidos com a variação da quantidade de catalisador. Portanto, foi utilizada a quantidade intermediária entre os estudos de Ilgen et al. (2009) e Domingos (2010).

Prepararam-se, então, as misturas reacionais que foram incubadas no agitador orbital e retiradas de 15 em 15 minutos após início da reação até completar 120 minutos. Na Figura 8 pode ser observado os resultados obtidos de conversão da reação (%) em função do tempo de reação (min).

Figura 8 – Conversão da reação (%) em função do tempo de reação (min)



Fonte: Autor

Na Figura 8, nota-se que os valores obtidos para a conversão foram ainda mais baixos do que os apresentados na Figura 7, ficando menor do que o 1,04% obtido no estudo anterior para a mesma quantidade de catalisador e tempo. Há uma tendência de aumento da conversão com o aumento do tempo de reação, porém os valores obtidos não podem ser considerados razoáveis.

Os valores encontrados reforçam as possibilidades que levam a uma baixa conversão em catálise heterogênea, que são: a difícil interação dos reagentes com o catalisador sólido, agravada pela imiscibilidade entre os reagentes e a adsorção do glicerol pela resina. Acrescenta-se a essas causas outras duas questões: a possível presença de umidade na resina e a ordem de adição dos reagentes sobre a mesma. Recomenda-se que a resina primeiramente seja dispersa no álcool e depois seja adicionado o óleo sob agitação (ILGEN et. al., 2009), pois se o óleo for o primeiro reagente a ser adicionado, ele pode ser adsorvido no catalisador, isolando os sítios ativos. A presença de umidade pode causar a inibição do catalisador e também a formação de sabão (DEBONI, 2017). Revendo o procedimento experimental verificou-se que neste caso foi feita a adição dos reagentes em ordem inversa, o que pode ter contribuído para a menor conversão encontrada, além de ser usado o catalisador sem prévia secagem.

5.2.3 Estudo do tempo de reação com a resina Amberlyst® seca

Com base nas observações dos experimentos anteriores e devido a discussões encontradas em alguns trabalhos, determinou-se a necessidade de realização de tratamento prévio da resina, como por exemplo, por meio da secagem antes de utilizá-la na reação de transesterificação (DEBONI, 2017).

Na Tabela 5 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas da resina e se observa que a ativação e regeneração deste catalisador é feita com solução de NaOH (1M), portanto, deduziu-se que a presença da umidade pode ser considerada como sendo um resíduo deste processo. É sabido que em catálise básica, seja homogênea ou heterogênea, a presença de umidade é um dos fatores responsáveis pela saponificação, pois causam a hidrólise do óleo e também do biodiesel formado, gerando ácidos graxos, que na presença do catalisador, forma o sabão, substância viscosa e com aparência esbranquiçada como observado em amostras anteriores.

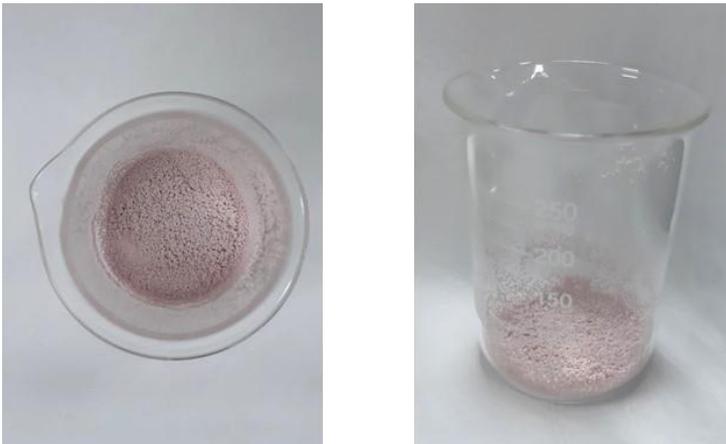
A secagem da resina, então, foi realizada em estufa a 50 °C até que a massa ficasse constante. Esta redução de massa foi de aproximadamente 52%, indicando uma grande quantidade de água em seus poros, o que interfere negativamente na reação de transesterificação. Na Figura 9, pode ser observada a resina *in natura* e na Figura 10, a resina seca em estufa.

Figura 9 – Resina Amberlyst A26® antes da secagem



Fonte: Autor.

Figura 10 – Resina Amberlyst A26® após a secagem

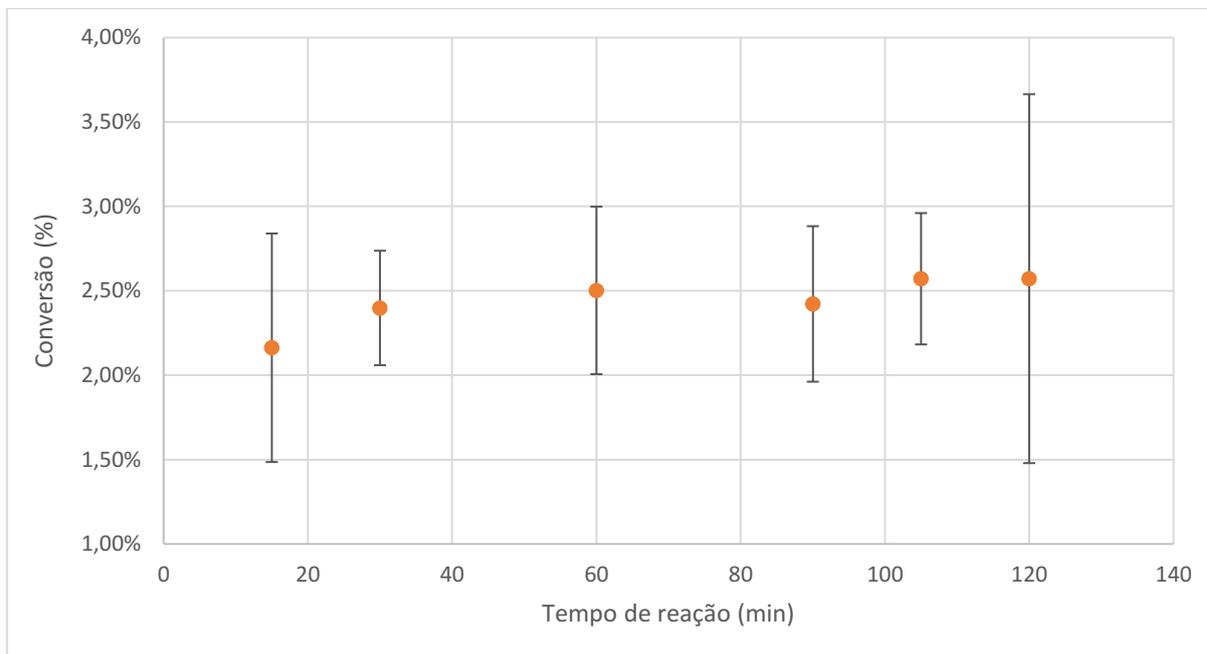


Fonte: Autor.

Observa-se que antes da secagem, a resina apresenta uma coloração rósea e as partículas se encontram aglomeradas, sendo de difícil manipulação. Durante o processo de secagem nota-se que o sólido vai se tornando esbranquiçado e mais solto.

Com a resina seca, a reação de transesterificação foi realizada nas condições descritas no item 4.2.4, com a quantidade de catalisador igual a 2,5% m/m em relação ao óleo. As amostras preparadas, então, foram incubadas no agitador orbital e retiradas de 15 em 15 minutos após início da reação até completar 120 minutos. Na Figura 11 pode ser observada a conversão média (%) da reação em função do tempo (min), além dos desvios padrões.

Figura 11 – Conversão (%) da reação em função do tempo de reação (min) com a utilização da resina previamente seca



Fonte: Autor

Os resultados indicaram uma pequena melhora no grau de conversão quando a resina foi seca, se comparado aos resultados obtidos com o uso de 2,5% de resina *in natura*, em qualquer tempo reacional. Observa-se também que há uma tendência de aumento da conversão com o aumento do tempo de reação, porém, após 60 minutos, a conversão de $2,50 \pm 0,01\%$ se mantém praticamente a mesma, variando muito pouco.

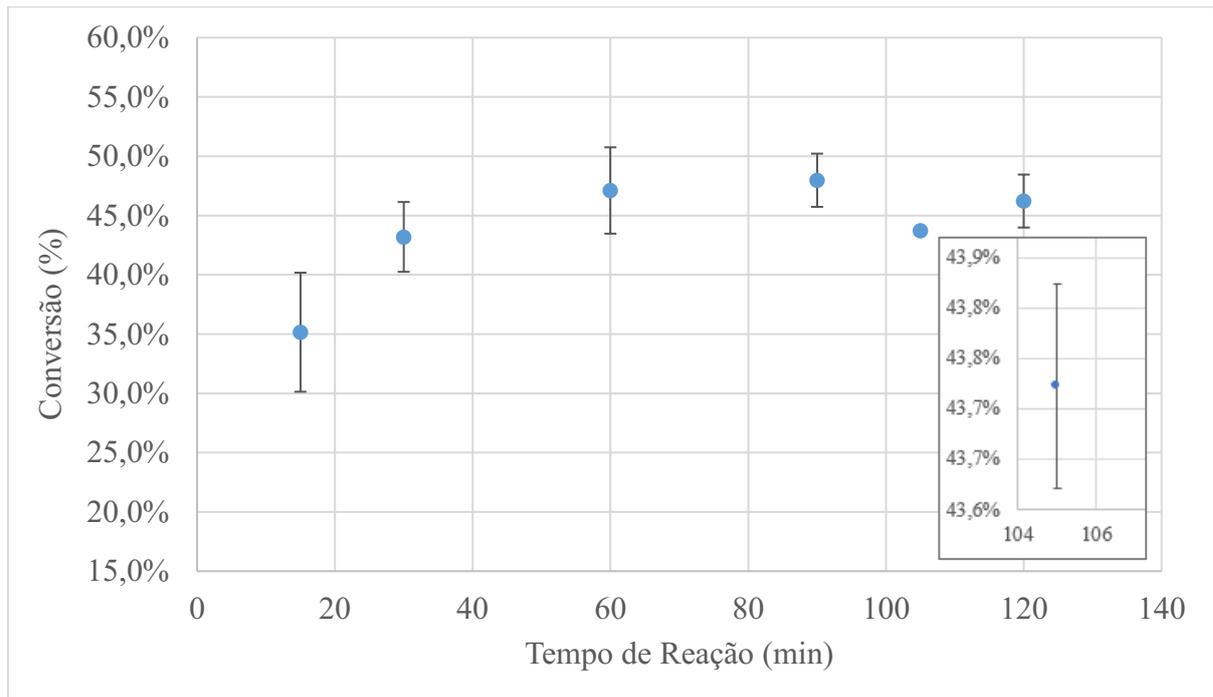
Na sequência dos experimentos passou-se a analisar a influência da presença de um cossolvente no meio reacional, pois esta adição possibilita uma maior interação entre os reagentes, imiscíveis entre si, formando uma fase homogênea quando adicionado em uma quantidade suficiente para atingir a miscibilidade mútua. Com isso, ele minimiza as condições desfavoráveis de difusão dos reagentes no catalisador.

5.2.4 Estudo da influência da adição e quantidade de cossolvente adicionado na reação de transesterificação

A reação de transesterificação metílica foi realizada utilizando: 30 g de óleo de soja refinado (LIZA); razão molar metanol/óleo 9:1; *n*-hexano como cossolvente adicionado em uma proporção mássica de 0,5 em relação à massa de óleo, e 2,5% de resina previamente seca

em estufa até massa constante. A reação foi conduzida a 50 °C, pressão ambiente e 300 rpm de agitação. Prepararam-se sete misturas reacionais, as quais foram incubadas no agitador orbital e retiradas após 15, 30, 60, 90, 120 minutos a partir do início da reação. Na Figura 12 é indicada a conversão média (%) da reação em função do tempo reacional (min).

Figura 12 - Conversão da reação (%) em função do tempo de reação (min) utilizando cossolvente na reação



Fonte: Autor

Tendo-se em conta a questão da solubilidade limitada entre óleos e álcoois, o uso de cossolventes pode ser interessante, pois eles influenciam diretamente nessa miscibilidade. Essa ideia foi utilizada para otimizar a transesterificação de óleos e álcoois, produzindo biodiesel.

Como pode ser observado na Figura 12, a conversão reacional aumentou significativamente ao se utilizar um cossolvente no meio reacional e com a secagem prévia da resina, havendo sinergia destes efeitos. É possível verificar no canto direito da mesma figura uma ampliação do ponto que representa a amostra retirada após 105 min de reação, pois, devido ao fato do desvio ser muito pequeno, este não pode ser observado na escala proposta do gráfico.

Ao se comparar os resultados das conversões indicadas nas Figura 11 e Figura 12, conclui-se que a adição de cossolvente apresenta maior influência na conversão reacional. Além disso, também se verifica que a conversão aumentou com o tempo, tendência já observada nos estudos anteriores. O aumento máximo ocorreu no tempo de 90 minutos, atingindo o valor de

47,97 ± 0,02%, porém a partir deste tempo, não foi verificada uma grande alteração, provavelmente devido a adsorção do glicerol sobre a resina.

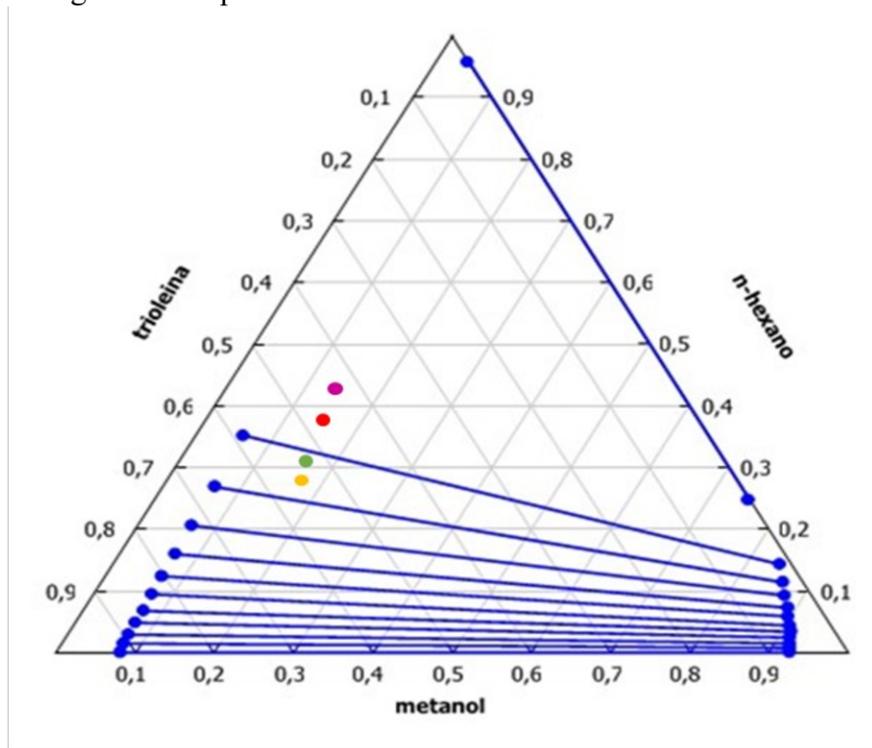
Após analisar a influência na conversão reacional da adição de cossolvente em proporção à massa de óleo, tendo como referência dados da literatura, foi construído o diagrama ternário para os componentes envolvidos na reação de transesterificação, a fim de verificar a possibilidade de obter uma melhoria na miscibilidade entre as fases, otimizando a conversão reacional.

Este diagrama é utilizado para representar a interação entre dois componentes imiscíveis após a adição no meio reacional de uma substância que apresente miscibilidade com estes dois componentes. Ocorre, então, uma miscibilidade mútua, promovendo a formação de uma fase única que, aplicada à reação de transesterificação, pode trazer a melhoria esperada.

O diagrama de equilíbrio ternário para o óleo (trioleína)-metanol-*n*-hexano gerado, no software Aspen Plus®, a 50 °C e 1 atm, está demonstrado na Figura 13. Nesse diagrama, os vértices do triângulo representam um único componente, e as laterais representam soluções binárias. Identificam-se ainda duas regiões, uma monofásica e outra bifásica, delimitadas pela curva binodal (envelope de fases) como apresentado na Figura 13, sendo representada por uma conexão imaginária entre os pontos azuis. A região fora da curva compõe a configuração monofásica do sistema, enquanto os pontos no interior da região representam a configuração bifásica. Os pontos azuis indicam o limite entre os aspectos monofásico e bifásico, chamados de pontos de coalescência ou *plat point*. No interior da região delimitada pela conexão entre os pontos azuis observa-se as linhas de amarração (*tie lines*), que são usadas para indicar a composição de cada fase que estão em equilíbrio (Kyle, 1999).

O ponto em amarelo, na Figura 13, representa o sistema estudado, considerando a proporção de 0,5 de *n*-hexano e, como observado, ele está na região de duas fases.

Figura 13 - Diagrama de equilíbrio: trioleína-metanol-*n*-hexano



- Proporção cossolvente/óleo = 0,5
 - Proporção cossolvente/óleo = 0,6
- Proporção cossolvente/óleo = 0,8
 - Proporção cossolvente/óleo = 1,0

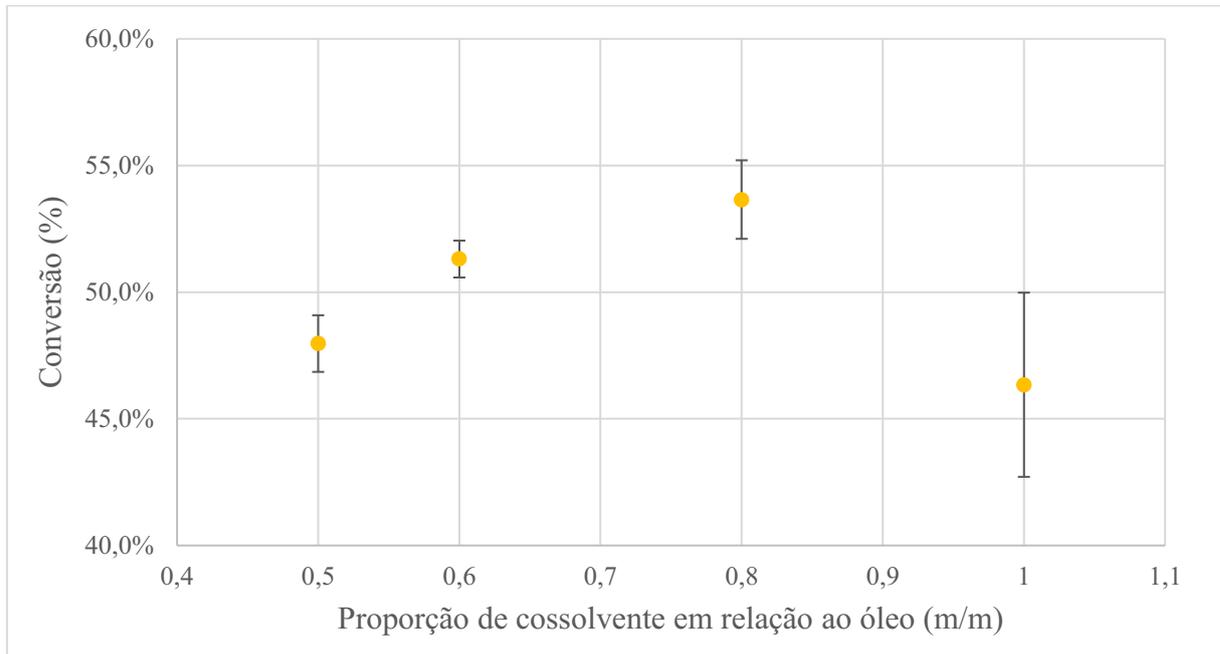
Fonte: Autor

Com o intuito de melhorar a conversão de reação, foi estudada outras proporções de adição de cossolvente. Desta forma, foi proposto estudar as razões mássicas de cossolvente em relação ao óleo de soja iguais a 0,6, 0,8 e 1, considerando o tempo de reação de 90 minutos, mantendo-se constante as outras condições reacionais.

Na Figura 13, o ponto verde representa a razão mássica cossolvente-óleo igual a 0,6, já o ponto em vermelho representa a razão de 0,8 e o ponto roxo a razão igual a 1. Todos os pontos sugeridos estão próximos a região de miscibilidade, mas ainda estão na região de duas fases.

Os resultados obtidos de conversão com as variações de proporção de cossolvente, estão apresentados na Figura 14, considerando 90 minutos de reação.

Figura 14 - Conversão de reação (X) em função da razão mássica *n*-hexano-óleo (m/m)



Fonte: Autor

O aumento da razão mássica de cossolvente de 0,5 para 0,8 gera um aumento da conversão; $47,97 \pm 0,02\%$ para $53,66 \pm 0,02\%$. É preciso se atentar ao fato de que para ocorrer este aumento na conversão se faz necessário o dobro de *n*-hexano, representando um maior consumo deste reagente, além do maior gasto energético em sua separação do produto formado. Ao se utilizar a razão mássica igual a 1, há uma diminuição na conversão reacional que pode ser causada pelo uso exagerado de cossolvente no meio, provocando uma diluição do sistema reacional e exercendo uma influência negativa. A conversão de $53,66 \pm 0,02\%$, alcançada, no entanto, ainda não representa um valor que gere um biocombustível que atenda às normas vigentes, pois há praticamente 50% de triglicerídeos que não foram convertidos.

Este sistema formado por óleo-metanol-*n*-hexano apresenta duas estreitas regiões de miscibilidade, como pode ser observado na Figura 13: uma região à esquerda do diagrama, com pouco metanol, e outra região representada no canto inferior direito, obtida com excesso de metanol. Trabalhar na região de miscibilidade obtida com pouco metanol, em termos reacionais, não seria vantajoso, pois como a reação de transesterificação é uma reação de equilíbrio, o álcool é normalmente utilizado em excesso, favorecendo o deslocamento da reação no sentido de formação dos produtos. Em contrapartida, trabalhar na região de miscibilidade com excesso exagerado de metanol poderá causar dificuldade durante a separação de fases após a reação,

pois o excesso de álcool causa a miscibilidade entre as fases leve (que contém o biodiesel formado) e a fase pesada (que contém a glicerina).

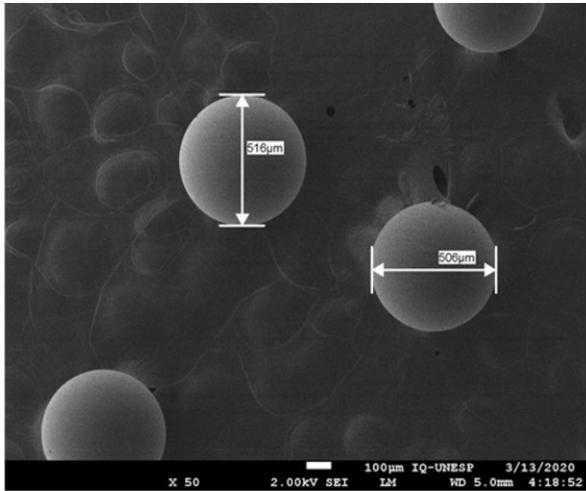
Analisando estes pontos, em termos de equilíbrio de fases, sugere-se que o *n*-hexano talvez não seja o melhor solvente para ser utilizado com o óleo de soja e metanol. Contudo, é inegável que a sua utilização proporcionou um aumento significativo na conversão da reação.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

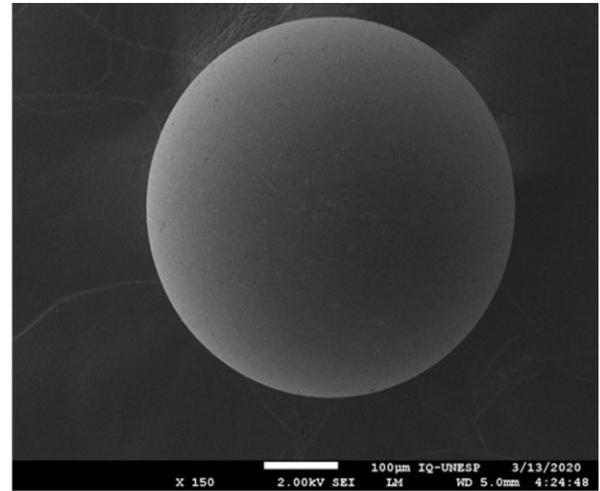
A verificação via literatura e por meio experimental, mostraram que após a secagem da resina, houve um aumento na conversão da reação. Com o intuito de analisar se há alguma alteração na estrutura da resina após esta operação, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura para amostras da resina Amberlyst A26® *in natura* e após secagem em estufa a 50 °C, até massa constante.

Na Figura 15 e na Figura 16, a seguir, pode ser observado as imagens obtidas da análise da resina *in natura* e após secagem respectivamente a fim de se verificar se houve alterações relevantes nos poros do catalisador antes de utilizá-lo na reação de transesterificação e para observar a morfologia da resina.

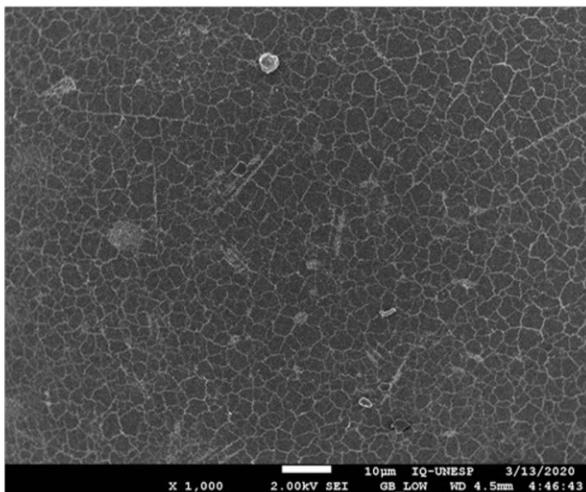
Figura 15 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da resina Amberlyst A26® *in natura* (a) zoom de 50X, (b) zoom de 150X, (c) zoom de 1.000X, (d) zoom de 10.000X e (e) zoom de 50.000X.



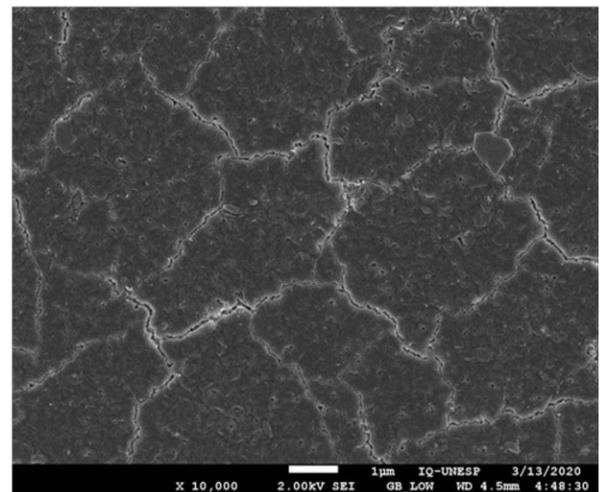
(a)



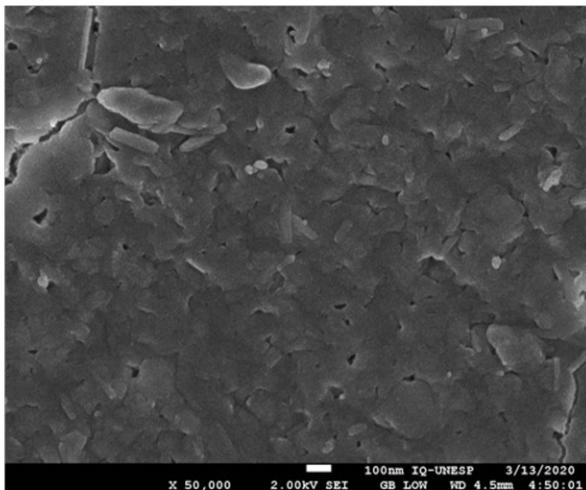
(b)



(c)



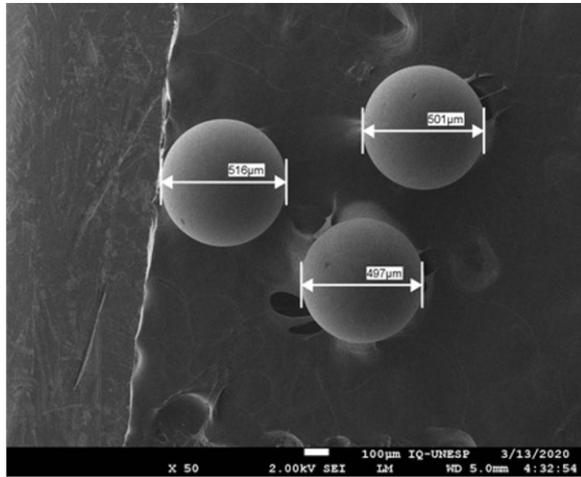
(d)



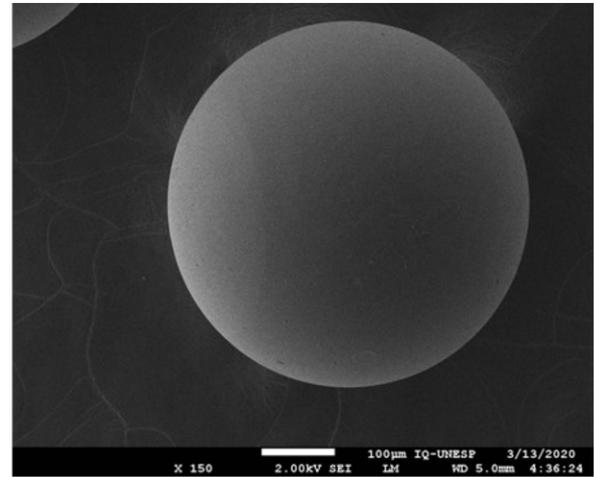
(e)

Fonte: Autor

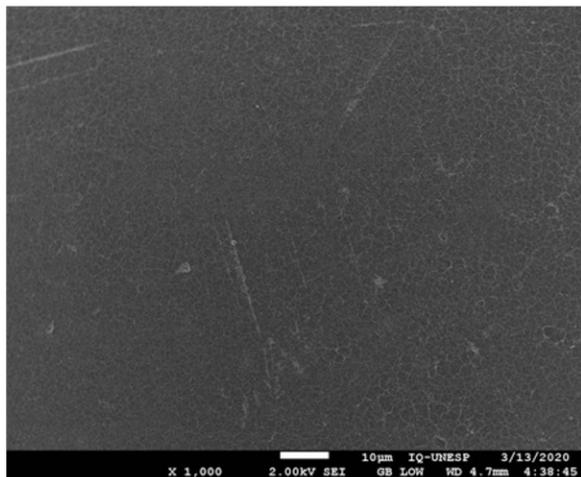
Figura 16 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da resina Amberlyst A26® seca em estufa (a) zoom de 50X, (b) zoom de 150X, (c) zoom de 1.000X, (d) zoom de 10.000X e (e) zoom de 50.000X.



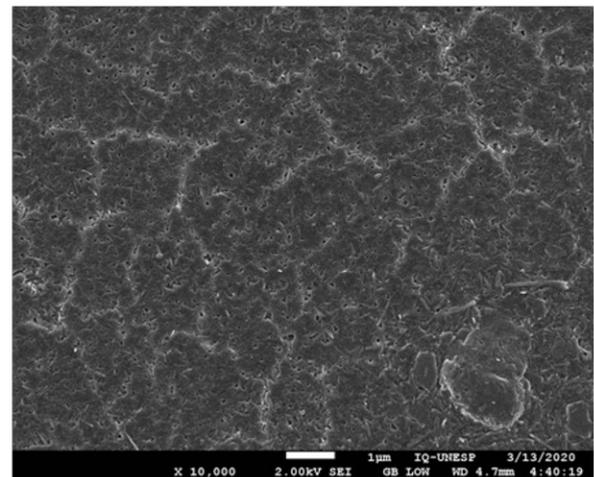
(a)



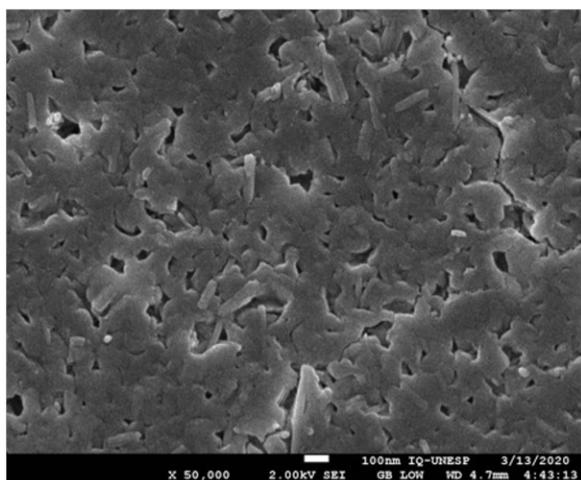
(b)



(c)



(d)



(e)

As imagens apresentadas indicam que a resina possui uma estrutura esférica e superfície lisa. Notou-se uma pequena variação quando o zoom de 1.000X foi aplicado para as duas amostras, sendo que a aparência da amostra seca apresenta vazios na superfície, diferentemente da amostra *in natura* que possui a superfície mais uniforme e lisa.

Isto pode apresentar um leve ganho de área superficial para a realização da catálise de reação, podendo interferir na conversão da reação.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi estudada a transesterificação metílica do óleo de soja com a resina de troca aniônica, Amberlyst A26[®], como catalisador heterogêneo. Todos os estudos realizados utilizaram a razão molar de álcool/óleo 9:1, temperatura de 50 °C, pressão ambiente e 300 rpm de agitação.

Inicialmente, foi realizado o estudo da influência da quantidade de catalisador adicionado no meio reacional, variando de 1 a 4,5% m/m em relação a quantidade adicionada de óleo de soja. O maior valor de conversão obtido foi igual a $1,04 \pm 0,01\%$ quando utilizado 2,5% da resina.

O estudo da influência do tempo de reação foi feito utilizando a quantidade de 2,5% de resina, porém não foi atingido o mesmo valor de conversão ($1,04 \pm 0,01\%$) para a amostra que utilizou o mesmo tempo de reação e mesma quantidade de catalisador.

Como sequência do estudo, a resina foi seca, sendo constatado um teor de umidade na ordem de 50%. Com a resina nesta condição, foram obtidos valores de conversão levemente maiores do que os obtidos ao se utilizar a resina úmida, chegando a um valor máximo de $2,50 \pm 0,01\%$ após 60 min de reação, não havendo grandes alterações após este tempo.

A fim de melhorar ainda mais o contato entre os reagentes, foi adicionado ao meio reacional o *n*-hexano como cossolvente, além da utilização da resina seca como forma de minimizar a saponificação da matéria-prima. Inicialmente realizou-se o estudo da adição da proporção igual a 0,5 de cossolvente/óleo m/m, sendo obtida uma conversão máxima de $47,97 \pm 0,02\%$.

Com o uso do diagrama ternário de fases para os componentes utilizados neste experimento, analisou-se outras três possibilidades de proporção mássica de cossolvente. Houve um aumento de conversão quando utilizada a proporção igual a 0,8, sendo atingido um valor máximo de $53,66 \pm 0,02\%$.

Os resultados mostraram, portanto, que o *n*-hexano pode não ser o melhor cossolvente a ser adicionado no meio reacional, já que o biodiesel obtido ainda apresenta 50% de triglicerídeos não convertidos. Porém, é inegável que houve uma grande melhora na conversão de reação após a sua utilização no meio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao tema estudado sobre a transesterificação utilizando óleo de soja, metanol e a resina Amberlyst A26[®], é sugerido:

- Estudar outros parâmetros que possam influenciar a conversão, como: agitação, temperatura, outros procedimentos de preparação da resina;
- Obter a cinética da reação de transesterificação com a resina Amberlyst A26;
- Realizar o processo de forma contínua em um reator de leito fixo e levantar parâmetros importantes como o tempo de residência;
- Utilizar outro cossolvente como o *terc* butanol.

REFERÊNCIAS

- ANP. **Biodiesel**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 18 nov. 2019.
- ANP. **Dados estatísticos**. 2019a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 18 nov. 2019.
- ANP. **Resolução ANP Nº 734, DE 28.6.2018 – DOU 29.6.2018**. 2018. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2018/junho&item=rانp-734-2018>>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- ANP. **Óleo Diesel passa a conter mínimo de 11% de biodiesel a partir de 1º de setembro**. 2019b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro>>. Acesso em: 18 nov. 2019.
- AOCS. **Official methods recommended practices of the American oil chemist’s society: method ca 5a-40: free fatty acids**, 5 ed. Illinois: American Oil Chemist’s Society, 1998a.
- AOCS. **Official methods recommended practices of the American oil chemist’s society: method ca 3b-76: free fatty acids**, 5 ed. Illinois: American Oil Chemist’s Society, 1998b.
- BOOCOOCK, D. G. B. et al. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass Bioenergy**. v.11, p. 43-50, 1996.
- DEBONI, T. M. **Desacidificação e Produção de Biodiesel no Processamento de Óleo de Soja Utilizando Resina Aniônica**. 185 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 181 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2018: Ano base 2017 Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 2018. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese%20do%20Relatório%20Final_2018_Web.pdf>. Acesso em: 1 de dezembro de 2019.
- EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Análise de Conjetura dos Biocombustíveis**. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro: EPE, 2019a.
- EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2019: Ano base 2018 Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 2019b. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese%20do%20Relatório%20Final_2019_Web.pdf>. Acesso em: 10 de dezembro de 2019.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Elementary Principles of Chemical Processes**. 3. ed., John Wiley & Sons, Inc., 2005. 712 p.

GARDY, J.; REHAN, M.; HASSANPOUR, A.; LAI, X.; NIZAMI, A. S. Advances in nano-catalysts based biodiesel production from non-food feedstocks. **Journal of Environmental Management**, 2019. Elsevier BV

GASHAW, A.; GETACHEW, T.; TESHITA A. A Review on Biodiesel Production as Alternative Fuel. **Journal of Forest Products & Industries**, p. 80-85. jan. 2015. Disponível em: <<http://researchpub.org/journal/jfpi/number/vol4-no2/vol4-no2-7.pdf>>. Acesso em: 09 out. 2018.

HE, B.; SHAO Y.; REN, Y.; LI, J; CHENG, Y. Continuous biodiesel production from acidic oil using a combination of cation- and anion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p.1-6, fev. 2015. Elsevier BV.

ILGEN, O.; AKIN, A. N.; BOZ, N. Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil Using Amberlyst-26 as a Catalyst. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 33, p. 289-294, 2009.

KIM, H.; Kang, B., Kim, M., Park, Y., Kim, D., Lee, J., Lee, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogenous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p.315-320, set. 2004. Elsevier BV.

KYLE, B. G. **Chemical and process thermodynamics**. 3. Ed. Prentice Hall PTR. Nova Jersey, EUA. 1999.

LI, R.; LIANG, N.; MA, X.; CHEN, B. HUANG, F. Study on the adsorption behavior of glycerin from fatty acid methyl esters by a tertiary amine-type anion exchange resin. **Journal Of Chromatography**, v. 1586, p.62-71, fev. 2019. Elsevier BV.

LITO, P. F.; CARDOSO, S. P.; LOUREIRO, J. M.; SILVA, C. M. Ion Exchange Equilibria and Kinetics. In: INAMUDDIN; LUQMAN, M. (Eds.). **Ion Exchange Technology I: Theory and Materials**. Netherlands: **Springer**, 2012. p. 51-120.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p.1-15, out. 1999. Elsevier BV.

MAPA. **Instrução Normativa 49/2006**, 22 de dezembro de 2006. Brasília, DF. DOU – Seção 1, nº 246, de 26/12/2006. Disponível em: <<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=26/12/2006&jornal=1&pagina=141&totalArquivos=328>>. Acesso em: 08 set. 2019.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p.248-268, 2006.

MONTELONGO, R. H.; SANDOVAL, J. P. G; ÁLVAREZ, A. G.; DOCHAIN, D.; GUARNICA, E. A. Biodiesel production in a continuous packed bed reactor with recycle: A modeling approach for an esterification system. **Renewable Energy**, v. 116, p.857-865, fev. 2018. Elsevier BV.

MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In *Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, n. 3, p.229-266, 25 mar. 2009. **Springer Science and Business Media LLC**.

NASEF, M. M.; UJANG, Z. Introduction to ion exchange processes. In: INAMUDDIN; LUQMAN, M. (Eds.). *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Netherlands: **Springer**, 2012. p. 1-39.

OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2018, OECD Publishing, Paris/Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. 2019.

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

PEREIRA, M. G.; CAMACHO, C. F.; FREITAS, M. A. V.; SILVA, F. S. The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p.3786-3802, ago. 2012. Elsevier BV.

RAMKUMAR, J.; MUKHERJEE, T. Principles of ion exchange equilibria. In: INAMUDDIN; LUQMAN, M. (Eds.). *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Netherlands: **Springer**, 2012. p. 41-49.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. **Revista Virtual de Química**, v.9, n. 1, p. 317-369, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

REIS, H. F. A. F.; LIMA, L. P.; PEREZ, R. Palma no Brasil Viabilidade da Produção de Óleo ou Biodiesel? **Revista de Política Agrícola**, v. 2, p. 20-30, 14 abr. 2017. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/167190/1/Palma-no-Brasil-viabilidade-da-producao-de-oleo-ou-biodiesel.pdf>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

REN, Y.; HE, B.; YAN, F.; WANG, H.; CHENG, Y. LIN, L. FENG, Y.; LI, J. Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 113, p.19-22, jun. 2012. Elsevier BV.

RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT, 2018. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2018/06/17-8652_GSR2018_FullReport_web_final_.pdf>. Acesso em: 01 de julho de 2018

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p.2151-2161, fev. 2011. Elsevier BV.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 416-421, 2007.

SIGMA ALDRICH. **Amberlyst® A26 hydroxide form**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 03 dez. 2018.

SILVA, M. S. R. **Estudo da produção de biodiesel via catálise enzimática**. 2018. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n.3, p.768-775, 17 mar 2009.

VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Ind. Crops Prod.** 8, 29–35. 1998.

YUN, L.; LING, W. Bio-diesel preparation from waste oil using cation exchange resin as heterogeneous catalyst. **Chemistry And Technology Of Fuels And Oils**, v. 45, n. 6, p.417-424, nov. 2009. Springer Science and Business Media LLC.

APÊNDICE A – Cromatogramas das Amostras Padrões

Na Tabela 7 são indicadas as massas molares dos ésteres metílicos que podem ser determinados na análise cromatográfica após esterificação metílica do óleo de soja, enquanto na Tabela 8 indica-se os tempos de retenção de cada éster e as curvas de calibração levantadas por Silva (2019).

Tabela 7 – Massas molares dos ésteres metílicos

Éster	Massa Molar (g/mol)
Laurato de Metila	214,34
Miristato de Metila	242,40
Palmitoleato de Metila	268,43
Palmitato de Metila	270,46
γ -Linolenato de Metila	292,46
Linoleato de Metila	294,34
Oleato de Metila	296,49
Estearato de Metila	298,50

Fonte: Adaptado de SILVA, 2019

Tabela 8 – Tempos de retenção e equação da curva de calibração para os ésteres

Éster	Tempo de Retenção	Equação da Curva de Calibração
Laurato de Metila	4,913 - 4,921	$C = 0,00000070391 * A$
Miristato de Metila	5,899 - 5,908	$C = 0,00000070450 * A$
Palmitoleato de Metila	6,990 - 7,008	$C = 0,00000072525 * A$
Palmitato de Metila	7,187 - 7,210	$C = 0,00000070882 * A$
γ -Linolenato de Metila	8,524 - 8,560	$C = 0,00000075647 * A$
Linoleato de Metila	8,733 - 8,784	$C = 0,00000067577 * A$
Oleato de Metila	8,818 - 8,855	$C = 0,00000077921 * A$
Estearato de Metila	9,168 - 9,199	$C = 0,00000072654 * A$

Fonte: Adaptado de SILVA, 2019

APÊNDICE B – Resultados da transesterificação

Na Tabela 9 estão descritos os valores obtidos de massa superior, representando a fase biodiesel, a massa de alíquota e o volume de *n*-hexano utilizados para a análise via cromatografia gasosa do estudo da influência da quantidade de catalisador. Nas Tabela 10 e Tabela 11, estão apresentadas as mesmas variáveis para o estudo da influência do tempo de reação com a resina seca e da variação da quantidade de cossolvente adicionada na reação, respectivamente.

Tabela 9 – Valores para análise da influência da variação da quantidade de catalisador

%Catalisador	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
	27,2	26,6	26,5	26,2	25,5	25,3		23,5
Massa Superior (g)	27,2	26,2	26,1	26,6	23,6	21,3	23,5	25,3
	27,7	29,8	28,0	26,6	26,6	26,5	25,6	15,6
	10,6	10,0	12,2	10,6	12,4	13,0		11,2
Massa Alíquota (g)	10,5	11,9	12,4	12,2	11,8	11,9	12,9	12,1
	15,2	14,4	12,6	15,1	13,8	12,0	9,7	11,3
	5,3	5,0	6,1	5,3	6,2	6,5		5,6
Volume <i>n</i> -hexano (mL)	5,3	6,0	6,2	6,1	5,9	6,0	6,5	6,1
	7,6	7,2	6,3	7,6	6,9	6,0	4,9	5,7

Fonte: Autor

Tabela 10 – Valores para análise da influência do tempo e uso de resina seca

Tempo (min)	15	30	60	90	105	120	135
	26,1	25,7	26,3	25,6	25,5	24,9	26,2
Massa Superior (g)	25,7	25,9	26,3	26,0		25,9	25,4
	23,9	25,0	19,1	24,0	24,5	24,9	24,6
	11,1	12,1	12,2	10,8	11,0	11,6	23,4
Massa Alíquota (g)	15,6	11,4	13,3	13,8		11,3	8,5
	16,2	13,9	12,9	14,8	12,3	22,2	14,5
	5,6	6,1	6,1	5,4	5,5	5,8	11,7
Volume <i>n</i> -hexano (mL)	7,8	5,7	6,7	6,9		5,7	4,3
	8,1	7,0	6,5	7,4	6,2	11,1	7,3

Fonte: Autor

Tabela 11 – Condições para análise da influência da quantidade de cossolvente

Quantidade cossolvente	0,5	0,6	0,8	1,0
Massa Superior (g)	24,0	23,8	24,3	25,2
	23,5	25,1	25,3	28,5
Massa Alíquota (g)	15,7	15,4	15,3	17,5
	15,7	16,6	17,2	16,4
Volume <i>n</i> -hexano (mL)	7,9	7,7	7,7	8,8
	7,9	8,3	8,6	8,2

Fonte: Autor

Nas Tabelas a seguir, estão apresentados os resultados obtidos dos tempos de retenção e a área dos picos gerados pela cromatografia gasosa, para cada estudo de influência de diferentes variáveis. Com estes valores foi possível determinar as conversões para cada situação analisada.

Tabela 12 - Resultados da cromatografia para bateladas com 1% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	1600,8	4120,7	2129,2
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	7486,9	19013,2	11248,8
Oleato	8,819	2717,7	8442,5	4459,3
Estereato	9,171	0	0	0

Fonte: Autor

Tabela 13 - Resultados da cromatografia para bateladas com 1,5% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	2563,0	5836,9	2314,5
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	11692,2	28118,6	12214,8
Oleato	8,819	4789,5	12235,5	4719,4
Estereato	9,171	0	1191,4	0

Fonte: Autor

Tabela 14 - Resultados da cromatografia para bateladas com 2% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	2826,5	3786,8	2588,9
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	13731,6	18389,3	13540,5
Oleato	8,819	5219,0	7976,1	5043,5
Estereato	9,171	0	0	0

Fonte: Autor

Tabela 15 - Resultados da cromatografia para bateladas com 2,5% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	3332,9	6679	2090,4
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	16980,4	33002	10953,5
Oleato	8,819	6074,1	13998,4	4074,3
Estereato	9,171	0	1363,9	0

Fonte: Autor

Tabela 16 - Resultados da cromatografia para bateladas com 3% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	1090,5	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	3710,4	4738	1907,4
Linolenato	8,526	0	1933,7	0
Linoleato	8,735	18622,2	11659,7	9921,3
Oleato	8,819	7127,1	9820,1	3713,4
Estereato	9,171	0	1018,4	0

Fonte: Autor

Tabela 17 - Resultados da cromatografia para bateladas com 3,5% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	2909,6	5566,8	1745,5
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	12106,6	27415,1	9107,5
Oleato	8,819	5055	11651,6	3338,7
Estereato	9,171	0	1219,7	0

Fonte: Autor

Tabela 18 - Resultados da cromatografia para bateladas com 4% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	2489,5	2251	5479,4
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	12390,9	10439,5	21371
Oleato	8,819	4517,2	4518,7	11334,2
Estereato	9,171	0	0	0

Fonte: Autor

Tabela 19 - Resultados da cromatografia para bateladas com 4,5% de resina

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	3035,7	3544,2	1884,6
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	14792,9	16184,6	9975,5
Oleato	8,819	6481,7	7423,2	3618,4
Estereato	9,171	0	0	0

Fonte: Autor

Tabela 20 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 15 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	11967,6	7044,4	7364,5
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	53187,4	34853,7	36428,1
Oleato	8,819	25952,2	15212,9	15702,3
Estereato	9,171	2764,3	1421	1486,5

Fonte: Autor

Tabela 21 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 30 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	10460,4	9558	8032,4
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	52954,6	47485,6	40588
Oleato	8,819	22642,5	20279	17782,3
Estereato	9,171	2247,8	2093,7	1753,9

Fonte: Autor

Tabela 22 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 60 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	11427,8	9629,1	10435,4
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	57693,2	46881,1	53040,6
Oleato	8,819	24330,6	20384,9	22707,3
Estereato	9,171	2489	2001,5	2202,8

Fonte: Autor

Tabela 23 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 90 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	10759,7	10188,9	7806,7
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	53511,4	51578,7	39081,8
Oleato	8,819	22873,3	21422,9	17267,4
Estereato	9,171	2268	2135,9	1699,9

Fonte: Autor

Tabela 24 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 105 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	11128,7	11335,9	9186,5
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	55877,3	56858,6	46690,1
Oleato	8,819	24035,1	25251,2	20469
Estereato	9,171	2331,3	2469,4	2000

Fonte: Autor

Tabela 25 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 120 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0	0
Miristato	5,901	0	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0	0
Palmitato	7,187	13484,4	10819,9	5602,1
Linolenato	8,526	0	0	0
Linoleato	8,735	68912,8	54317,8	26329,8
Oleato	8,819	29040,5	22808,3	11791,1
Estereato	9,171	2913,4	2306,6	1122,5

Fonte: Autor

Tabela 26 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 135 min

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 3)
Laurato	4,916	0	0
Miristato	5,901	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0
Palmitato	7,187	12199,6	8329,4
Linolenato	8,526	0	0
Linoleato	8,735	61662,5	40758,3
Oleato	8,819	25908,9	18003
Estereato	9,171	2572	1706,8

Fonte: Autor

Tabela 27 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,5 de cossolvente

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)
Laurato	4,92	0	0
Miristato	5,9	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0
Palmitato	7,19	168169,6	178635,2
Linolenato	8,53	0	0
Linoleato	8,74	936042,6	980112,6
Oleato	8,82	451794,2	471465,7
Estereato	9,17	42329,7	45420,3

Fonte: Autor

Tabela 28 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,6 de cossolvente

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)
Laurato	4,92	0	0
Miristato	5,9	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0
Palmitato	7,19	180846,5	179635,2
Linolenato	8,53	0	0
Linoleato	8,74	1098699,8	999112,6
Oleato	8,82	506774,1	481465,7
Estereato	9,17	48211,4	46420,3

Fonte: Autor

Tabela 29 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 0,8 de cossolvente

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)
Laurato	4,92	0	0
Miristato	5,9	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0
Palmitato	7,19	181846,5	181846,5
Linolenato	8,53	0	0
Linoleato	8,74	1118699,8	1098699,8
Oleato	8,82	506774,1	499350,8
Estereato	9,17	12432,2	45521,8

Fonte: Autor

Tabela 30 - Resultados da cromatografia para bateladas com resina seca e 1 de cossolvente

Ésteres Metílicos	TR	Área _(batelada 1)	Área _(batelada 2)
Laurato	4,92	0	0
Miristato	5,9	0	0
Palmitoleato	6,99	0	0
Palmitato	7,19	158499,4	158744,8
Linolenato	8,53	0	0
Linoleato	8,74	865112,1	851615,9
Oleato	8,82	395798,9	401134,2
Estereato	9,17	42804	35527,7

Fonte: Autor