UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
SNARD MENDONÇA SILVA

Interesterificação de *"blend"* de gordura animal e óleo de soja com acetato de metila para a produção de biodiesel e triacetina.

RIO DE JANEIRO
2018

SNARD MENDONÇA SILVA

Interesterificação de "*blend*" de gordura animal e óleo de soja com acetato de metila para a produção de biodiesel e triacetina.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientador: Prof. PhD. Donato Alexandre Gomes Aranda

RIO DE JANEIRO

2018

S586i

Silva, Snard Mendonça
Interesterificação de "blend" de gordura animal e óleo de soja com acetato de metila para a produção de biodiesel e triacetina. / Snard Mendonça Silva. -- Rio de Janeiro, 2018.
117 f.

Orientador: Aranda Donato Alexandre Gomes .
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Triacetina. 2. Interesterificação. 3. Biodiesel. 4. Óleos e Gorduras. I. Donato Alexandre Gomes , Aranda, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Snard Mendonça Silva

INTERESTERIFICAÇÃO DE "*BLEND*" DE GORDURA ANIMAL E ÓLEO DE SOJA COM ACETATO DE METILA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL E TRIACETINA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Examinada por:

Donato Alexandre Gomes Aranda (Orientador)

Suely Pereira Freitas

Evandro Brum Pereira

Marcio de Figueiredo Portilho

Epígrafe

“Primeiro, oração; depois, expiação; em terceiro lugar,
muito em ‘terceiro lugar’, ação.”

São José Maria Escrivá, Caminho, 82

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as constantes graças derramadas ao longo desse trabalho. E pela intercessão de Nossa Senhora, São José, São Miguel e meu anjo da guarda.

Agradeço também a minha esposa Sarah, que ajudou das mais diversas formas durante todo o andamento e conclusão desse trabalho. Não conseguiria sem você.

Aos meus pais e irmão por toda ajuda e incentivo, que deram força para prosseguir até o fim.

Ao meu orientador Donato, pela proposição do tema e por ter conduzido o andamento do mesmo.

Ao amigo Vitor “James” pela coorientação, ainda que não oficial, pelo incentivo desde a inscrição no mestrado, pela cessão do laboratório para execução de parte do trabalho, pela amizade e por toda ajuda.

Aos membros da banca que aceitaram avaliar esse trabalho.

Aos amigos e colegas de mestrado da UFRJ, por toda a ajuda, em especial, Mila, Lorena, Fábio, André, Lucas, Germildo, Jardel, Thales e Danilo.

Aos amigos e colegas da PBIO, pela ajuda e disponibilização do laboratório, em especial, Layla, Karla, Matheus, Luiz, Alan, Benjamin, Wagner, André e Antonieta.

Aos amigos e colegas do CENPES, pela ajuda e disponibilização do laboratório, em especial, Pedro Benevides, Sônia, Selma, Cléber, Klaire, Hercilio e Luiz Silvino.

Aos amigos e colegas da REVAP, pela ajuda e disponibilização do laboratório, em especial, Leandro, Erika, Rafael, Alex, Murilo, Habacuque e Bueno.

Aos amigos Renê e Roberta Vale pela logística para o recebimento dos reagentes.

Ao amigo Luiz Fernando pela ajuda em especial no início do mestrado.

À amiga Vanuza “Paraíba” pela ajuda providencial na impressão.

Aos amigos novos e antigos, sogros, cunhadas, colegas, irmãs do Carmelo Nossa Senhora Aparecida e todos os que torceram, rezaram e ajudaram ao longo dessa caminhada.

RESUMO

SILVA, Snard Mendonça. **Interesterificação de "*blend*" de gordura animal e óleo de soja com acetato de metila para a produção de biodiesel e triacetina.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018

A interesterificação é uma reação amplamente utilizada na indústria alimentícia para obtenção de lipídios estruturados com características físico-químicas específicas. No presente trabalho utilizou-se a reação de interesterificação para obtenção de biodiesel e triacetina. A triacetina é uma alternativa à glicerina; é solúvel em biodiesel e, segundo a literatura, melhora as propriedades a frio dos combustíveis. A reação ocorreu entre o acetato de metila e os triglicerídeos presentes no *"blend"* de gorduras animais e óleo de soja, variando-se a razão molar (RM) óleo:acetato de 1:1,8 e 1:10 à temperatura de refluxo, variando-se ainda a quantidade de catalisador (QC) entre 0,30 e 1,7%. Foi aplicado um planejamento experimental tipo DCCR para avaliar os efeitos dessas variáveis no rendimento ordinário, massa específica, acidez total, umidade, entupimento a frio bem como nos teores de triacetina, ésteres e glicerídeos. Realizou-se um teste adicional para validação do modelo, o qual indicava, por extrapolação, uma tendência a uma maior produção de triacetina nas condições de RM 1:12 e QC 0,5 % (m/v), sugerindo-o como um ponto ótimo local. Nesse trabalho, ficou demonstrado que é necessária uma adaptação aos métodos analíticos disponíveis para o monitoramento eficaz da qualidade do combustível. Adicionalmente, pôde-se supor que a produção de biodiesel desassociada da produção de glicerol é de mais fácil processamento, pois são somente necessários equipamentos como centrífugas e decantadores após a lavagem. Conclui-se, portanto, que a reação de interesterificação é tecnicamente viável do ponto de vista reacional.

Palavras chaves: Triacetina, Interesterificação, Biodiesel, Óleos e Gorduras

ABSTRACT

SILVA, Snard Mendonça. **Interesterificação de "*blend*" de gordura animal e óleo de soja com acetato de metila para a produção de biodiesel e triacetina.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018

The interesterification is a reaction widely used in the food industry to obtain structured lipids with specific physicochemical characteristics. The present work has used interesterification to obtain biodiesel and triacetin. Triacetin is an alternative to glycerin; is soluble in biodiesel and according to the literature improves the cold properties of fuels. The reaction occurred between methyl acetate and triglycerides present in the blend of animal fats and soybean oil, at reflux temperature, varying the molar ratio (RM) oil:acetate between 1: 1.8 and 1: 10 and the amount of catalyst (QC) still varying between 0.30 and 1.7%. A DCCR experimental design was used to evaluate the effects of these variables under ordinary yield, specific mass, total acidity, moisture, cold clogging, and the triacetin, esters and glycerides contents. An additional test was performed since the model indicated, by extrapolation, a trend toward increased production of triacetin at RM 1:12 and QC 0.5 % (m/v) condition, suggesting it as a local optimum. This work has shown that is necessary an adaptation to the analytical methods available for effective fuel quality monitoring. As well, it could be assumed that the production of biodiesel disassociated with the production of glycerol is easier to process, since, after washing, only centrifuges and decanters are required. It was conclude, therefore, that the interesterification reaction is technically feasible from a reactional point of view.
Keywords: Triacetin, Interesterification, Biodiesel, Oils and Fats

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Rota bioquímica de produção de ácidos graxos 18
FIGURA 2 Ácidos graxos saturados (a e c) e insaturados (b)..... 20
FIGURA 3 Exemplo de estrutura molecular e as principais formas de transições de fase sólido-líquido em triacilgliceróis. No detalhe, numeração que identifica estericamente as cadeias ligadas à estrutura glicérica 21
FIGURA 4 Formas polimórficas dos cristais de gorduras, incluindo possíveis transições e características..... 22
FIGURA 5 Radicais alílicos produzidos durante a autooxidação. (a) Dupla ligação isolada é deslocalizada por três carbonos. (b) Dienos ou polienos são deslocalizados por cinco carbonos. As setas indicam o sítio de ataque do oxigênio ao radical peroxil 23
FIGURA 6 Composição típica do grão da leguminosa soja em base seca (a) e em úmida (b) 24
FIGURA 7 Diagrama do processo de obtenção do óleo a partir do esmagamento da semente25
FIGURA 8 Diagrama do refino convencional do óleo de soja..... 26
FIGURA 9 Diagrama esquemático do processo de renderização de gorduras..... 27
FIGURA 10 Preços de óleo de soja e sebo bovino no Brasil 31
FIGURA 11 Reação clássica da metanólise (transesterificação) 32
FIGURA 12 Curva cinética da mistura reacional durante uma metanólise de óleo de soja a 50°C e Número de Reynolds 6200. (Δ) triglicerídeos;(●) éster metílico; (X) diglicerídeo; (□) monoglicerídeos; (■)glicerol. 32
FIGURA 13 Produção de glicerina associada à produção de biodiesel -2006-2015..... 34
FIGURA 14 Série histórica de produção de biodiesel no Brasil 35
FIGURA 15 Venda de diesel no Brasil 35
FIGURA 16 Importações de diesel no Brasil 35
FIGURA 17 Mudança no conteúdo de gordura sólida da graxa suína submetida a diferentes tratamentos..... 37
FIGURA 18 Mudança no conteúdo de gordura sólida no óleo de palma após interesterificação dirigida e randômica 37
FIGURA 19 Esquema comparando a diferença entre a randomização específica enzimática e a não específica 38
FIGURA 20 Mecanismo da interesterificação catalisada enzimaticamente 39
FIGURA 21 Formação do íon enolato 40
FIGURA 22 Mecanismo para o intercâmbio entre ésteres via íon enolato 40

FIGURA 23 Mecanismo de interesterificação intramolecular via enolato 41
FIGURA 24 Mecanismo de interesterificação via adição da carbonila 41
FIGURA 25 Reação de interesterificação em etapas 42
FIGURA 26 Moléculas presentes na interesterificação para produção de triacetina 43
FIGURA 27 Curva cinética de uma reação de produção de triacetina a 40°C e razão molar catalisador:óleo de 0,1:1. Ésteres metílicos (■), triacetina (●), diacetinmonoglicerídeo (□), monoacetindiglicerídeo (○) e triglicerídeo (▲). 44
FIGURA 28 Cromatograma obtido de uma amostra de interesterificação usando acetato de metila com razão molar acetato de metila:óleo 12:1 e razão molar metilato potássico:óleo 0,2:1 à temperatura de 50°C e tempo de reação 30 s. 45
FIGURA 29 Variação de propriedades com adição de triacetina ao biodiesel de colza. (a) Ponto de névoa; (b) Ponto de congelamento; (c) Ponto de entupimento de filtro a frio e (d) Viscosidade dinâmica..... 48
FIGURA 30 Variação de propriedades com adição de triacetina ao biodiesel de colza. (a) Número de cetano; (b) Poder calorífico superior; (c) Curva de destilação e (d) Ponto de fulgor 48
FIGURA 31 Composições e temperaturas de frações de destilados da mistura reacional 50
FIGURA 32 Diagrama ternário da mistura triacetina, diacetina e monoacetina sob pressão de 10 mmHg 50
FIGURA 33 Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido de água, triacetina e biodiesel a 27,5 °C 51
FIGURA 34 Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido de água, triacetina, biodiesel, diacetina, monoacetina e glicerol a 27,5°C 52
FIGURA 35 Influência de temperatura e quantidade de água no experimento de seletividade da diacetina em relação à triacetina. 53
FIGURA 36 Diagrama de blocos das principais etapas adotadas no presente trabalho 54
FIGURA 37 (a)Frasco reacional com anel de hashing, (b)conjunto reacional e (c)amostra durante reação 57
FIGURA 38 Etapa de purificação. (a) lavagem (b) rotavaporação (c) produto final 58
FIGURA 39 Detalhamento das fases de reação e purificação 59
FIGURA 40 Parâmetros analíticos RMN 61
FIGURA 41 Composição de triglicerídeos das matérias-primas 66
FIGURA 42 Índice de iodo e massa molecular média dos triglicerídeos 67
FIGURA 43 Espectro RMN de ^{1}H da amostra de gordura animal 67

FIGURA 44 Espectro de RMN de ¹H da amostra de óleo de soja 67
FIGURA 45 Perfil de cristalização da gordura animal..... 68
FIGURA 46 Perfil de cristalização do óleo de soja..... 69
FIGURA 47 Perfil de cristalização do éster obtido 70
FIGURA 48 Rendimento ordinário 71
FIGURA 49 Composição final dos produtos obtidos nos experimentos do planejamento fatorial 72
FIGURA 50 Cromatogramas de teor de éster sobrepostos..... 73
FIGURA 51 Pico relativo à triacetina 73
FIGURA 52 Cromatogramas de glicerídeos sobrepostos..... 73
FIGURA 53 Amostras 4, 5 e 7 após reação 75
FIGURA 54 Massa Específica das amostras a 20°C 75
FIGURA 55 Umidade e Índice de acidez total dos experimentos..... 76
FIGURA 56 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP) das amostras 77
FIGURA 57 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Rendimento Ordinário 78
FIGURA 58 Distribuição dos Resíduos - Rendimento ordinário..... 80
FIGURA 59 Superfície de respostas - Rendimento Ordinário 80
FIGURA 60 Projeção em curva de nível - Rendimento Ordinário 81
FIGURA 61 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Teor de Triacetina 82
FIGURA 62 Distribuição dos Resíduos -Teor de triacetina..... 83
FIGURA 63 Superfície de respostas - Teor de Triacetina..... 84
FIGURA 64 Projeção em curva de nível - Teor de Triacetina..... 84
FIGURA 65 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o Teor de Éster 85
FIGURA 66 Distribuição dos Resíduos - Teor de Éster 86
FIGURA 67 Superfície de respostas - Teor de Éster..... 88
FIGURA 68 Projeção em curva de nível - Teor de Éster..... 88
FIGURA 69 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o Teor de Triglicerídeos 89
FIGURA 70 Distribuição de resíduos - Teor de Triglicerídeos 90
FIGURA 71 Superfície de respostas - Teor de Triglicerídeos 91
FIGURA 72 Projeção em curva de nível - Teor de Triglicerídeos..... 91
FIGURA 73 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Teor de Diglicerídeos 92

FIGURA 74 Distribuição dos resíduos - Teor de Diglicerídeos 93
FIGURA 75 Superfície de respostas - Teor de Diglicerídeos 94
FIGURA 76 Projeção em curva de nível - Teor de Diglicerídeos..... 94
FIGURA 77 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC na Massa Específica..... 95
FIGURA 78 Distribuição dos Resíduos - Massa Específica 96
FIGURA 79 Superfície de respostas - Massa Específica 97
FIGURA 80 Projeção em curva de nível - Massa Específica..... 98
FIGURA 81 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o IAT 98
FIGURA 82 Distribuição dos Resíduos – IAT..... 99
FIGURA 83 Superfície de respostas - IAT 100
FIGURA 84 Projeção em curva de nível – IAT 101
FIGURA 85 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para a Umidade..... 101
FIGURA 86 Distribuição dos Resíduos – Umidade..... 102
FIGURA 87 Superfície de respostas - Umidade 103
FIGURA 88 Projeção em curva de nível - Umidade..... 103
FIGURA 89 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o CFPP..... 104
FIGURA 90 Distribuição dos Resíduos - CFPP..... 105
FIGURA 91 Superfície de respostas - CFPP..... 106
FIGURA 92 Projeção em curva de nível - CFPP 106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Aspectos estruturais dos ácidos graxos mais comuns 19
TABELA 2 Composição percentual mássica típica de algumas culturas 20
TABELA 3 Distribuição estereoquímica dos grupos acil em triglicerídeos e fosfolipídeos típicos da soja 24
TABELA 4 Composição típica de ácidos graxos de diversos tipos de sebos e graxas e óleos vegetais 29
TABELA 5 Distribuição dos ácidos graxos presentes nos TAG dos diversos depósitos de gordura animal 30
TABELA 6 Catalisadores para interesterificação 46
TABELA 7 Comportamento na cristalização e fusão, e entalpia envolvida no processo - DSC 49
TABELA 8 Análises físicas e químicas das matérias-primas 55
TABELA 9 Tabela de fatores 56
TABELA 10 Ensaios em batelada 56
TABELA 11 Tabela descritiva dos experimentos 56
TABELA 12 Caracterização das matérias-primas lipídicas 65
TABELA 13 Consolidação dos resultados 74
TABELA 14 Coeficientes de regressão - Rendimento Ordinário 79
TABELA 15 ANOVA para Rendimento Ordinário 79
TABELA 16 Coeficientes de regressão - Teor de Triacetina 82
TABELA 17 ANOVA para o Teor de Triacetina 83
TABELA 18 Coeficientes de regressão - Teor de éster 86
TABELA 19 ANOVA para o Teor de Éster 87
TABELA 20 Coeficientes de regressão - Teor de Triglicerídeos 89
TABELA 21 ANOVA para o Teor de Triglicerídeos 90
TABELA 22 Coeficientes de regressão - Teor de Diglicerídeos 92
TABELA 23 ANOVA para o Teor de Diglicerídeos 93
TABELA 24 Coeficientes de regressão - Massa Específica 95
TABELA 25 ANOVA para Massa Específica 96
TABELA 26 Coeficientes de regressão - IAT 99
TABELA 27 ANOVA para o IAT 99
TABELA 28 Coeficientes de regressão - Umidade 102

TABELA 29 ANOVA para a Umidade 102
TABELA 30 Coeficientes de regressão - CFPP 104
TABELA 31 ANOVA para o CFPP 105
TABELA 32 Condições do experimento em condições otimizadas. 107
TABELA 33 Resultados - Amostra otimizada 108

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANOVA – Análise das variâncias

AOCS – American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing & Materials

CFPP – Cold Filter Plugging Point (Ponto de entupimento de filtro à frio)

DAG – Diacilglicerol

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)

FAME – Fatty Acid Metyl Ester (Éster metílico de ácidos Graxos)

FAAE – Fatty Acid Etyl Ester (Éster etílico de ácidos Graxos)

FFA – Free Fatty Acid (Ácidos Graxos Livres)

FID – Flame Ionization Detector (Detector de ionização por chama)

FOB – Free On Board (Frete a cobrar)

GL – Graus de liberdade

IAT – Índice de Acidez Total

MAG – Monoacilglicerol

MBM – Meat and Bone Meal (Farinha de carne e osso)

MONG – Matéria Orgânica Não Glicérica

MQ – Média Quadrática

MSTFA – N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide

QC – Quantidade/concentração de Catalisador

RM – Razão Molar de acetato de metila : óleo (1:X)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SQ – Soma dos Quadrados

TAG – Triacilglicerol

VOC – Volatile Organics Compounds (Compostos Orgânicos Voláteis)

ρ – Massa Específica

SUMÁRIO

Capítulo 1 INTRODUÇÃO 16

Capítulo 2 REFERENCIAL TEÓRICO 18

2.1 Oleoquímica e química do biodiesel 18

2.1.1 Óleo de soja 23

2.1.2 Gordura animal 27

2.1.3 Binômio Biodiesel /Glicerina 31

2.2 Avaliação mercadológica do setor biodiesel 33

2.3 Interesterificação 36

2.3.1 Interesterificação enzimática 38

2.3.2 Mecanismo reacional da interesterificação química 40

2.3.3 Interesterificação aplicada à produção de biodiesel 41

2.4 Catálise 45

2.5 Triacetina 46

2.5.1 Efeito aditivo em combustíveis 47

2.5.2 Diagrama de fases e miscibilidade 49

Capítulo 3 MATERIAIS E METODOS 54

3.1 Preparação da matéria-prima 57

3.2 Etapa reacional 57

3.3 Etapa de purificação e lavagem 58

3.4 Caracterização dos produtos 60

3.4.2 Rendimento ordinário 60

3.4.2 DSC - *Differential Calorimetry Scanning* (Varredura diferencial de calorimetria) 60

3.4.3 RMN – Ressonância Magnética Nuclear 60

3.4.4 Índice de Acidez Total (IAT)/Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL) 61

3.4.5 Umidade 62

3.4.6 Massa Específica 62

3.4.7 Ponto de entupimento de filtro a frio 63
3.4.8 Teor de sabão 63
3.4.9 Cromatografia 63
3.5 Critérios da análise estatística 64
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
4.1 Caracterização das matérias-primas 65
4.2 Considerações a respeito da etapa reacional 69
4.3 Planejamento experimental 71
4.4 Análise estatística do planejamento fatorial 78
4.4.1 Para a resposta Rendimento Ordinário 78
4.4.2 Para a resposta Triacetina 81
4.4.3 Para a resposta Teor de Éster 85
4.4.4 Para a resposta TAG 89
4.4.5 Para a resposta DAG 92
4.3.6 Para a resposta Massa Específica 95
4.4.7 Para a resposta IAT 98
4.4.8 Para a resposta Umidade 101
4.4.9 Para a resposta da propriedade a frio (CFPP) 104
4.4.10 Consolidação do modelo para otimização 107
Capítulo 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 110
Capítulo 6 TRABALHOS FUTUROS 112
REFERÊNCIAS 113

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas têm sido repensadas sob dois novos crivos: o ambiental e o da eficiência energética. Neste cenário, processos e sistemas têm sido reformulados de modo a abranger conceitos de economicidade, sustentabilidade e viabilidade. Várias linhas de pesquisas que objetivam inserir alternativas com ciclo de vida mais "verde" a sistemas complexos, como o da matriz energética mundial, tem sido amplamente motivadas, uma vez que ainda são os combustíveis fósseis – essencialmente não renováveis – motrizes de grande parte desse sistema.

Como iniciativa já consolidada nos dias atuais temos a substituição ou ao menos mistura do diesel com o biodiesel. O diesel é a fração de petróleo dos motores de ciclo Diesel (à compressão) largamente usado em veículos leves (principalmente na Europa), em veículos pesados (modal rodoviário) e sistemas de aquecimento como caldeiras. Já o biodiesel conceitua-se como alquil-éster metílico ou etílico produzido, principalmente, pela transesterificação/alcoólise, uma catálise homogênea alcalina dos triglicerídeos sintetizados naturalmente ou não por seres vivos (vegetais, animais, bactérias ou algas) com um álcool.

O biodiesel é uma realidade implantada em alguns países e conta inclusive com uma legislação que obriga a mistura compulsória desse ao diesel. No Brasil, por exemplo, a lei n° 13.263 de 23/03/2016 estabelece a mistura de uma proporção fixada de 8% em volume ao diesel comercializado, e conta com cronograma de incrementos em intervalos periódicos para os próximos 36 meses. Esse percentual tem crescido ao longo dos anos e isso tem causado impactos positivos e negativos, impelindo os participantes da cadeia produtiva a se adaptarem.

Um aspecto relevante dessa evolução é o aumento da produção do coproduto dessa reação: a glicerina. Esta contém em torno de 80% de glicerol que é o propan-1,2,3-triol, e surge a partir da cadeia glicérica do triglicerídeo e corresponde, em termos mássicos, a cerca de 10% da fração de óleo alimentado. Todavia esse coproduto, por natureza, carrega a maioria das impurezas do óleo, o sal proveniente da neutralização do catalisador e umidade, fazendo com que tenha coloração e outros componentes comercialmente indesejáveis. Desse modo, a purificação passa a requerer um alto investimento, e como as margens de lucro no setor são apertadas devido ao preço da matéria-prima e a modalidade de leilão para a comercialização do biodiesel, sinergicamente colaboram para que a oferta da corrente suba e por uma das primícias da economia o preço diminua, causando incômodos logísticos e financeiros aos produtores.

Esse trabalho busca, portanto, avaliar condições de síntese de biodiesel por meio de uma reação interesterificação, tradicionalmente usada na indústria de óleos, para modificar as propriedades desses. Serão realizados testes com uma mistura (*blend*) de óleo de soja e gordura

animal (principalmente sebo bovino), que reagirá com acetato de metila e metóxido de sódio. Neste caso, solubilizada no biodiesel, obteremos triacetina em substituição à glicerina.

Devido à miscibilidade da triacetina no biodiesel até a proporção de 30 %, e também ser utilizado como aditivo em combustíveis para melhorar as suas propriedades a frio, o uso dessa rota é potencialmente promissora para produzir o biocombustível sem necessidade de muitas adaptações ao processo convencional e, ainda, simplificando a etapa de purificação.

O preço da triacetina flutua na faixa $900-1400/t, que é um valor superior ao valor médio encontrado para a glicerina "loira" bruta ($ 300-390/t) e semelhante à glicerina pura ($800-100/t). O acetato de metila e o metanol apresentam valores relativamente próximos ($600/t e $700-800/t, respectivamente). Dessa forma, o processo proposto tende a agregar valor comercial aos produtos.[1]

Os experimentos seguiram um planejamento estatístico fatorial, na qual se avaliou os efeitos da variação da razão entre óleo e acetato e a quantidade de catalisador utilizado sobre parâmetros de qualidade como rendimento ordinário, massa específica, acidez total, umidade, entupimento a frio bem como nos teores de triacetina, ésteres e glicerídeos.

Nos capítulos 1 e 2 desse trabalho foi abordado a introdução e o referencial teórico que serviu para embasar as práticas descritas no capítulo 3, que compreende os materiais e métodos. No capítulo 4, apresentou-se os resultados obtidos e a avaliação sistemática do planejamento experimental. No capítulo 5 expôs-se uma breve conclusão a respeito dos resultados obtidos. E por fim, as referências encerram esse trabalho.

[1] Todos os valoresdas cotações dos produtos foram estimados por meio do site < https://portuguese.alibaba.com/> na data 27/04/2018, e são estimados sem o valor do frete (em inglês, Free On Board – FOB) do mercado chinês.

Capítulo 2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Oleoquímica e química do biodiesel

A humanidade conhece mais de 1000 ácidos graxos, dos quais apenas 20 ou menos têm sido usados comercialmente. Esses, em geral, possuem cadeias carbônicas entre 12 e 18 carbonos, e são encontrados esterificados com o glicerol na forma de triacilgliceróis [TAG] (SCRIMGEOUR, 2005) (NELSON e COX, 2002).

Tais moléculas são usadas por alguns organismos como armazenamento de energia, seja para desenvolvimento da semente em nova planta, seja como isolante térmico e reserva de baixa densidade como nos adipócitos animais, que por serem hidrofóbicas não retém líquidos (NELSON e COX, 2002). Na FIGURA 1 ilustra-se a rota bioquímica que os organismos

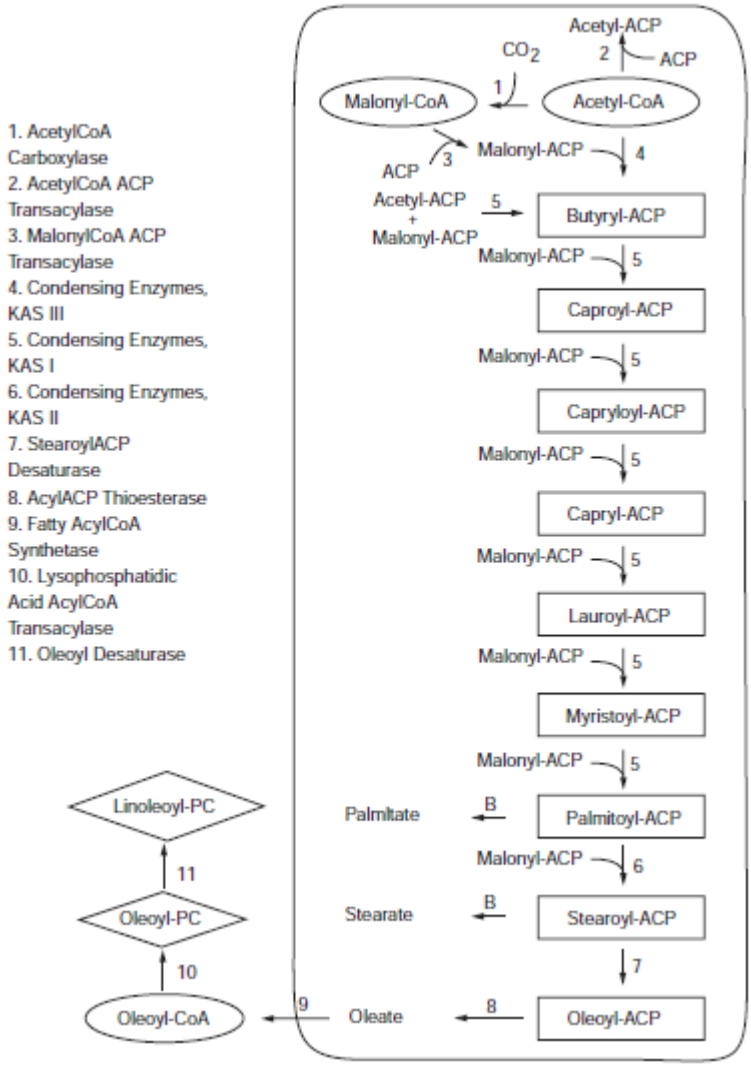


FIGURA 1 Rota bioquímica de produção de ácidos graxos
Fonte: Mckeon (2005)

utilizam para sintetizar os ácidos graxos, que motiva o fato da maioria dos ácidos indicados na TABELA 1 terem cadeias em números pares de carbono.

TABELA 1 Aspectos estruturais dos ácidos graxos mais comuns

Nomenclatura usual	Simbologia	Insaturações (se presente)
Saturados		
Láurico	12:0	-
Mirístico	14:0	-
Palmítico	16:0	-
Esteárico	18:0	-
Monoinsaturados		
Oleico	18:1	9c
Petroselínico	18:1	6c
Erúcico	22:1	13c
Poliinsaturados (não conjugados)		
Linoleico	18:2	9c12c
Linolênico (α)	18:3	9c12c15c
Linolênico (γ)	18:3	6c9c12c
Poliinsaturados (conjugados)		
Eleostárico	18:3	9c11t13t
Calêndico	18:3	8t10t12c
Oxigenados		
Ricinoleico	18:1	12-OH 9C
Vernólico	18:1	12,13-epoxi 9c

Fonte: Gunstone (2005) (Adaptado)

"As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são principalmente determinadas pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia de hidrocarboneto" (NELSON e COX, 2002). A FIGURA 2 mostra exemplos de ácidos graxos saturados e insaturados e como isso se reflete espacialmente nas cadeias. As TABELA 1 e TABELA 2 apresentam, respectivamente, alguns aspectos estruturais das cadeias orgânicas, como tamanho, número e posição de insaturações em sua notação clássica; e a composição típica desses ácidos graxos em diversas matrizes.

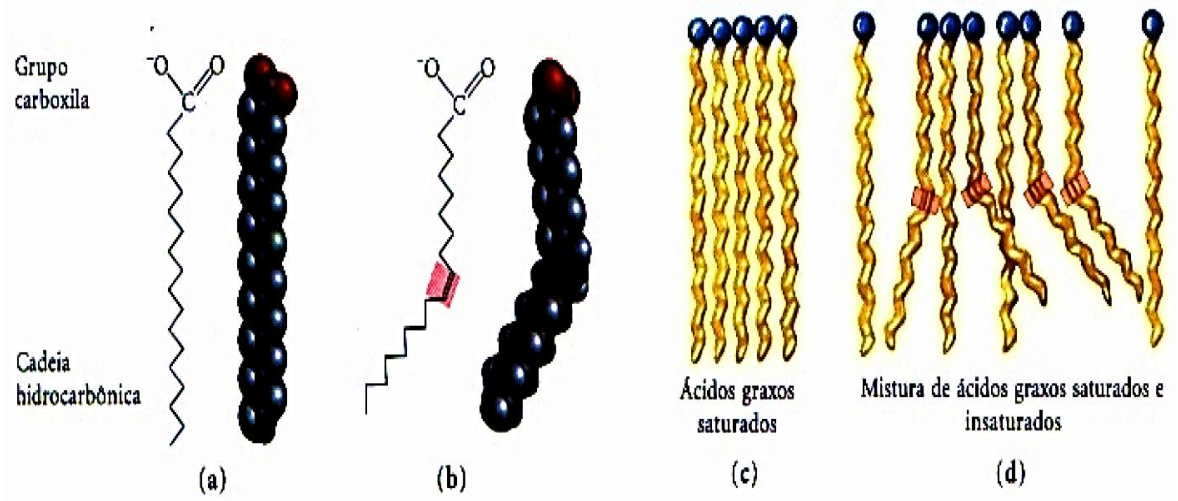


FIGURA 2 Ácidos graxos saturados (a e c) e insaturados (b)
Fonte: Nelson e Cox (2002)

TABELA 2 Composição percentual mássica típica de algumas culturas

Oleaginosa	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Manteiga de cacau	26	34	35	-	-
Milho	13	3	31	52	1
Algodão	27	2	18	51	<1 %
Amendoim	13	3	38	41	<1 %
Linhaça	6	3	17	14	60
Oliva (azeitona)	10	2	78	7	1
Palma	44	4	39	11	<1 %
Oleina da Palma	41	4	31	12	<1 %
Estearina da Palma	47-74	4-6	16-37	3-10	-
Colza/canola (baixo teor de ác. erúcico)	4	2	56	26	10
Óleo de farelo de arroz	20	2	42	32	-
Cártamo	7	3	14	75	-
Cártamo (alto teor de ác. oleico)	6	2	74	16	-
Gergelim	9	6	41	43	-
Soja	11	4	22	53	8
Girassol	6	5	20	60	<1 %
Girassol (Sunola)	4	5	81	8	<1 %
Girassol (Nusun)	4	5	65	26	-

Fonte: Gunstone (2005) (adaptado)

A distribuição dos ácidos graxos que ocorrem naturalmente nos TAG não é randômica. Os padrões taxonômicos nos óleos vegetais disponibilizam os ácidos graxos saturados quase que exclusivamente na posição sn-1 e sn-3, enquanto que nas gorduras provenientes do reino animal as porções saturadas ocupam preferencialmente a posição sn-2 (ROUSSEAU e MARANGONI, 2002). Essa denominação das posições da cadeia glicérica é comumente

utilizada na literatura para identificar a conformação espacial dos compostos. Na FIGURA 3 exemplifica-se o uso dessa notação. Dependendo da disposição dos ácidos graxos nessas posições, há diferença no perfil de cristalização dos lipídeos. Uma vez que essas moléculas se empacotam de maneira diferente, o comportamento macroscópico muda sensivelmente. Esse fenômeno é conhecido como polimorfismo e é ilustrado na FIGURA 4. Algumas conformações polimórficas apresentam estruturas cristalinas mais estáveis, e essas influem nas características de textura ou temperatura de cristalização.

É coerente se supor que a estrutura dos triacilglicerídeos seja resultante, tanto da distribuição regular dos ácidos graxos em sua cadeia glicérica, quanto da sua distribuição estatisticamente limitada. Pois essa distribuição reflete a resposta intrínseca dos organismos vivos na adaptação da sua estrutura ao ambiente e às funções biológicas (UCCIANI, DEBAL, 1996) *apud*. (XU *et al.* 2006).

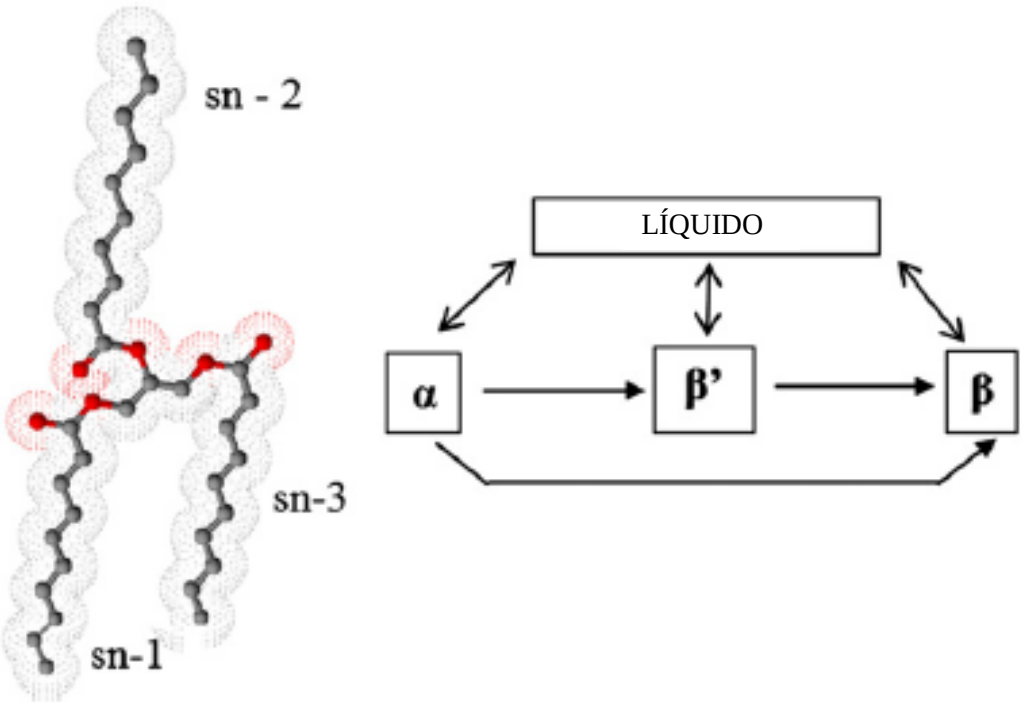


FIGURA 3 Exemplo de estrutura molecular e as principais formas de transições de fase sólido-líquido em triacilgliceróis. No detalhe, numeração que identifica estericamente as cadeias ligadas à estrutura glicérica
Fonte: Santos, Gerbaud e Le Roux (2013) (adaptado).

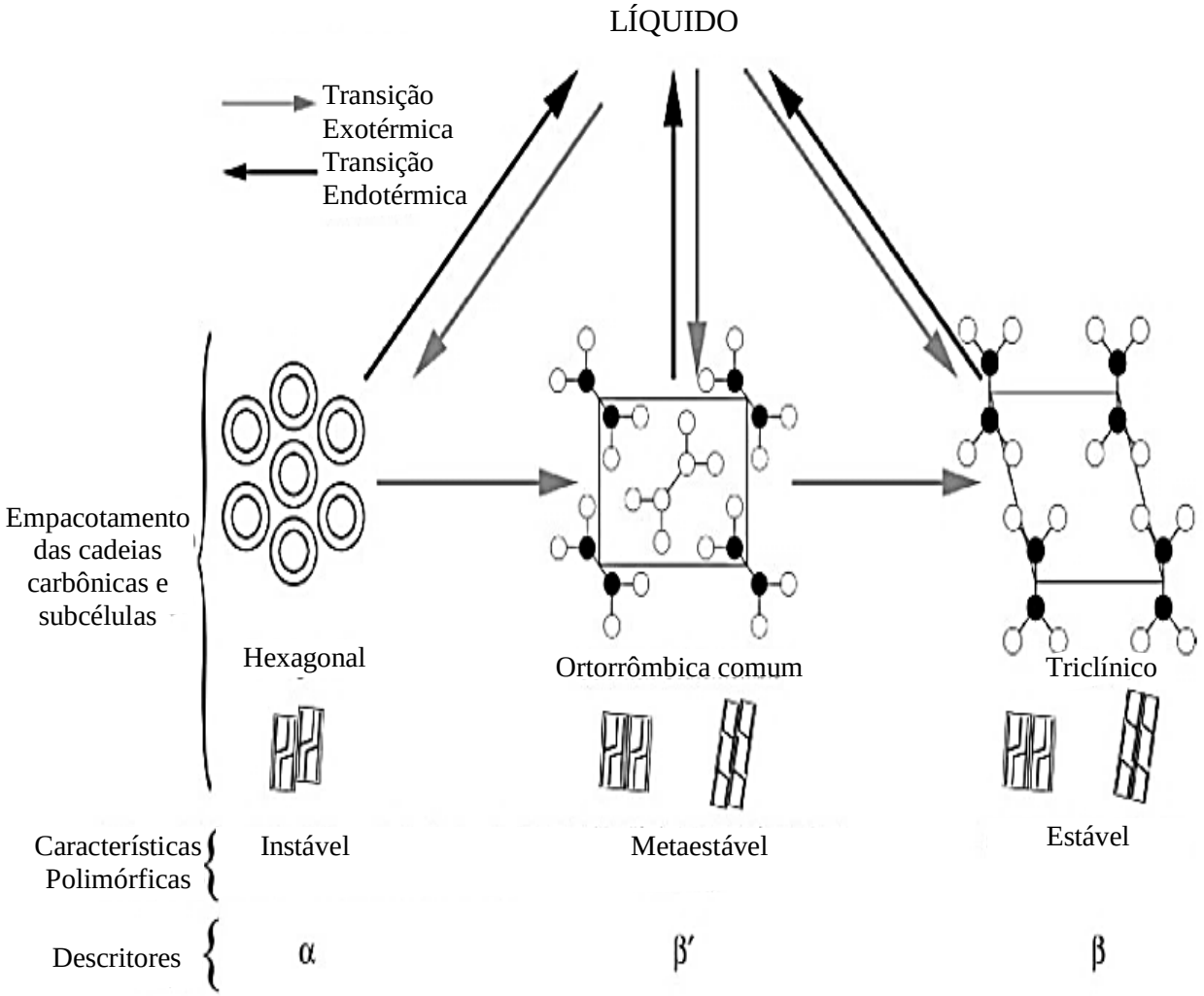


FIGURA 4 Formas polimórficas dos cristais de gorduras, incluindo possíveis transições e características
Fonte: Rye, Litwinenko e Marangoni (2005) (adaptado)

As insaturações presentes nessas cadeias graxas têm influência direta na estabilidade química do composto, pois as duplas ligações, principalmente se forem conjugadas, formam os chamados carbonos alílicos que são mais suscetíveis à oxidação. Essas, ainda influenciam no grau de empacotamento das cadeias, modificando sua viscosidade e propriedades a frio (SCRIMGEOUR, 2005) (GUNSTONE, 2005). A FIGURA 5 ilustra a presença do carbono alílico na cadeia carbônica.

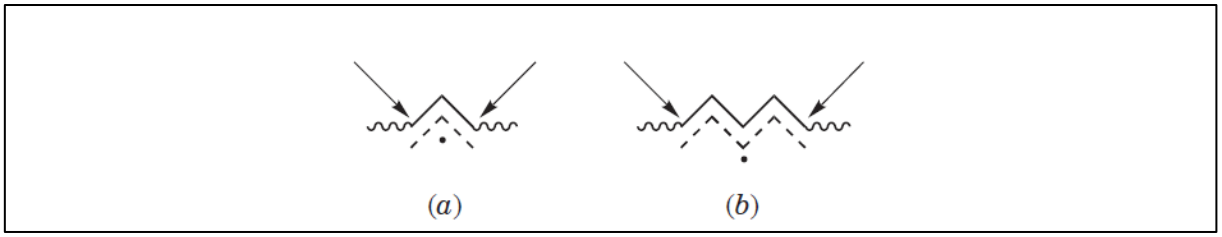


FIGURA 5 Radicais alílicos produzidos durante a autooxidação. (a) Dupla ligação isolada é deslocalizada por três carbonos. (b) Dienos ou polienos são deslocalizados por cinco carbonos. As setas indicam o sítio de ataque do oxigênio ao radical peroxil
Fonte: Scrimgeour (2005)

Segundo Shahidi (2005), a qualidade dos óleos e gorduras advém de uma série de características físico-químicas, que dependem fundamentalmente da origem do óleo, das variáveis geográficas, climáticas e agronômicas que influenciaram no desenvolvimento da planta, assim como nas condições de processamento e estocagem dos mesmos.

2.1.1 Óleo de soja

Conforme Imram (2003) *apud.* Preece, Hooshyar e Zuidam (2017) a composição da soja pode ser modificada para a produção de derivados, dado que as estirpes da soja contêm, relativamente, muitas proteínas que podem ser selecionadas. Outro critério poderia ser a inclusão de características como cor e propriedades sensoriais do extrato lipídico visando o consumidor final.

A composição típica da semente de soja, tanto em base úmida, quanto em seca, é mostrada na FIGURA 6. A TABELA 3 apresenta a distribuição na cadeia glicérica dos principais grupos de ácidos graxos. Como já dito, essa disposição impacta de maneira bastante expressiva o seu comportamento e suas propriedades físicas.

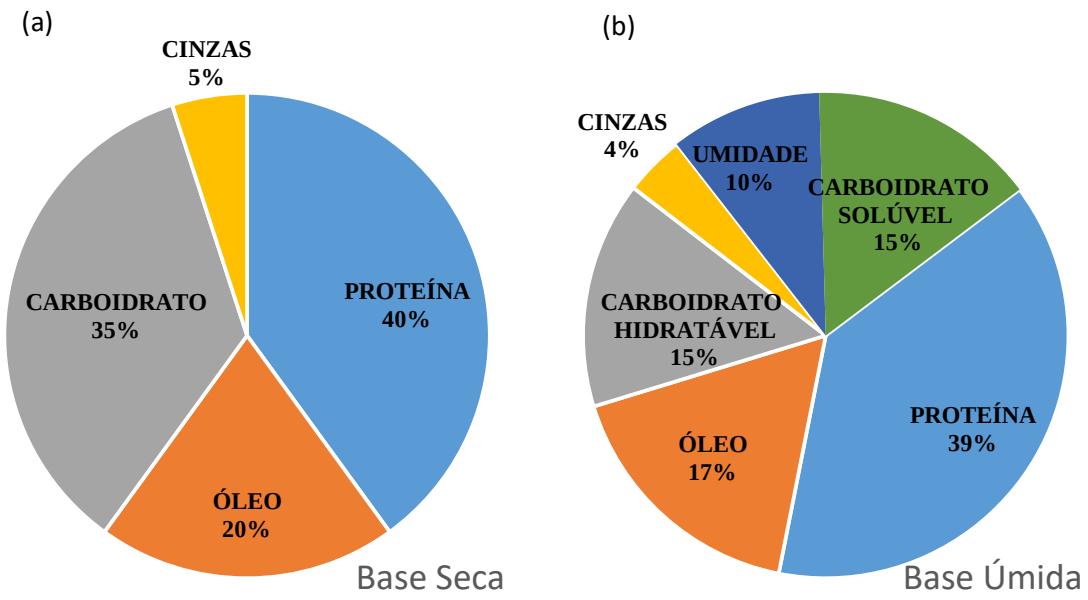


FIGURA 6 Composição típica do grão da leguminosa soja em base seca (a) e em úmida (b)
Fonte: Imram (2003) apud. Preece, Hooshyar e Zuidam (2017) (adaptado)

TABELA 3 Distribuição estereoquímica dos grupos acil em triglicerídeos e fosfolipídeos típicos da soja

Composto / Grupo Acila		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Triacilgliceróis		11,8	4,6	29,4	47,1	7,2
	sn-1	19,3	7,5	25,4	39,6	7,8
	sn-2	2,9	0,8	27,9	61,1	7,4
	sn-3	14,9	6,4	34,8	38,9	5,0
Fosfatidilcolina		11,2	11,9	8,7	58,6	9,9
	sn-1	16,0	22,6	7,3	38,3	6,0
	sn-2	4,1	3,7	9,9	71,1	11,2
Fosfatidiletanolamina		16,0	8,3	6,8	57,3	11,7
	sn-1	28,5	17,1	5,0	42,4	7,1
	sn-2	3,5	2,4	8,7	73,8	11,7
Fosfatidilinositol		22,2	19,3	6,1	43,4	9,3
	sn-1	45,1	35,2	5,3	17,1	2,4
	sn-2	4,6	3,4	5,9	70,9	15,3

Fonte: Hammond, *et al*. (2005) (adaptado)

Nas FIGURAS 7 e 8 apresenta-se um diagrama simplificado do processamento mecânico da semente e do óleo de soja, respectivamente. A forma como esses processos são conduzidos, influem diretamente na qualidade do óleo, seja na sua extração, seja no seu refino e clarificação.

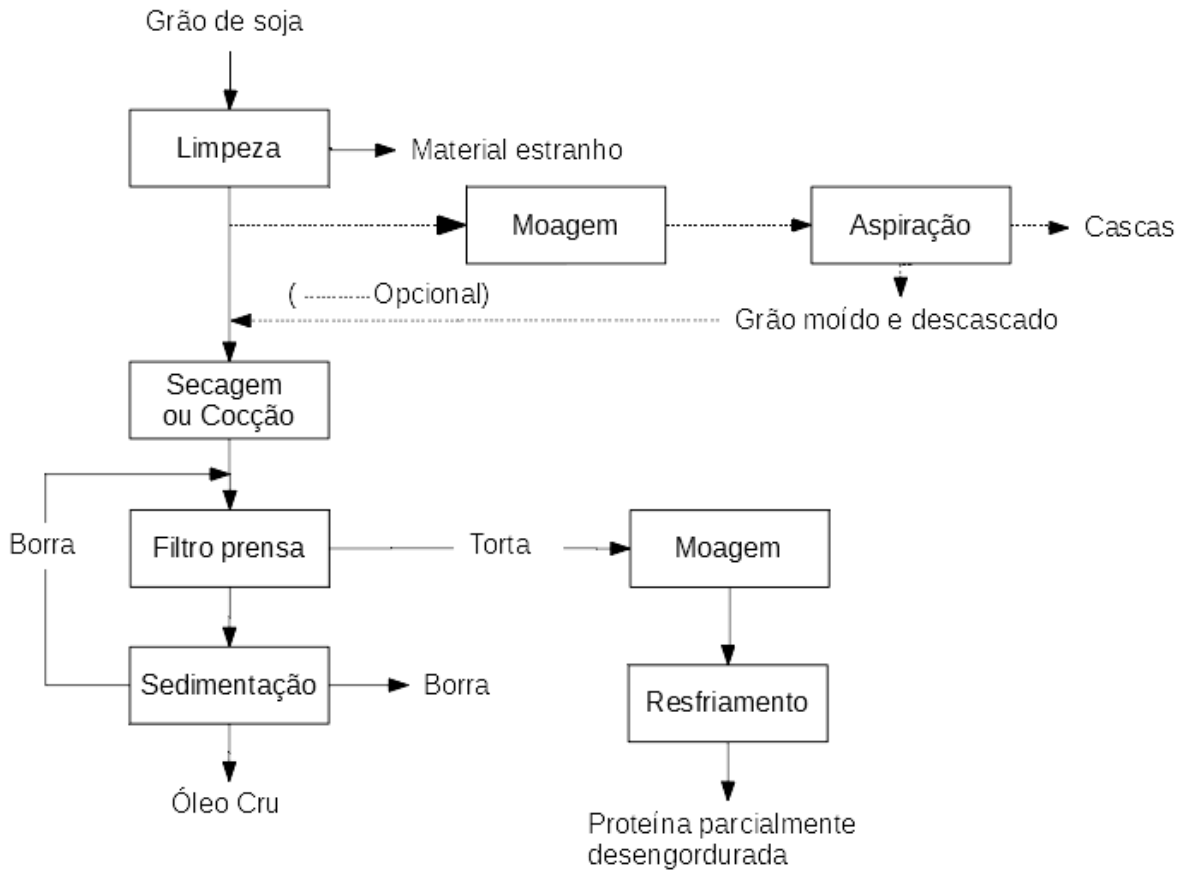


FIGURA 7 Diagrama do processo de obtenção do óleo a partir do esmagamento da semente
Fonte: Hammond, Johnson *et al*. (2005) (adaptado)

Basicamente ao grão passa por uma sessão de limpeza e em seguida é secado antes da prensagem. Opcionalmente, pode-se submeter a carga à moagem e aspiração para separação de cascas. No filtro prensa o óleo é separado da torta (de natureza principalmente proteica). Após sedimentação do material particulado presente no óleo, o óleo cru segue para as próximas etapas de refino

O óleo cru passa então por mais nova filtração, remoção de gomas hidratáveis com posterior centrifugação, remoção de gomas não hidratáveis no processo de neutralização alcalina também com lavagem e centrifugação, secagem, branqueamento com auxiliar de filtração (normalmente terra de diatomácea e/ou sílica e/ou celulose), deodorização em coluna de destilação e por fim polimento em filtro tipo "*bag*".

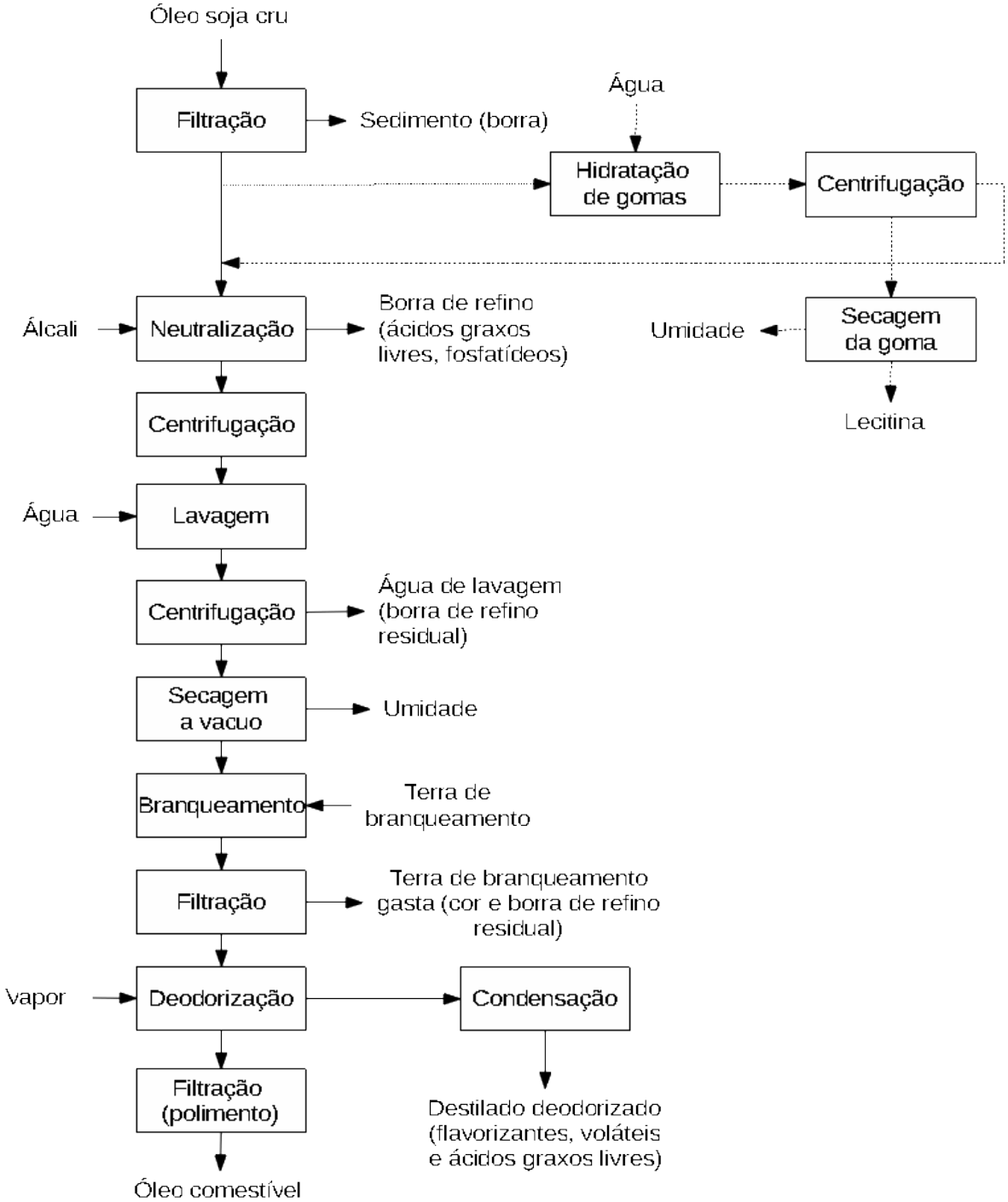


FIGURA 8 Diagrama do refino convencional do óleo de soja
Fonte: Hammond, Johnson *et al.* (2005) (adaptado)

2.1.2 Gordura animal

O sebo bovino é uma gordura animal obtida pelo processamento de carcaças e resíduos da indústria alimentícia como os abatedouros e, principalmente, açougues. As gorduras brutas consistem basicamente em triacilgliceróis, entretanto, há também presente uma fração não glicérica (material insaponificável) que afeta suas propriedades físico-químicas. A renderização é um processo direto, no qual os restos supracitados são triturados e aquecidos, na ausência de água, o que permite a esterilização do material e a sua separação em gordura (sebo) e farinha de carne e osso (MBM). Esse processo pode ser conduzido em batelada ou de modo contínuo, em especial para grandes vazões (PIASZYK, 2012).

Na FIGURA 9 ilustra-se um diagrama simplificado do processo que consiste, basicamente, na transferência do material para um moedor para reduzir o tamanho da fração sólida, que é, em seguida, cozida por pelo menos uma hora, a 150°C. A separação da gordura é conduzida em filtro prensa, na qual o resíduo é descarregado como torta. O vapor do material é desviado para o tratamento oxidante, onde os compostos orgânicos voláteis (VOC) são oxidados a 950°C (PIASZYK, 2012).

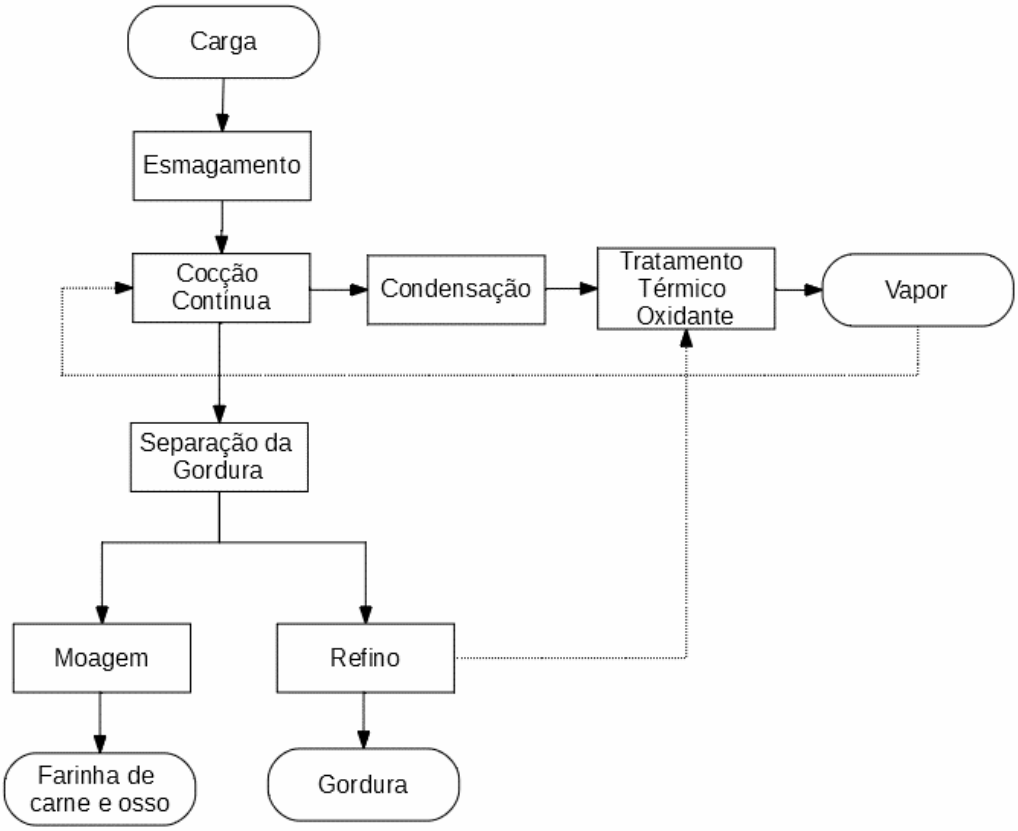


FIGURA 9 Diagrama esquemático do processo de renderização de gorduras
Fonte: Piaszyk (2012) (adaptado)

Além do sebo bovino, podem ser utilizadas outras matérias-primas de origem animal, como a graxa suína, ou a gordura de frango (graxa amarela) ou a gordura proveniente da aquicultura, por exemplo. A quantidade de gordura produzida está diretamente relacionada com a espécie processada, cuja extensão de processamento está associada ao mercado e à distribuição do produto cárneo (COOPER e WEBER, 2012).

Weber (2009) *apud* Cooper e Weber (2012) relata que cerca de 25 a 30 % da gordura animal processada é destinada para a produção de biodiesel. Já Licht (2011) *apud* Cooper e Weber (2012) afirma que em 2010, 2,2 milhões de toneladas (cerca de 14%) de gorduras animais e graxa amarela no mundo foram destinadas à produção de biodiesel. Os produtores da união europeia, também em 2010, utilizaram cerca de 54% de gorduras de origem animal para a produção de biodiesel, seguido do Brasil (16%) e dos Estados Unidos (12%) (COOPER e WEBER, 2012).

Ao contrário de outras atividades agroindustriais, em matérias-primas alternativas como as gorduras animais não há a competição entre o óleo e a produção de alimentos. Entretanto, é importante voltar a atenção para a sustentabilidade desses processos, para que os coprodutos dessa cadeia não sejam um risco para o meio ambiente (ABBEDDOU e MAKKAR, 2012).

Nas graxarias é comum a comercialização dos produtos sob as seguintes denominações: graxas branca, amarela e marrom (castanha). A primeira é derivada diretamente do processamento dos miúdos dos porcos. Já a amarela é composta de gorduras de fritura usadas. Por fim, a marrom pode ser qualquer lipídeo que não atenda às especificações da graxa amarela. Todas precisam conter pelo menos 90 % de lipídeo para a negociação comercial. As gorduras de frango são compostas 100 % dos miúdos da avicultura obtidos em matadouros, porem para essa matriz não são conhecidas classificações como as citadas (HAAS, 2005).

Na TABELA 4 apresenta-se um comparativo entre a composição típica de algumas gorduras animais utilizadas industrialmente e os óleos vegetais de soja e colza. Confirma-se a baixa concentração de ácidos graxos insaturados nas gorduras de origem animal frente aos óleos citados.

TABELA 4 Composição típica de ácidos graxos de diversos tipos de sebos e graxas e óleos vegetais

Ácido graxo	Nome usual	Sebo bovino	Sebo ovino	Graxa suína	Gordura de frango	Graxa branca selecionada	Graxa amarela	Soja	Colza
10:0	Cáprico	0-0,1	0,1-2	0,1		0,2			4,0
12:0	Láurico	0,1	0,1-0,5	0,1		0,2			
14:0	Mirístico	2,7-4,8	2,8-4,9	1,4-1,7	1,3	1,9	1,9	0,1	0,1
14:1	Miristoleico	0,8-2,5	0,7-0,8	0-0,1	0,2			0	0,0
16:0	Palmítico	20,9-28,9	19,5-21,3	23,1-28,3	23,2	21,5	16,2	11	2,8
16:1	Palmitoleico	2,3-9,1	1,4-2,3	1,8-3,3	6,5	5,7	2,5	0,1	0,2
17:1	Margárico	1,0	1,0	0,5	0,3			0	0,0
18:0	Esteárico	7,0-26,5	17,6-28,9	11,7-24	6,4	14,9	10,5	4	1,3
18:1	Oleico	30,4-48,0	33,2-40,4	29,7-45,3	41,6	41,1	47,5	23,4	23,8
18:2	Linoleico	0,6-1,8	1,2-3,4	8,1-12,6	18,9	11,6	17,5	53,2	14,6
18:3	Linolênico	0,3-0,7	1,4-1,9	0,7-1,2	1,3	0,4	1,9	7,8	7,3
20:0	Araquídico	traço-0,9	traço-0,3	0,2-0,3		1,8 para todos > C20	1,8 para todos > C20	0,3	0,7
20:1	Gadoleico	0,3-1,7	0,2-0,3	0,8-1,3					12,1
20:2	Eicosadienóico	0-0,1	0,0	0,3-0,5					0,6
20:4	Araquidônico		0,0						
22:0	Beênico	0-0,1	0,0	0-0,4				0,1	34,8
22:1	Erúcico	0-traço	0,0	traço-0,1				0	1,0
24:0	Lignocérico	0-traço	0,0	0-0,5					
24:1	Nervônico	0,0	0,0	0-0,6					
Ácidos graxos trans		1,3-6,6	11,0-14,6	1,1-1,4					

Fonte: Haas (2005) (adaptado)

Na TABELA 5 complementa-se essa análise discriminando a ocorrência desses ácidos graxos nas diferentes espécies e sua respectiva posição comum na cadeia glicérica. Nota-se que determinados ácidos graxos preferencialmente se ligam a uma posição específica. A combinação das interações desses grupamentos influencia diretamente nas características de cristalização (HAAS, 2005).

TABELA 5 Distribuição dos ácidos graxos presentes nos TAG dos diversos depósitos de gordura animal

		Ácidos Graxos, % molar						
Gordura	Posição	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Porcos (Gordura traseira externa)	1	1	10	2	30	51	6	
	2	4	72	5	2	13	3	
	3	-	traço	2	7	73	18	
Gado (Gordura Subcutânea)	1	4	41	6	17	20	4	1
	2	9	17	6	9	41	5	1
	3	1	22	6	24	37	5	1
Ovelha (Gordura Perineal)	1	1	35	2	47	4*	-	
	2	4	14	2	15	52*	5	
	3	3	16	1	42	26*	2	
Galinha	1	2	25	12	6	33	14	2
	2	1	15	7	4	43	23	3
	3	1	24	12	6	35	14	3

*Resultados apenas isômeros cis 18:1. Os isômeros 18:1 trans estão presentes nas posições sn-1, sn-2 e sn-3, nas proporções 5, 2 e 6 % respectivamente.
Fonte: Haas (2005) (adaptado)

Na FIGURA 10, o gráfico ilustra a variação da cotação do sebo e sua relação com o preço do óleo de soja, os produtores de biodiesel que utilizam essa matéria-prima acompanham esse indicador de modo a selecionar seus insumos, durante boa parte do ano o sebo é bastante competitivo com relação à soja, que é a principal matéria graxa utilizada para esse fim.

Os preços do óleo de soja flutuam muito em função de condições climáticas e balanças comerciais internacionais. Em momentos em que o óleo de soja apresenta cotações elevadas há o aumento da demanda de matérias-primas alternativas que acabam elevando o preço também desses.

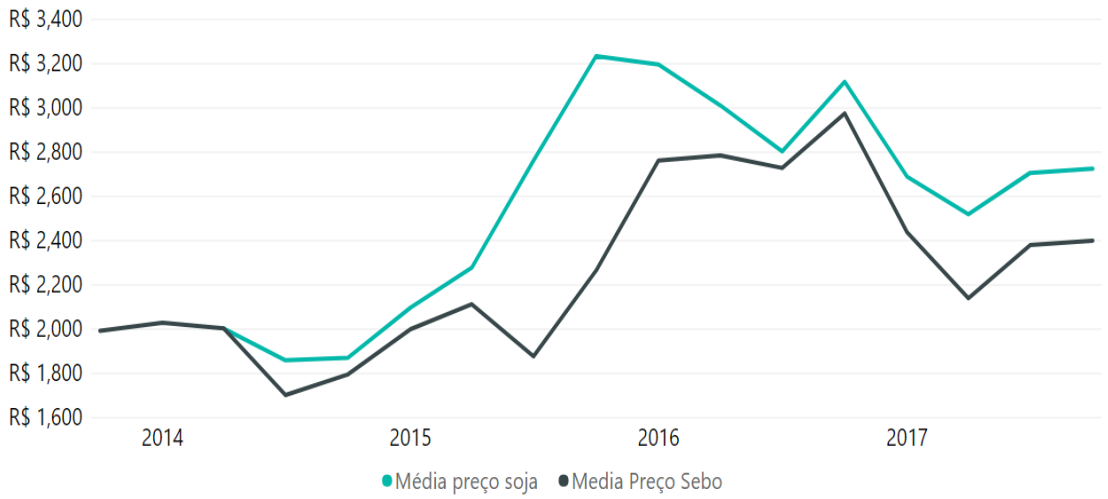


FIGURA 10 Preços de óleo de soja e sebo bovino no Brasil
Dados: Biomercado[2] (2017?) (adaptado)

2.1.3 Binômio Biodiesel /Glicerina

Embora os triacilgliceróis possam ser incorporados diretamente ao diesel, esse tende a aumentar a viscosidade do combustível produzindo uma queima de má qualidade, o que reduz assim a vida útil do motor (PIASZYK, 2012). Portanto, desenvolveram-se processos capazes de convertê-los em alquil-ésteres de álcoois simples, podendo substituir o próprio diesel. A tecnologia mais amplamente utilizada é a transesterificação (REANEY, HERTZ e MCCALLEY, 2005), que também é conhecida como alcoólise [metanólise para o caso do metanol] (SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005) e produz a glicerina como principal coproduto (LIAO, ZHU, *et al.*, 2010) *apud* (KONG, AROUA e DAUD, 2016). Essa reação é sensível ao conteúdo de ácidos graxos livres da matéria-prima, uma vez que esses compostos consomem o catalisador básico da reação, reduz dessa forma seu rendimento e dificulta a etapa de separação/purificação (GOEMBIRA e SAKA, 2015) (RIBEIRO, CELANTE, *et al.*, 2017).

A reação entre triglicerídeos e metanol é amplamente utilizada atualmente para a preparação de metil ésteres com o intuito de se analisar a composição dos ácidos graxos por cromatografia gasosa. Entretanto, devido à previsão de escassez de petróleo, tem sido usada para a produção de biodiesel (Korbitz, 1999; Ma and Hanna, 1999) apud (XU, GUO, *et al.*, 2006).

Álcoois alifáticos primários e secundários monohidroxilados tendo de um a oito átomos de carbono podem ser usados no processo de transesterificação, no qual o etanol e metanol são

[2] Disponível em: <http://www.biomercado.com.br/cotacoes.php>, Acesso em 1 out. 2017. Não publicado.

os mais frequentes, especialmente o último devido ao menor custo e vantagens físico-químicas que possui. A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. A reação em meio básico é muito mais rápida que em meio ácido, e é mais frequentemente usada comercialmente para óleos que não possuem altos teores de acidez (XU, GUO, *et al.*, 2006).

Freedman *et al.* (1986) *apud.*(CASAS, RAMOS e PÉREZ, 2011) afirmam que a reação de transesterificação segue uma cinética de segunda ordem, cuja etapa lenta é a conversão dos monoglicerídeos em glicerol. Na FIGURA 11 apresenta-se a reação global de transesterificação, que se aplica para todos os triacilgliceróis submetidos às mesmas condições reacionais, e na FIGURA 12 ilustra-se as curvas cinéticas para cada um dos participantes dessa reação.

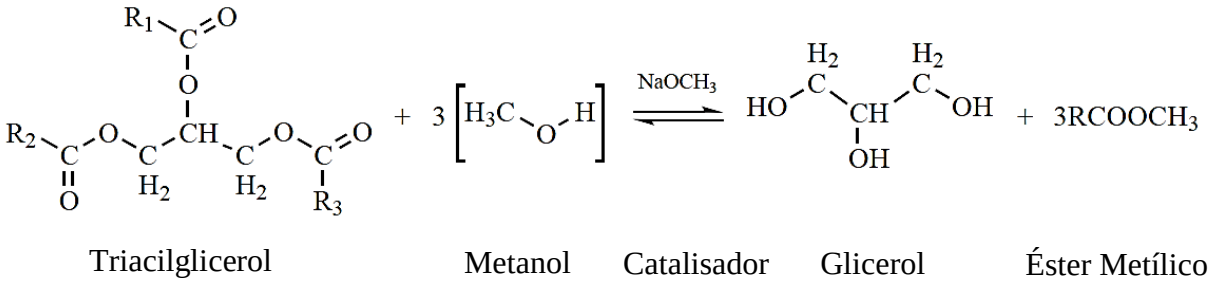


FIGURA 11 Reação clássica da metanólise (transesterificação)
Fonte: Schroeder (2005) (adaptado)

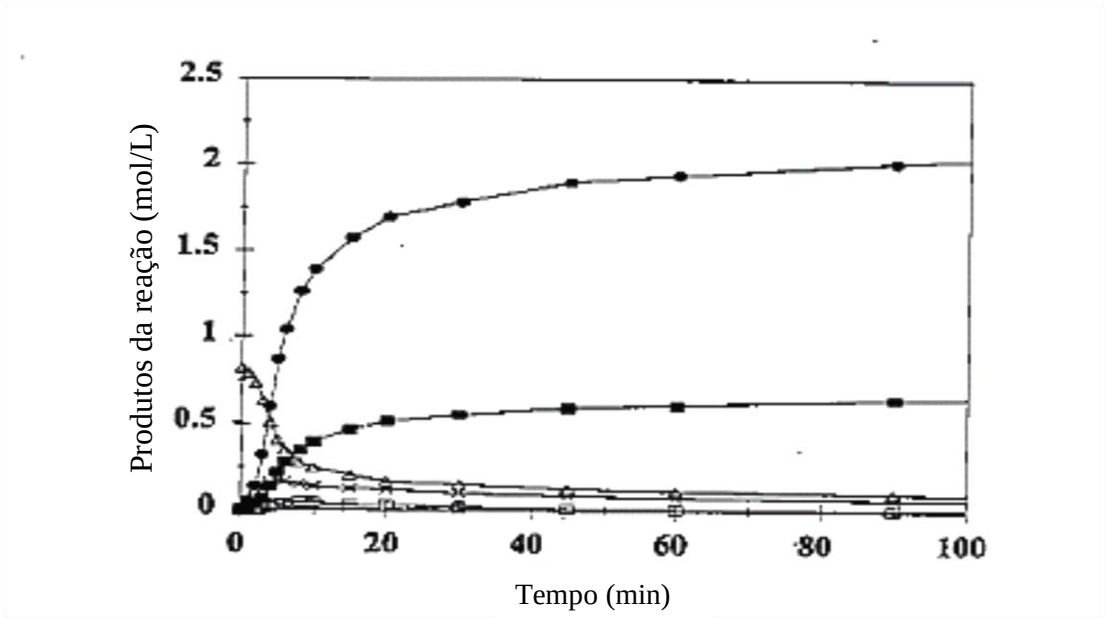


FIGURA 12 Curva cinética da mistura reacional durante uma metanólise de óleo de soja a 50°C e Número de Reynolds 6200. (Δ) triglicerídeos;(●) éster metílico; (X) diglicerídeo; (□) monoglicerídeos; (■)glicerol.
Fonte: Noureddini e Zhu (1997) (adaptado)

Os processos de produção de biodiesel podem ser classificados pelo tipo de catálise utilizada, sendo que os que utilizam catalisadores alcalinos resultam em taxas de reação elevadas. Entretanto, as limitações de transferência de massa entre essas correntes, motivam a inovação quanto ao desenho e projetos dos reatores e sua otimização (LIKOZAR, POHAR e LEVEC, 2016) (DUMEIGNIL, 2016).

Outros desafios e particularidades se apresentam para esse processo, embora já consolidado, como a dificuldade de recuperação do glicerol [em sua totalidade], o tratamento adicional para desativar e remover o catalisador [que não é reutilizado], o uso excessivo de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, e a miscibilidade parcial dos componentes entre si, tornando o sistema complexo e afetando o rendimento da reação (BHANGU, GUPTA e ASHOKKUMAR, 2017) (RIBEIRO, CELANTE, *et al.*, 2017).

As impurezas na glicerina crua oriunda da produção do biodiesel são complexas devido à quantidade de água e ácidos empregados. Impurezas como sal, sabão, ácidos graxos livres (AGL; em inglês, Free Fatty Acid - FFA), ésteres metílicos ou etílicos residuais (em inglês, Fatty Acid Metyl Ester - FAME ou Fatty Acid Etyl Ester - FAEE), matéria orgânica não glicérica (MONG), polióis, cinzas, metanol, além de água podem ser facilmente encontradas, representando em média 20% dessa corrente em peso. Apesar do alto teor de contaminantes comparado com outras formas de produzir a glicerina, a sua produção via biodiesel é uma importante fonte (KONG, AROUA e DAUD, 2016).

Além disso, é importante o desenvolvimento e aperfeiçoamento de rotas de produção não convencional de biodiesel aplicáveis para incluir diferentes tipos de matérias-primas, independente do seu conteúdo de ácidos graxos livres (GOEMBIRA e SAKA, 2015).

2.2 Avaliação mercadológica do setor biodiesel

Desde o início do "*boom*" (*sic.*) por volta do ano 2005, a oferta de glicerol, oriundo do processo de produção de biodiesel via transesterificação, tem aumentado consideravelmente, desde aproximadamente 0,5 Mm^3 em 2005 a aproximadamente 2,5 mM^3 em 2013 (DUMEIGNIL, 2016). Como consequência do aumento da produção de biodiesel, quantidades adicionais de glicerol entraram no mercado. Existe um consenso que isso irá depreciar o preço praticado para o glicerol. Como o glicerol é um valoroso coproduto do processamento de óleos e gorduras para produzir ácidos graxos, esse fato tem um impacto negativo para esse elo produto. Por essa razão, é imperativo se pesquisar novos processos para a utilização do glicerol para minimizar esse impacto industrial e mercadológico (HAAS, 2005, p. 246).

O anuário estatístico da ANP para o ano de 2016 corrobora essa visão mostrando que a produção de glicerina como subproduto do biodiesel em 2015 foi de 346,8 mil m³, cerca de 11,2% superior à marca do ano anterior. Como pode ser visto no detalhamento da FIGURA 13 as regiões sul e centro-oeste são as que produzem mais desse coproduto, uma vez que nestas há uma maior concentração de usinas de biodiesel.

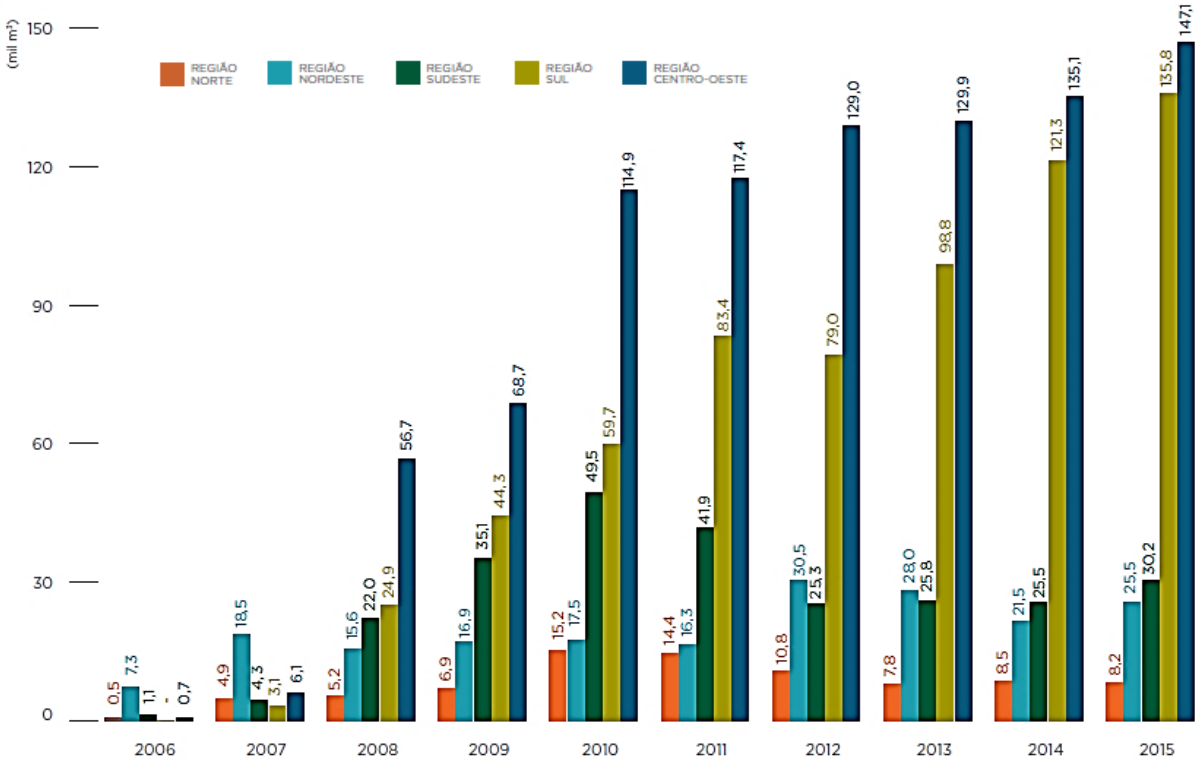


FIGURA 13 Produção de glicerina associada à produção de biodiesel -2006-2015
Fonte: ANP - Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2016)

Toda a dinâmica mercadológica do biodiesel é diretamente ligada e influenciada pela produção, importação, e comercialização do diesel, no qual ele é misturado. Nos gráficos ilustrados nas FIGURAS 14, 15 e 16 pode-se comparar a crescente produção do biocombustível, assim como a produção de diesel, e a sua importação sazonal que demonstra que o país não é autossuficiente no derivado de petróleo. O biodiesel contribui para uma menor importação do mesmo.

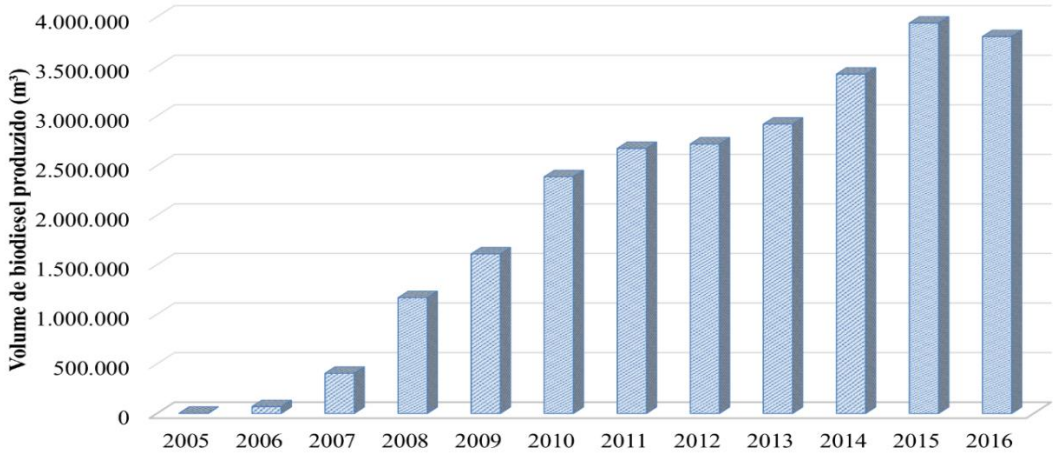


FIGURA 14 Série histórica de produção de biodiesel no Brasil

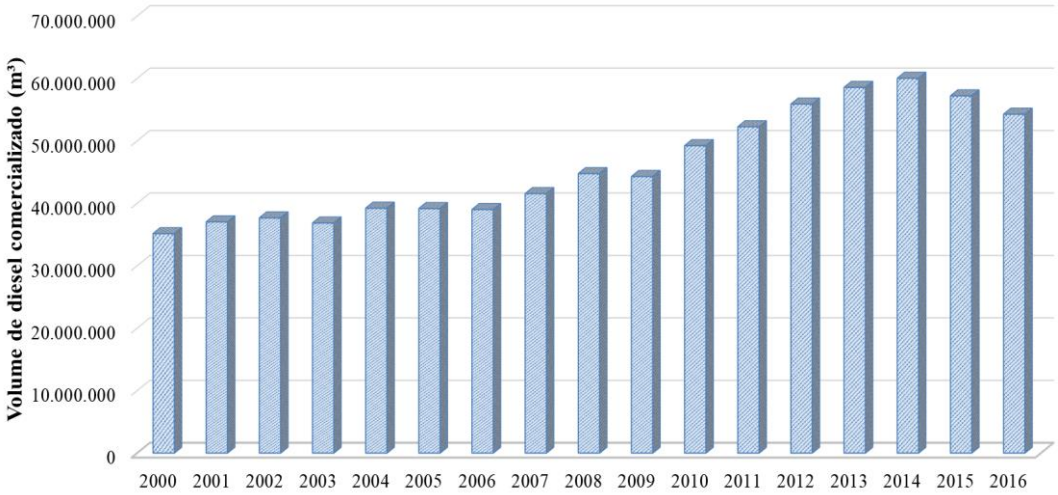


FIGURA 15 Venda de diesel no Brasil

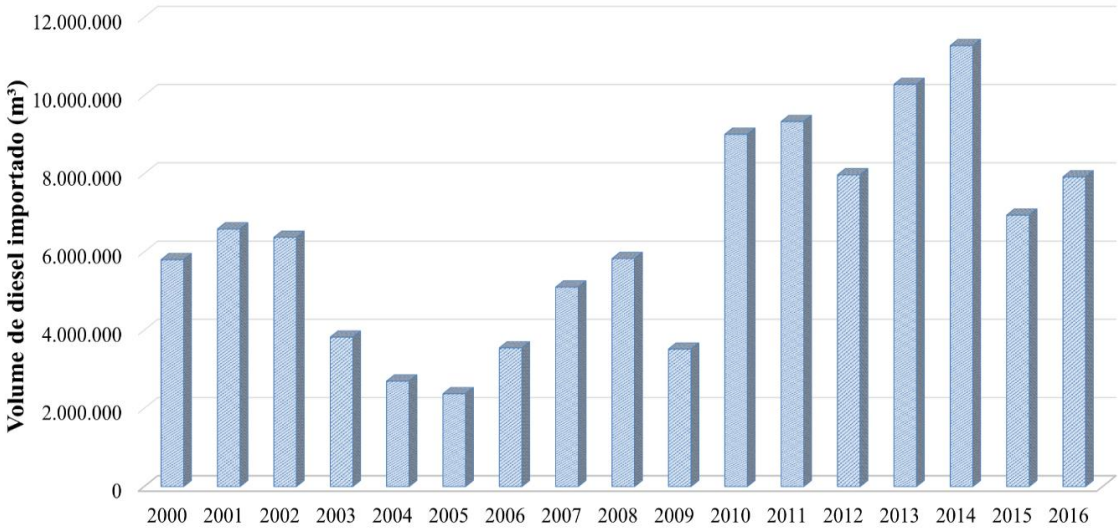


FIGURA 16 Importações de diesel no Brasil
Dados: ANP - Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

2.3 Interesterificação

Devido a sua própria história, a indústria química de óleos e gorduras tem uma tecnologia considerada madura, suas práticas têm várias décadas de experiência. Entretanto, o constante apelo ambiental traz dinamicidade ao setor e motiva pesquisa e desenvolvimento de novos processos e produtos. Nesse contexto, a técnica de interesterificação é a mais largamente aplicada, seguida da hidrogenação (SCRIMGEOUR, 2005).

Hidrogenação, interesterificação, fracionamento e *blending* [mistura] são processos aplicados para modificar as propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras afim de aumentar a sua utilização (SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005).

A ligação éster não é imutável. Sob condições apropriadas elas podem ser quebradas e reformadas, permitindo também a substituição de ácidos e álcoois na ligação (HAAS, 2005). (ROUSSEAU e MARANGONI, 2002) (SCRIMGEOUR, 2005) Conceitualmente há certa divergência terminológica quanto à classificação dos tipos de interesterificação, em geral temos:

- Alcoólise: Reação na qual há uma quebra da ligação éster por meio de um álcool (R-OH), produzindo ésteres simples a partir do triéster que é o triglicerídeo. Um exemplo é a reação do metanol com um óleo, também conhecida como metanólise, que é a reação clássica de produção de biodiesel. Alguns autores também usam o termo transesterificação para essa reação. A glicerólise e a hidrólise podem ser compreendidas como um tipo especial de alcoólise.
- Acidólise: Nessa reação, o que produz a cisão da ligação éster é um ácido graxo (R^1-COOH), cujo resultado é a sua substituição por um dos ácidos graxos ligados e a liberação do mesmo. Um exemplo é a reação entre o ácido oleico e a trioleína produzindo a monoleindioleína, dioleintrioleína e a trioleína.
- Intercâmbio de ésteres ou interesterificação propriamente dita. [Alguns autores também a denominam como transesterificação. Nesse trabalho evitaremos usar essa denominação para não causar confusão com a alcoólise] Consiste no rearranjo mútuo entre os ligantes de ésteres, sendo que esse pode ser intra ou intermolecular.

A interesterificação consiste no intercâmbio de grupos acila entre dois TAG, que pode ser randômica ou dirigida, essa última é alcançada com o controle de temperatura de modo a permitir que apenas a fração de interesse esteja de forma não cristalizada (SHEREENIVASAN, 1978) (SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005) (HAAS, 2005).

A interesterificação tem se destacado como alternativa, pois melhora as propriedades físicas de óleos e gorduras sem necessariamente alterar a composição química desses, apenas trabalhando com o rearranjo na cadeia glicérica (FAUZI, RASHID e OMAR, 2013).

A principal motivação para a modificação de óleos e gorduras naturais por interesterificação decorre do aumento da procura de lipídios com características específicas de comportamento relacionadas à cristalização e fusão (XU, GUO, *et al.*, 2006).

As misturas (*blends*) tem seus perfis de fusão e de conteúdo de gordura 'sólida' [em inglês, Solid Fat Content - SFC] reduzidos quando comparados com seu estado anterior à interesterificação (KOWALSKI, TARNOWSKA, *et al.*, 2004). As FIGURAS 17 e 18 ilustram essa variação para amostra de óleo de palma e de sebo suíno submetidas aos processos direto e randômico.

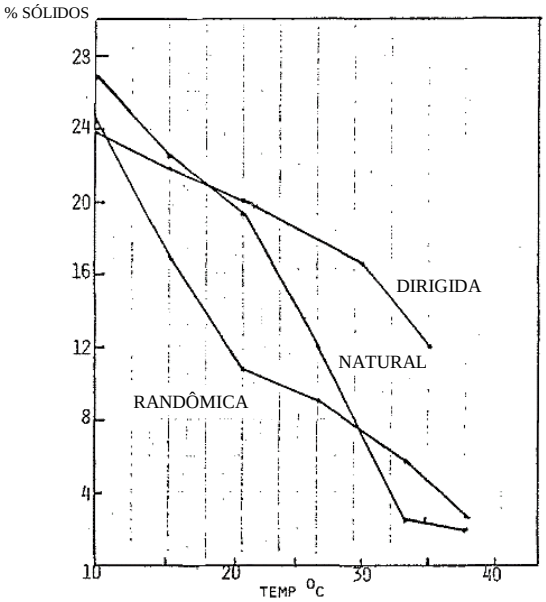


FIGURA 17 Mudança no conteúdo de gordura sólida da graxa suína submetida a diferentes tratamentos
Fonte: Shereenivasan (1978) (adaptado)

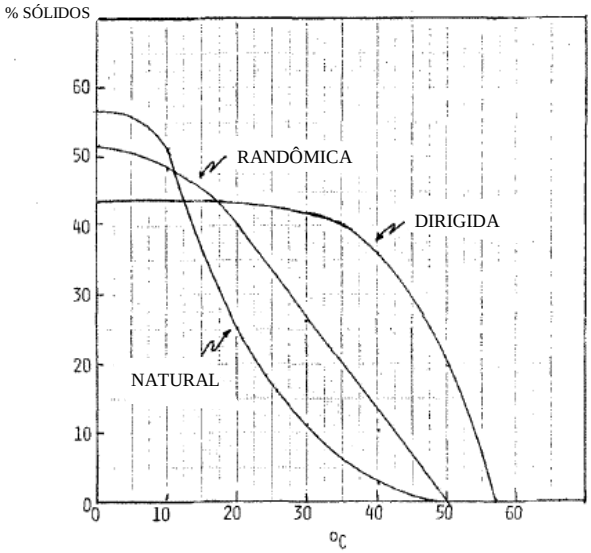


FIGURA 18 Mudança no conteúdo de gordura sólida no óleo de palma após interesterificação dirigida e randômica
Fonte: Shereenivasan (1978) (adaptado)

A interesterificação de misturas de óleos e gorduras comestíveis tem sido pesquisada como grande alternativa para a produção de alimentos isentos de gorduras trans e com propriedades físicas melhoradas (DINÇ *et al.*, 2011); (FAUZI *et al.*, 2013) *apud.* (OLIVEIRA, RODRIGUES, *et al.*, 2017); (AMIR *et al.*, 2012); (LO e HANDEL, 1983) (SCRIMGEOUR, 2005); (HAAS, 2005).

O processo de interesterificação pode ocorrer por via química ou enzimática, sendo que nesse segundo existe a possibilidade de trabalhar com regiosseletividade, ou seja, direcionar o intercâmbio de éster em uma posição específica da cadeia glicérica (KONISHI, NEFF e MOUNTS, 1993) (AMIR *et al.*, 2012).

Por ser um processo mais fácil, de baixo custo e simples de ser conduzido, a interesterificação química é a mais utilizada se comparada com a interesterificação enzimática, apesar das maiores perdas de processo devido a formação de sabão (SHEREENIVASAN, 1976) *apud*. (AMIR *et al.*, 2012).

2.3.1 Interesterificação enzimática

Na interesterificação a especificidade das enzimas é bastante útil, particularmente algumas lipases como as derivadas de microorganismos como *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus*, *M. miehei*, *Rhizopus arrhizus*, *R. delemar*, e *R. niveus* que são empregadas para intercâmbio de ésteres nas posições sn-1 e sn-3, deixando inalteradas a posição sn-2. Algumas mudanças interessantes desse tipo têm sido realizadas em escala laboratorial, mas ainda é pouca a sua utilização comercial e limitada a produtos de alto valor agregado (GUNSTONE, 2005). Tal propriedade é importante na produção de lipídeos engenhados, e é exemplificada na FIGURA 19 por XU *et al.* (2006).

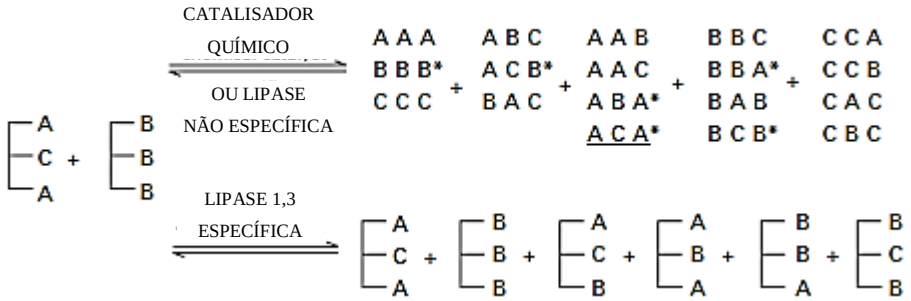


FIGURA 19 Esquema comparando a diferença entre a randomização específica enzimática e a não específica
Fonte: Xu *et al.* (2006) (adaptado)

"No processo enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizados para promover a migração acila nas moléculas acilglicerídicas" (RIBEIRO *et al.*, 2007). Haas (2005) afirma que pesquisas recentes têm definido condições ótimas para uso de lipases e outras enzimas em numerosas reações de modificação de gorduras, incluindo uma variedade de tipos de interesterificação. Entre as aplicações alimentares empregadas em escala industrial inclui-se a busca de substitutos à manteiga de cacau; para a produção de análogos à gordura do leite

humano; e a produção de diacilgliceróis para fins comestíveis. Essas reações empregam como matéria-prima óleos vegetais e gorduras animais. O autor ainda cita um trabalho desenvolvido por Forssell *et al.* (1992) no qual um "*blend*" de sebo bovino e óleo de colza foram interesterificados com o uso da lipase comercial *Rhizomucor miehei* 1,3-específica imobilizada como catalisador, em cujo produto houveram significantes alterações do teor de gordura sólida na faixa de temperatura de 0 a 45°C. Em seu texto ele complementa a argumentação citando outro trabalho, no qual Foglia, Petruso e Fearirheller (1993) modificam também o conteúdo de gordura sólida por meio da interesterificação do sebo com óleo de girassol com alto teor de ácido oleico usando lipases que possuem seletividade posicional quanto aos ácidos graxos

Na FIGURA 20 ilustra-se o mecanismo reacional envolvendo enzimas como catalisadores, na qual pode-se observar as espécies ligadas a aminoácidos presentes no meio.

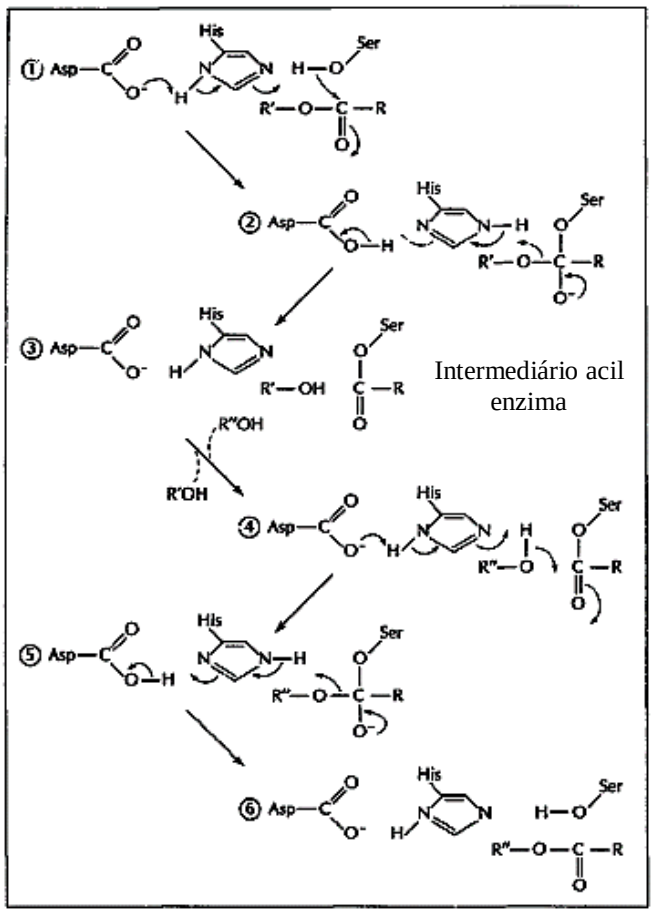


FIGURA 20 Mecanismo da interesterificação catalisada enzimaticamente
Fonte: Marangoni e Rousseau (1995) (adaptado)

2.3.2 Mecanismo reacional da interesterificação química

Segundo Rousseau e Marangoni (2002) a reação de interesterificação envolve as fases de ativação do catalisador, clivagem da ligação éster e propriamente o intercâmbio entre grupamentos ésteres. Esse intercâmbio entre os sítios hidroxilas (OH) dos triacilgliceróis não ocorre de forma direta, mas via uma série de reações de alcoólise envolvendo os gliceróis parciais. Na literatura há muitos trabalhos conflitantes a respeito das taxas de reação de interesterificação.

São propostos dois mecanismos, baseados em duas possibilidades de ativação do catalisador: pela formação do íon enolato (que acreditamos ser mais provável) ou pela adição da carbonila formando o íon glicerolato. As FIGURAS 21, 22, 23 e 24 detalham os dois mecanismos.

A reação alcalina ocorre via mecanismo da adição da carbonila, na qual a reação é dependente do éster e da base, sendo uma reação de segunda ordem. A diferença de energia entre as combinações é insignificante do ponto de vista de seletividade. A reação é entropicamente dirigida até o equilíbrio (ROUSSEAU e MARANGONI, 2002).

Vários autores descrevem que há a formação de uma coloração marrom avermelhada na corrente que indica que o catalisador foi efetivamente ativado (ROUSSEAU e MARANGONI, 2002); (SHEREENIVASAN, 1978); (ZEITOUN e NEFF, 1993).

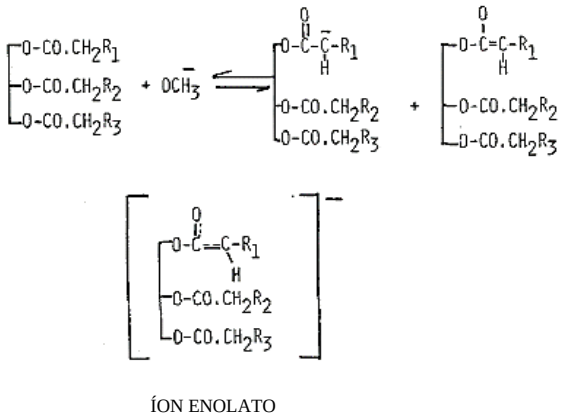


FIGURA 21 Formação do íon enolato
Fonte: Shereenivasan (1978) (adaptado)

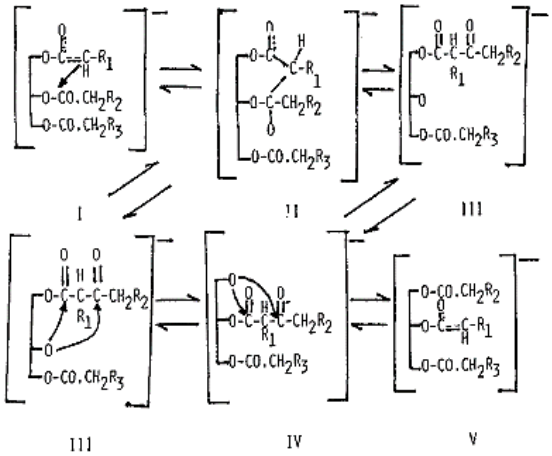


FIGURA 22 Mecanismo para o intercâmbio entre ésteres via íon enolato
Fonte: Shereenivasan (1978)

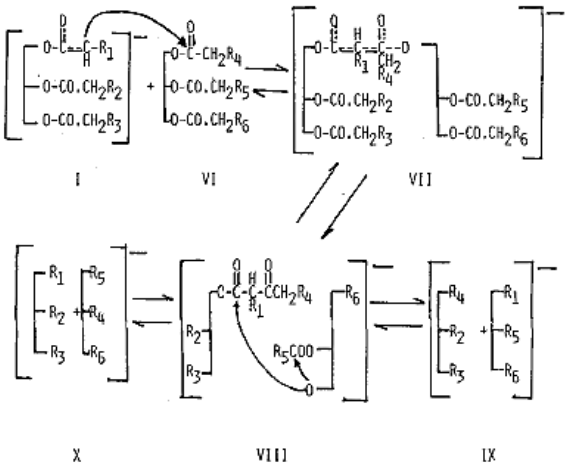


FIGURA 23 Mecanismo de interesterificação intramolecular via enolato
Fonte: Shereenivasan (1978)

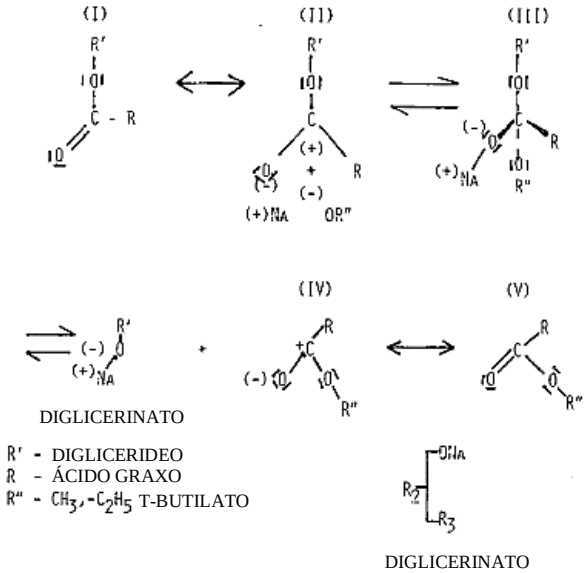


FIGURA 24 Mecanismo de interesterificação via adição da carbonila
Fonte: Shereenivasan (1978) (adaptado)

2.3.3 Interesterificação aplicada à produção de biodiesel

O uso da interesterificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel e triacetina tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, alguns usando inclusive acetato de metila supercrítico, biocatálise heterogênea assim como matérias-primas (SUSTERE, MURNIEKS e KAMPARS, 2016).

Na FIGURA 25 detalha-se o processo de produção de biodiesel e triacetina a partir do triglicerídeo e acetato de metila.

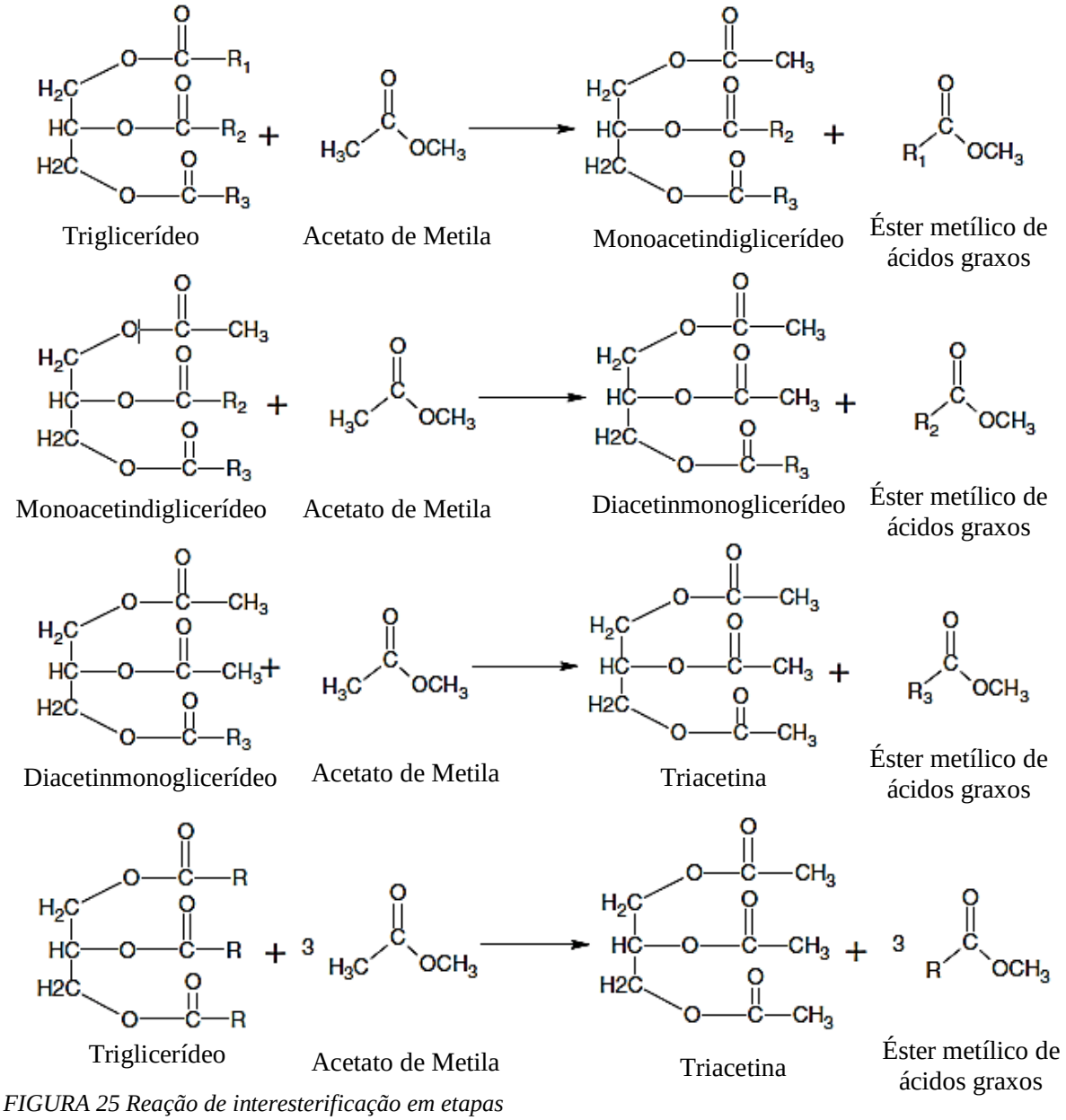


FIGURA 25 Reação de interesterificação em etapas
Fonte: Maddikeri, Pandit e Gogate (2013) (adaptado)

No meio reacional acontecem reações paralelas como a metanólise, cujas fórmulas moleculares das espécies estão apresentadas na FIGURA 26.

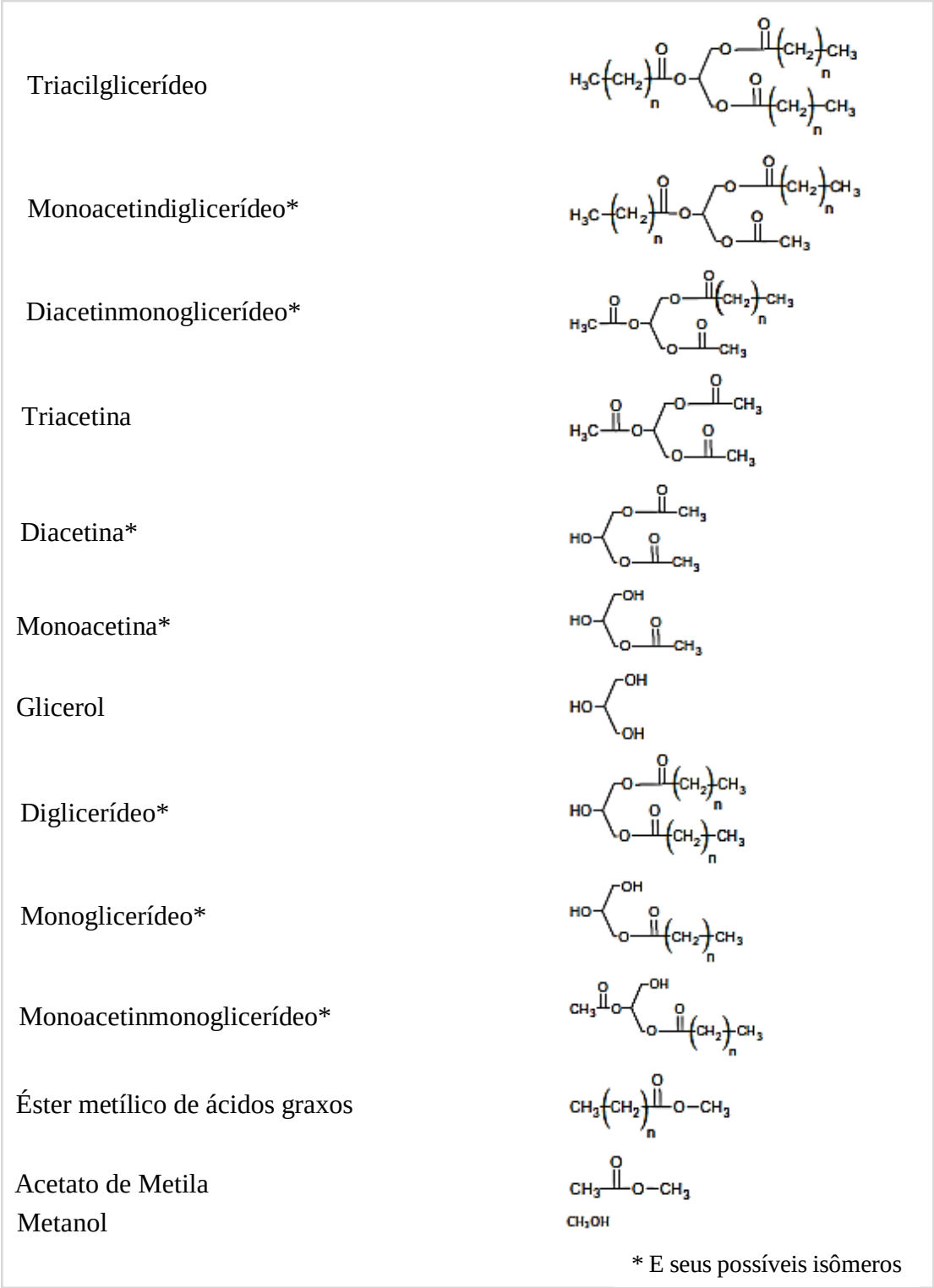


FIGURA 26 Moléculas presentes na interesterificação para produção de triacetina
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2011) (adaptado)

A interesterificação se assemelha a um par de reações de transesterificação (alcoólise) na qual o triglicerídeo reage com o metóxido produzindo um metil éster e o ânion glicerolato, que por sua vez reage com o metil acetato produzindo o outro ânion metóxido e uma molécula de monoacetindiglicerídeo. A reação global segue uma cinética de segunda ordem, como a

transesterificação, e requer uma quantidade mínima de catalisador para iniciar a reação, sendo a conversão de diacetinmonoglicerídeo para triacetina a etapa limitante (CASAS, RAMOS e PÉREZ, 2011). Esta está ilustrado na FIGURA 27 por meio da curva cinética obtida nos experimentos desse autor.

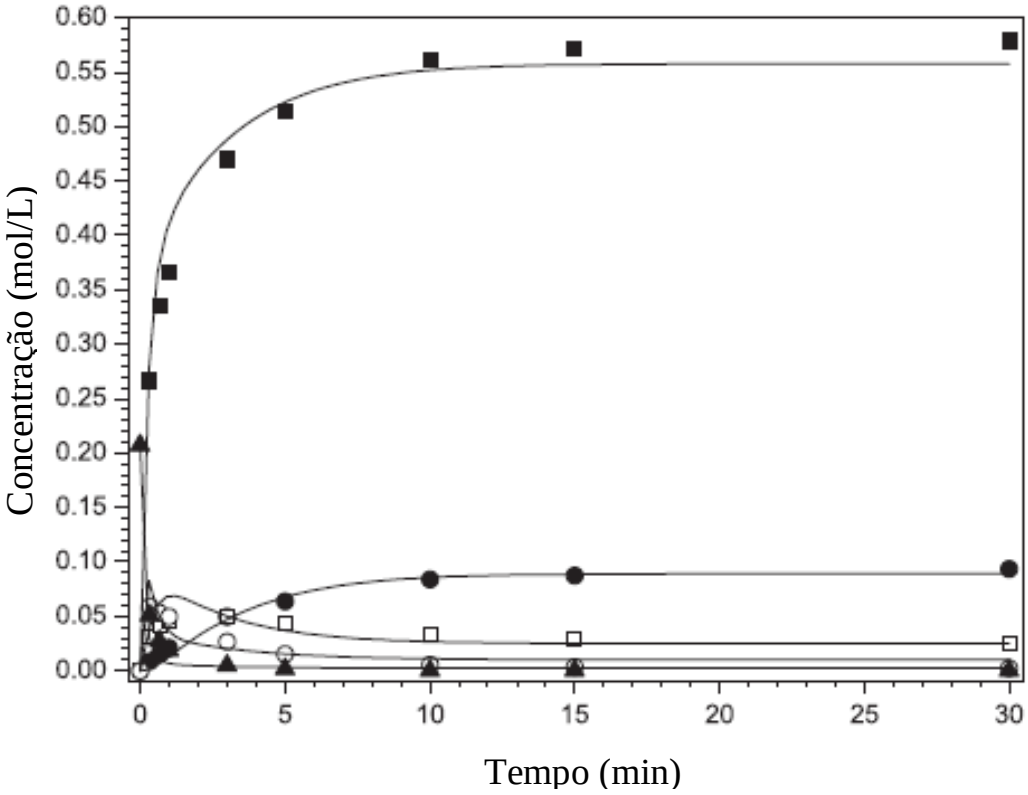


FIGURA 27 Curva cinética de uma reação de produção de triacetina a 40°C e razão molar catalisador:óleo de 0,1:1. Ésteres metílicos (■), triacetina (●), diacetinmonoglicerídeo (□), monoacetindiglicerídeo (○) e triglicerídeo (▲).
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2011) (adaptado)

Na FIGURA 28 ilustra-se o cromatograma obtido após interesterificação, na qual Casas, Ramos e Pérez (2011) conseguiram resolver bem os picos relativos a triacetina e seus interediários (monoacetina e diacetina no início do cromatograma, e de monoacetindiglicerídeo e diacetinmonoglicerídeos próximo da região de dos monoglicerídeos).

Damme, Bram e Contino (2014) afirmam que a quantidade do biocombustível se majora na produção conjunta com a triacetina, entretanto, em termos energéticos esse aumento não supre a energia necessária para produção e recuperação dos reagentes. Assim, para viabilizar economicamente a coprodução de triacetina é importante assegurar que o processo de produção do metil acetato e ácido acético não sejam a partir de combustíveis fósseis ou não renováveis. A principal vantagem é que ao invés de ser produzida glicerina com um valor agregado menor, a triacetina pode ser utilizada [comercializada] como aditivo. Em contraposição, se o processo

produtivo for mudado para um processo baseado em biomassa, o cenário de coprodução de triacetina tem uma energia líquida equivalente, seja via interesterificação ou convencional.

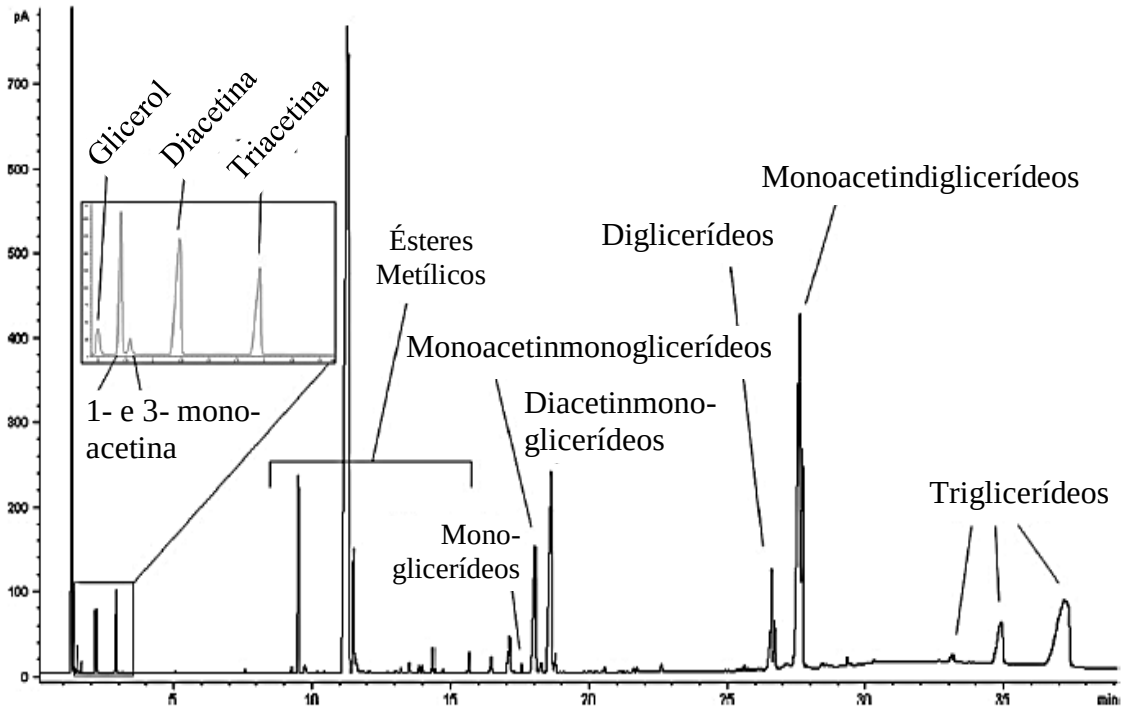


FIGURA 28 Cromatograma obtido de uma amostra de interesterificação usando acetato de metila com razão molar acetato de metila:óleo 12:1 e razão molar metilato potássico:óleo 0,2:1 à temperatura de 50°C e tempo de reação 30 s.
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2011) (adaptado)

2.4 Catálise

Embora a interesterificação aconteça mesmo em ausência do catalisador, em condições severas de temperatura, os catalisadores são empregados industrialmente para aumentar a velocidade da reação, com a redução do tempo da mesma e da degradação térmica da carga do reator. Os catalisadores inorgânicos mais comumente utilizados são alcalinos, como o metóxido de sódio, o etóxido de sódio, sódio ou potássio metálicos, ou ainda a liga de sódio e potássio; em geral, variando na faixa de 0,05 a 0,1%. Uma vez que esses são reativos em contato com água, ácidos graxos livres e compostos oxidados, é imprescindível que a matéria-prima esteja isenta de impurezas e seca. A reação em geral, se mantém em temperatura abaixo dos 100°C, e pode ser conduzida em batelada ou em modo contínuo. As bateladas tipicamente duram menos de uma hora (HAAS, 2005). Shereenivasan (1978) relacionou diferentes tipos de catalisador que podem ser usados para essa reação como pode ser observado na TABELA 6.

TABELA 6 Catalisadores para interesterificação

Catalisadores	%	Temperatura (°C)	Tempo
Sais Metálicos			
Acetatos, carbonatos, cloretos, nitratos, óxidos de Sn, Zn, Fe, Co e Pb	0,1-2	120-260	0,5-6 h sob vácuo
Hidrólidos alcalinos (NaOH, KOH, LiOH)	0,5-2	250	1,5 h sob vácuo
Hidrólidos alcalinos + glicerol	0,05-0,1 + 0,1-0,2	60-160	30-45 min sob vácuo
Saboes metálicos			
Estearato de sódio glicerídeo	0,5-1	250	1 h sob vácuo
Estearato de Li e Al / Estearato de Na e Ti	0,2	250	1 h sob vácuo
Metais alcalinos			
Na, K, liga Na/K	0,1-1	25-270	3-120 min
Metais alquilatos			
Metilato de sódio, etilato, butilato, etc	0,2-2	50-120	5-120 min
Hidretos de metais			
Hidreto de sódio	0,2-2	170	3-120 min
Amidas Metalicas			
Amida de sódio	0,1-1,2	80-120	10-60 min

Fonte: Shereenivasan (1978) (adaptado)

"A reação é conduzida [em um] intervalo de tempo pré-determinado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura e tamanho de partícula do catalisador" (RIBEIRO *et al.*, 2007); (SHEREENIVASAN, 1978). Entretanto, é importante ressaltar que essa água de lavagem precisa ser acidificada para evitar a formação de sabão e consequente emulsão com a fase orgânica.

2.5 Triacetina

A triacetina, é uma molécula de variada aplicabilidade, que vai desde a indústria do cigarro, em plastificantes, explosivos e até como aditivo em combustíveis, também conhecida como fugacetin ou ainda pela nomenclatura orgânica 1,2,3-triacetoxipropano. Esse tri-éster quando aplicado como aditivo de combustível tem a propriedade de ser um agente antidetonante, reduzindo e assim ajustando a detonação da gasolina à resposta esperada para o motor, e ainda melhora a performance do diesel a baixas temperaturas, em particular melhora a viscosidade, uma demanda sazonal, todavia importante em meses frios. Outro modo de obtenção dessa, é por meio da interesterificação entre triglicerídeos e alquil acetatos (PUCHE, 2016).

A triacetina pode reduzir o ponto de névoa (ponto no qual ocorre a formação de cristais de cera, que podem vir a entupir bicos de injeção em motores a diesel), a viscosidade, melhorar o fluxo a frio e reduzir a emissão de particulados. Misturas de até 20 % (m/m) de triacetina em biodiesel puro (ou 10 % para a norma EN14214) podem ser utilizadas, mantendo todos os parâmetros requeridos pelas regulamentações europeias e americanas (EN14214 e ASTM D6751, respectivamente) (MORAIS, 2017).

2.5.1 Efeito aditivo em combustíveis

A triacetina possui densidade alta, 1183 kg/m³ a 15°C, similar ao glicerol devido a suas cadeias possuírem empacotamento similar. Portanto, sua adição aumenta a viscosidade do biodiesel. A viscosidade cinemática da triacetina (7,85 cSt a 40°C) é mais alta que a do combustível (3,5-5 cSt a 40°C). Assim, para atender a especificação do biodiesel, sua proporção na mistura é restrita a no máximo 20 % (m/m) (CASAS, RUIZ e RAMOS, 2010).

O comportamento a frio da triacetina não é usual. Sua temperatura de congelamento (em inglês, *cloud point*) é entre 3,2 e 4,1°C, e a sua cristalização é lenta, se houver impurezas ou sementes de cristalização. Na ausência desses, há relatos em que a triacetina não solidifica a temperaturas abaixo de -78 °C (CASAS, RUIZ e RAMOS, 2010). Hancock, Sylester e Forman (1948) em seu trabalho não obtiveram sucesso ao testar as propriedades a frio da triacetina, corroborando o texto acima.

O poder calorífico do biodiesel é inferior se comparado ao diesel fóssil devido à presença da ligação éster. No caso da triacetina, é ainda mais significante, pois 11% da molécula é composta por oxigênio. Assim, como esperado, ocorre o abaixamento do poder calorífico com a adição da triacetina. O número de cetano acompanha a mesma tendência. Nas FIGURAS 29 e 30 ilustra-se graficamente o acompanhamento dessas propriedades com a adição da triacetina (CASAS, RUIZ e RAMOS, 2010).

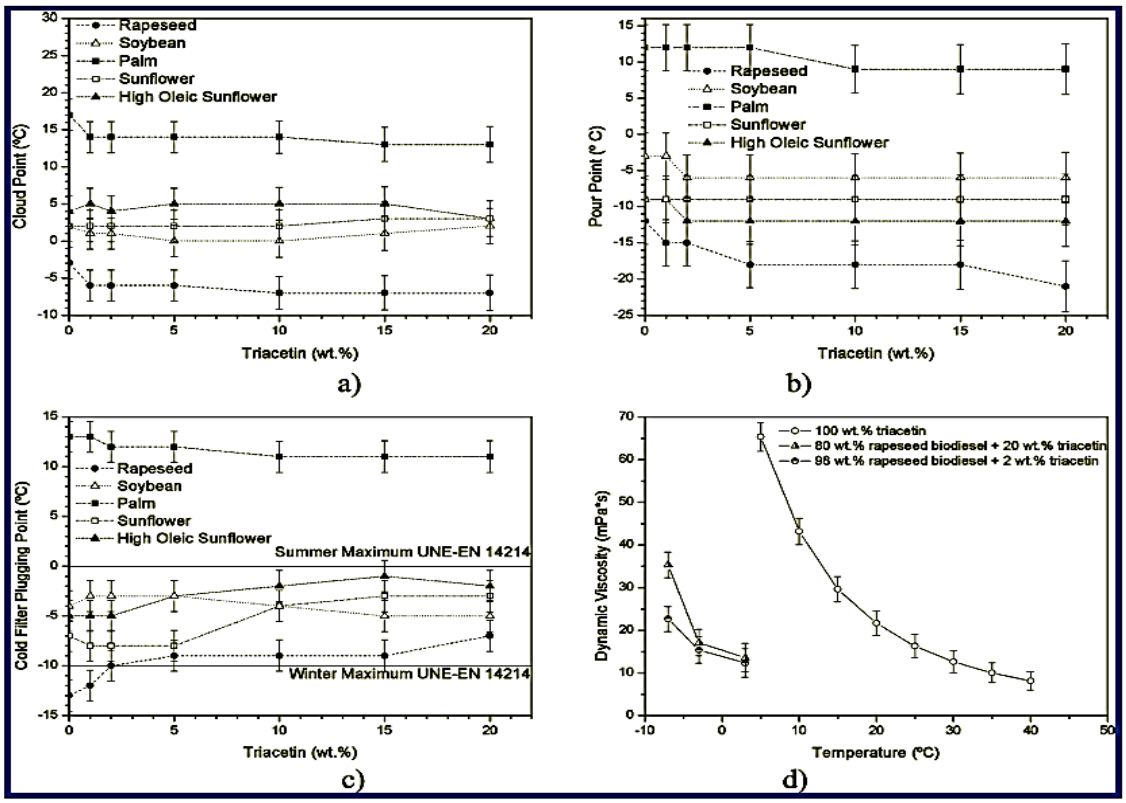


FIGURA 29 Variação de propriedades com adição de triacetina ao biodiesel de colza. (a) Ponto de névoa; (b) Ponto de congelamento; (c) Ponto de entupimento de filtro a frio e (d) Viscosidade dinâmica
Fonte: Casas, Ruiz e Ramos (2010)

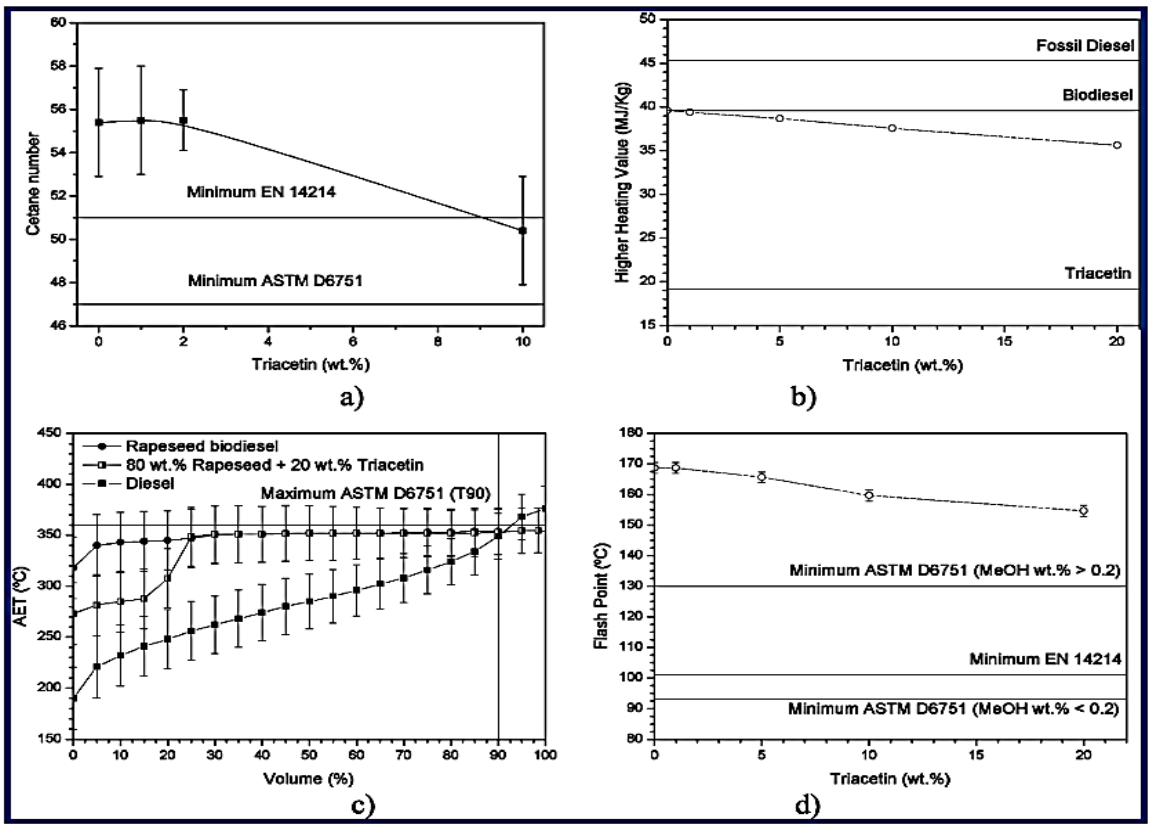


FIGURA 30 Variação de propriedades com adição de triacetina ao biodiesel de colza. (a) Número de cetano; (b) Poder calorífico superior; (c) Curva de destilação e (d) Ponto de fulgor
Fonte: Casas, Ruiz e Ramos (2010)

Por fim, Zeitoun e Neff (1993) compilaram os diferentes comportamentos térmicos dos óleos vegetais pós interesterificação, indicando as mudanças de comportamento que a interesterificação promove, cabe dizer que esse efeito se associa sinergicamente com o efeito da triacetina (TABELA 7).

TABELA 7 Comportamento na cristalização e fusão, e entalpia envolvida no processo - DSC

Óleo vegetal	Pico de temperatura (°C)		ΔH Total (J/g)		Temperatura de resfriamento (°C)
	Endotérmico	Exotérmico	Fusão	Cristalização	
Óleo de palma	12, 17, 37, 47,3	35, 17,14	88,0	67,5	13
Óleo de coco	18, 36, 40	29, 22, 16	86,8	32,2	13
Óleo de algodão	11, 18,5, 36, 45, 50,5	34, 17, 15	79,3	55,8	16
Óleo de amendoim	12,5, 18, 39, 52	34, 17, 15	73,2	53,8	18
Óleo de soja	14, 21, 42, 54	34, 17, 14,3	64,0	47,5	18
Óleo de milho	12, 19, 41, 52	32, 16, 13	59,8	32,2	20
Óleo de girassol	16, 21, 29, 35, 43, 52	31, 16,5, 14	58,8	38,5	21
Óleo de cártamo	12,7, 18, 35, 48, 51	30, 16, 14	49,9	35,8	22
Óleo de canola	11,6, 18, 25, 37, 51	31, 16, 13	49,8	32	19

Fonte: Zeitoun e Neff (1993) (adaptado)

2.5.2 Diagrama de fases e miscibilidade

Casas, Ramos e Pérez (2012) avaliaram o comportamento do componentes obtidos após reação de intersesterificação em equilibrio líquido-vapor e líquido-líquido, identificando o comportamento em destilações e extrações, respectivamente. Compostos como a diacetina, a monoacetina e o glicerol diferem da triacetina devido a presença do grupo hidroxila, que os torna imiscíveis em diesel/biodiesel, aumentam a higrospicidade e os tornam incompatíveis com os motores de ciclo diesel.

Na FIGURA 31 ilustra-se o perfil de distribuição das composições da mistura triacetina, diacetina e monoacetina ao longo do processo de destilação a 10 mmHg. Ao avaliar o equilíbrio liquído-vapor verificou-se que a eliminação desse contaminantes não pode ser realizada por meio de destilação à vácuo, devido a formação de azeótropos binários entre esses.

Na FIGURA 32 está ilustrado o diagrama ternário da mistura triacetina, diacetina e monoacetina. A extração líquido-líquido foi apresentada como alternativa pelo autor, baseando-se na baixa solubilidade da triacetina (apenas 7 g/100 L) e do biodiesel em água, contrapondo-se com o glicerol, monoacetina e diacetina que são totalmente solúveis.

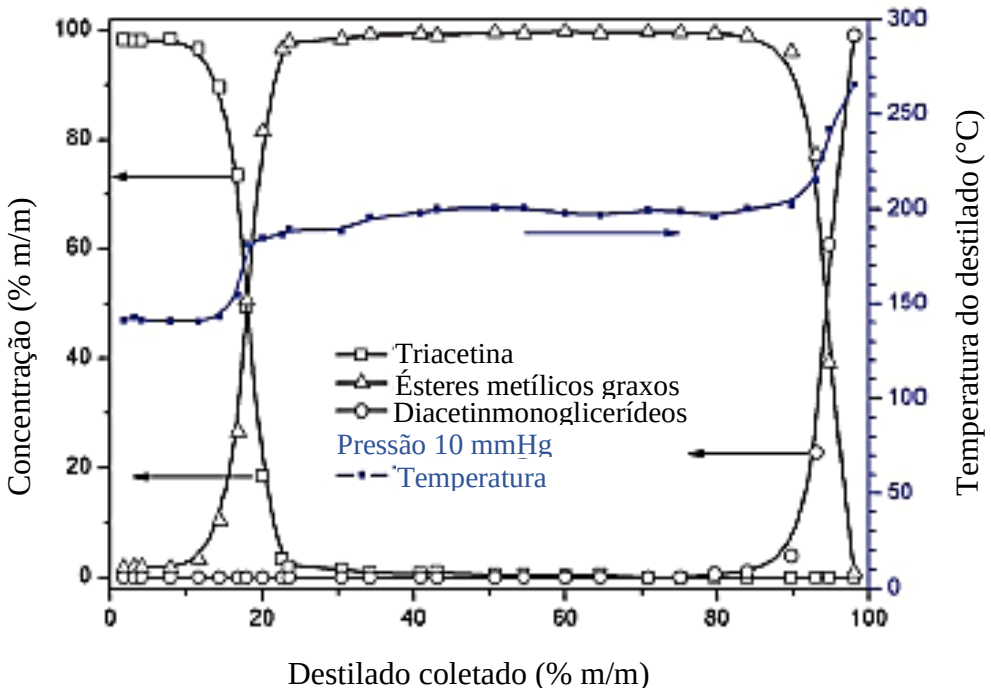


FIGURA 31 Composições e temperaturas de frações de destilados da mistura reacional
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2012) (adaptado).

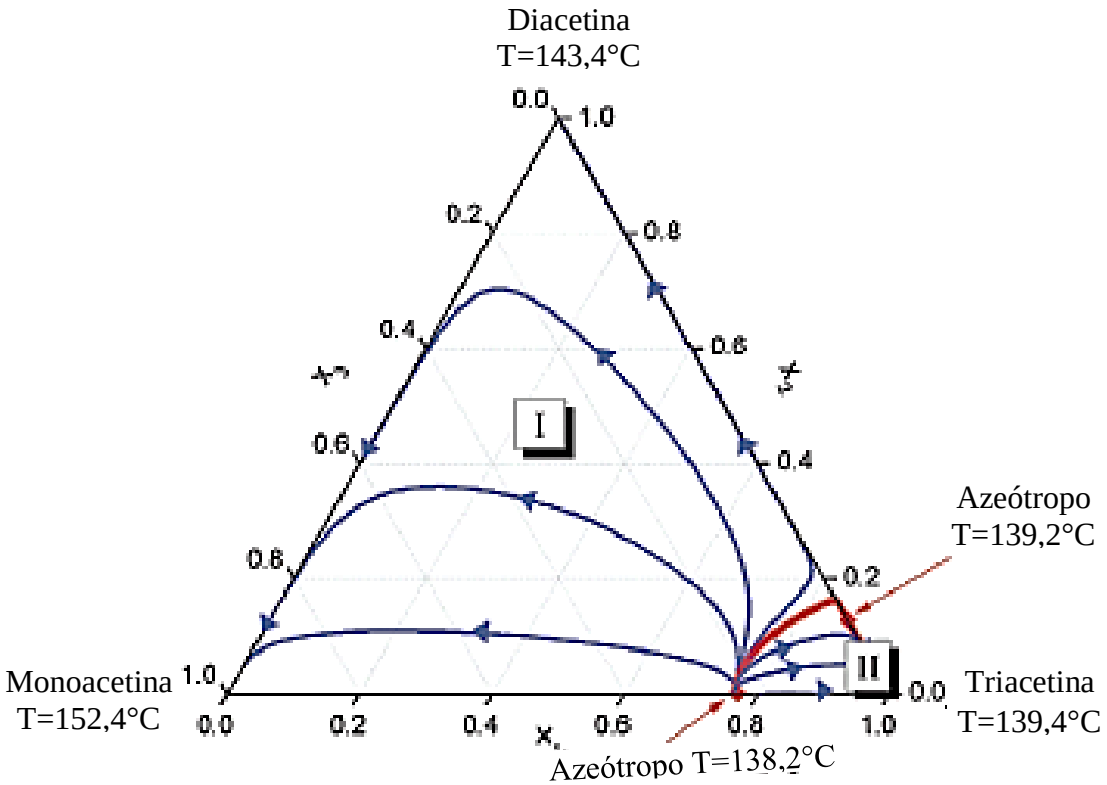


FIGURA 32 Diagrama ternário da mistura triacetina, diacetina e monoacetina sob pressão de 10 mmHg
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2012) (adaptado)

Os diagramas ternários ilustrados nas FIGURAS 33 e 34 evidenciam graficamente a solubilidade entre os componentes da mistura na lavagem. Na FIGURA 33 há a presença de duas regiões, uma bifásica na parte baixa e uma trifásica na porção superior, indicando que uma terceira fase incomum é formada quando a proporção de triacetina em biodiesel atinge a faixa de 30 a 85 %. Essa informação é importante na concepção dos equipamentos que serão utilizados nas operações unitárias desse processo.

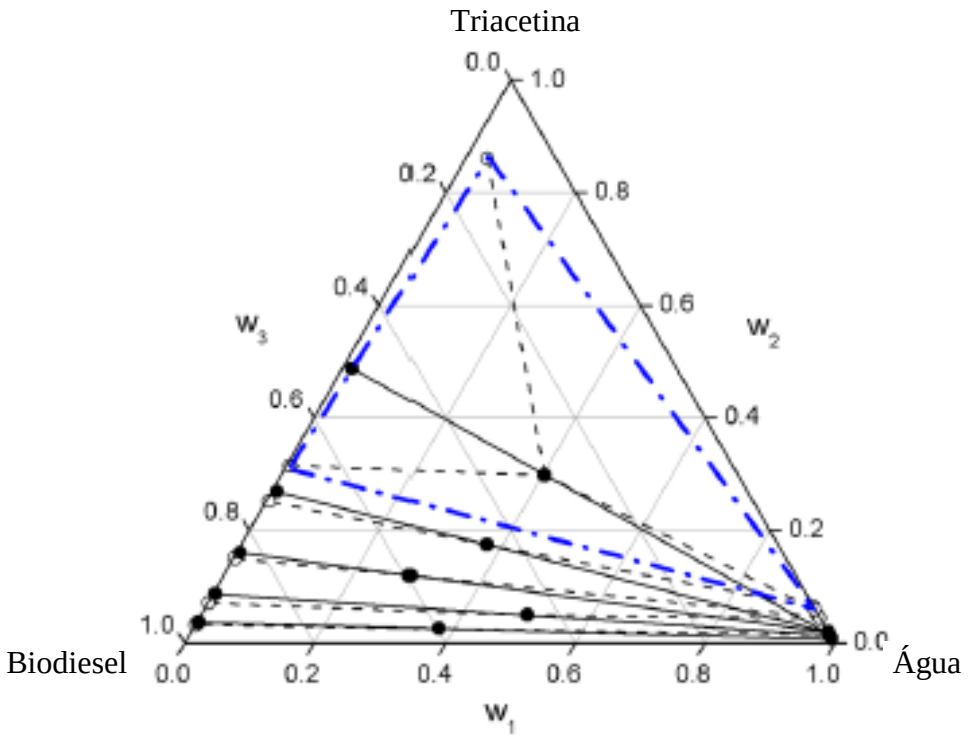


FIGURA 33 Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido de água, triacetina e biodiesel a 27,5 °C
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2012) (adaptado)

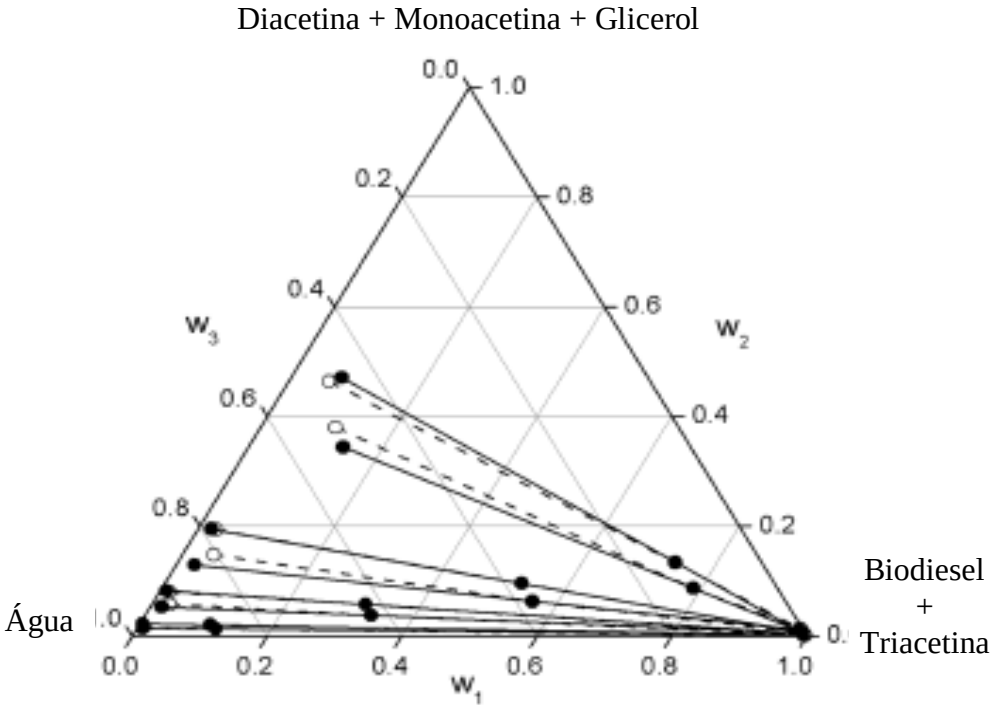


FIGURA 34 Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido de água, triacetina, biodiesel, diacetina, monoacetina e glicerol a 27,5°C
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2012) (adaptado)

Por fim, na FIGURA 35 ilustra-se o efeito da solubilidade em diferentes temperaturas. Nesta é apresentada, também, a seletividade da diacetina em relação à triacetina. Com a diminuição da temperatura, a seletividade aumenta, ou seja, a solubilidade da diacetina na fase biodiesel, e triacetina na fase aquosa diminuem. Para o glicerol e a monoacetina em relação à triacetina o comportamento é análogo. Portanto o autor conclui que é possível se extrair com sucesso esses componentes da fração biodiesel/triacetina, preferencialmente em temperaturas próximas a 27,5 °C, na qual seus testes foram realizados em condições ótimas.

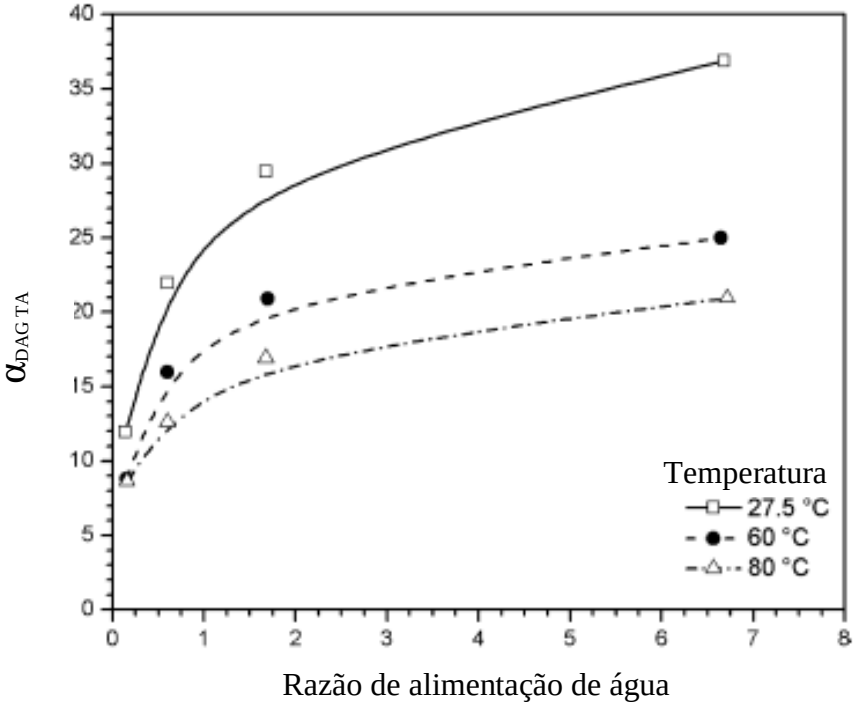


FIGURA 35 Influência de temperatura e quantidade de água no experimento de seletividade da diacetina em relação à triacetina.
Fonte: Casas, Ramos e Pérez (2012) (adaptado)

Uma vez que o uso da triacetina passou a ser uma opção de aditivo para o combustível, e já que sua mistura com o biodiesel não causa efeitos indesejados às propriedades do biodiesel, o processo tem potencial para maximizar o uso de matérias-primas do biodiesel, devido ao potencial uso dos produtos e subprodutos do combustível alternativo (GOEMBIRA e SAKA, 2015).

Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em quatro etapas principais: a reação entre a mistura de óleos e o acetato de metila, na presença do catalisador metilato de sódio descrito no item 3.1 e 3.2; a etapa de purificação e lavagem descrita no item 3.3 na qual o produto reacional foi submetido a lavagem com solução de ácido fosfórico (que é tradicionalmente utilizado com esse fim) e rotaevaporado; seguiu-se então a etapa de caracterização das correntes obtidas como detalha o item 3.4; e por fim, a etapa de tratamento estatístico dos dados utilizando o software Statistica v.8. Na FIGURA 36 ilustra a sequência de etapas adotadas.

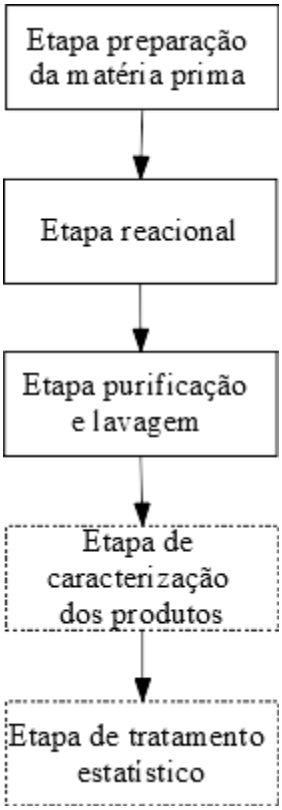


FIGURA 36 Diagrama de blocos das principais etapas adotadas no presente trabalho

O óleo de soja refinado, a gordura animal refinada, o metilato de sódio e o ácido fosfórico utilizados foram gentilmente cedidos pela Usina de biodiesel (PBIO) localizada em Montes Claros-MG. A triacetina utilizada foi cedida pela Denver Química. O acetato de metila da Merck foi o éster utilizado na reação.

Avaliou-se inicialmente as matérias-primas por meio dos ensaios de caracterização conforme especificados na TABELA 8.

TABELA 8 Análises físicas e químicas das matérias-primas

ENSAIO	METODOLOGIA	Matérias-primas		
		Óleo de Soja	Sebo bovino	Acetato de Metila
FFA	AOCS Ca 5a-40	x	x	
Sabão	AOCS Cc 17-25	x	x	
Umidade (KFC ou KFV)	ASTM D-6304 / E-203	x	x	x
Índice de Iodo	Indireto por RMN	x	x	
Composição - RMN	AOCS Cd 16b-93	x	x	
Massa específica	ASTM D4052	x	x	x

Para avaliar os efeitos da razão molar (RM) entre o óleo e acetato de metila e a concentração de catalisador (QC) foram realizados ensaios experimentais seguindo a técnica de planejamento fatorial tipo Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR) com k=2. Considera-se que todo o processo reacional foi realizado em temperatura constante uma vez que foi conduzido sob refluxo, e essa se restringia à faixa da temperatura de ebulição da mistura nas condições de teste.

Nas TABELA 9,TABELA 10 e TABELA 11 estão ilustrados os fatores utilizados, na qual se especifica os pontos centrais (identificados por 0), os pontos simetricamente (-1 e 1) afastados, e pontos de extrapolação (-α e α).

O planejamento experimental é primordialmente um teste de hipóteses, portanto ao avaliar estatisticamente cada modelo obtido com sua respectiva tabela ANOVA, são fornecidos subsídios para a aceitação ou a rejeição da hipótese de que determinada característica sofre efeito ou não das variáveis estudadas.

TABELA 9 Tabela de fatores

	-α	**-1**	**0**	**1**	**+α**
Razão Molar (1: x) - RM	1,77	3	6	9	10,23
Massa de Catalisador (%) - QC	0,295	0,5	1	1,5	1,705

f [α=(2k)1/4] 1,41

TABELA 10 Ensaios em batelada

	RM	**QC**
1	1	1
2	1	-1
3	-1	1
4	-1	-1
5	0	+α
6	0	-α
7	+α	0
8	-α	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0

TABELA 11 Tabela descritiva dos experimentos

Experimentos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Razão Molar (1: x) - RM	9	9	3	3	6	6	10,23	1,77	6	6	6
Quantidade de Catalisador (%) - QC	1,5	0,5	0,5	1,5	0,295	1,705	1	1	1	1	1
Quantidade de óleo	111,12 mL	113,04 mL	157,90 mL	154,18 mL	132,31 mL	128,63 mL	105,96 mL	169,65 mL	130,44 mL	130,44 mL	130,44 mL
Quantidade de acetato	83,78 mL	85,23 mL	39,68 mL	38,75 mL	66,50 mL	64,65 mL	90,80 mL	25,15 mL	65,56 mL	65,56 mL	65,56 mL
Quantidade de catalisador	5,10 mL	1,73 mL	2,42 mL	7,08 mL	1,19 mL	6,71 mL	3,24 mL	5,19 mL	3,99 mL	3,99 mL	3,99 mL
Σ	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL	200 mL

3.1 Preparação da matéria-prima

Foi inertizado com nitrogênio o frasco de mistura para garantir a ausência de umidade do mesmo. Em seguida, misturou-se igual proporção de óleo de soja refinado e de gordura animal refinada (majoritariamente de sebo bovino) derretidos de modo a formar um "*blend*" homogêneo.

3.2 Etapa reacional

Em banho-maria ou estufa, fundiu-se amostra necessária para a batelada, mantendo-se aquecido 10°C acima da temperatura de fusão por 40 minutos para remover qualquer "memória" de cristalização da amostra. Em seguida segregou-se em balão de fundo redondo e boca esmerilhada a amostra conforme ilustrado na FIGURA 37 (a).

Adicionou-se anéis de *hashing* para evitar borbulhamento excessivo do meio reacional e aumentar a área de contato entre as espécies, buscando melhorar os problemas de transporte de massa comuns a esse tipo de reação. Com a amostra de óleo aquecida adicionou-se então o acetato de metila e catalisador metóxido de sódio (FIGURA 37 b e c), e vedou-se o sistema reacional já previamente montado.

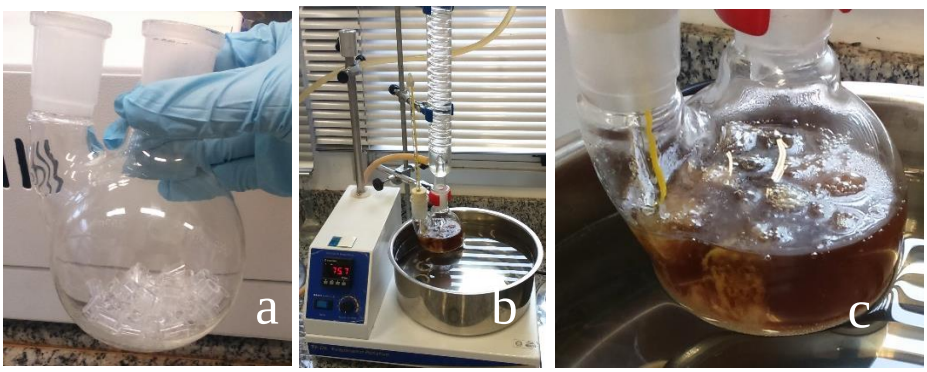


FIGURA 37 (a)Frasco reacional com anel de hashing, (b)conjunto reacional e (c)amostra durante reação

Acompanhou-se a reação monitorando-se a taxa de evaporação, temperatura e taxa de resfriamento no condensador. Quando o meio reacional alcançou uma coloração vermelho-amarronzada, que é considerado o indicativo que foi formado o intermediário (íon enolato ou íon glicerolato como discutido no item 2.3.2 do referencial bibliográfico). que funciona como verdadeiro catalisador, prosseguiu-se por aproximadamente 60 minutos.

3.3 Etapa de purificação e lavagem

Completada a reação adicionou-se 50 mL de solução ácida de ácido fosfórico 0,05% para neutralizar o excesso de catalisador não reagido. A mistura foi então transferida para um funil de separação e deixada em repouso até a separação das fases. Aferiu-se com uma fita de pH a fase orgânica e foi segregada a fase aquosa. Caso não houvesse atingido a neutralidade, foi repetida a lavagem até alcançá-la. Considera-se que a medição de pH na fase orgânica pode ser realizada pois há umidade no meio presente devido a lavagem. Na FIGURA 38 (a) ilustra uma lavagem de um dos testes e o aspecto obtido com a separação das fases.

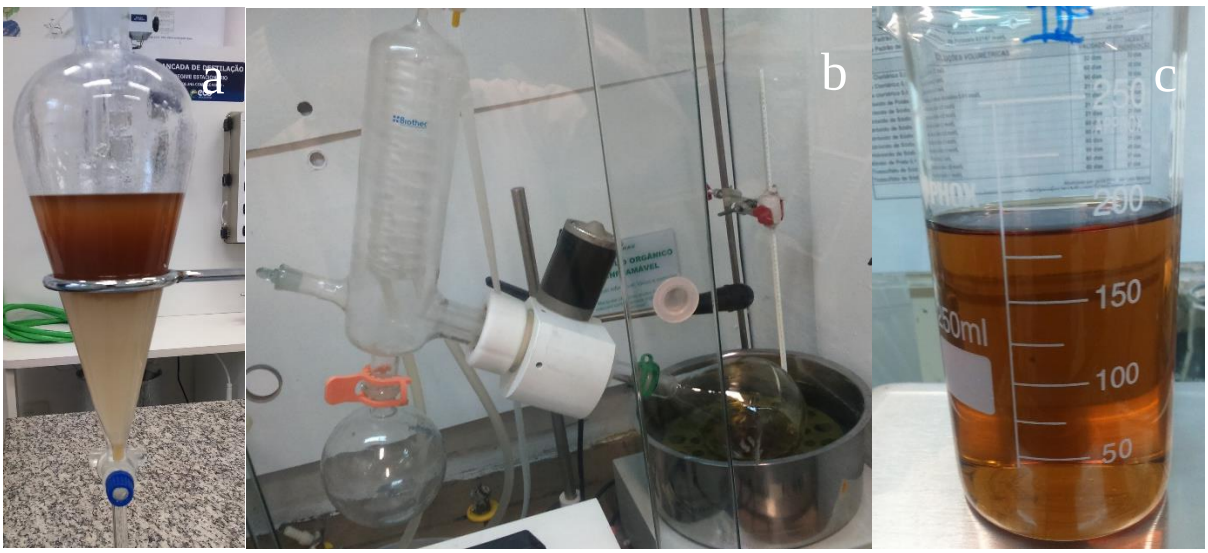


FIGURA 38 Etapa de purificação. (a) lavagem (b) rotavaporação (c) produto final

A fase orgânica separada dessa mistura foi submetida à destilação a vácuo em rotaevaporador com cuidado para não submeter o biodiesel a uma carga térmica elevada, pois esse estresse poderia principiar a decomposição do biocombustível, como pode ser visualizado na FIGURA 38 (b).

Separou-se a porção em frasco previamente limpo, e procedeu-se a caracterização do éster obtido. Devido à proporção final de triacetina ser inferior a 30% espera-se que a mesma permaneça em solução ao término da reação como exemplificado na FIGURA 38 (c).

Na FIGURA 39 apresenta-se o diagrama de bloco em que são detalhadas e estruturadas as etapas descritas de reação (3.2) e purificação e lavagem (3.3) conforme descrito anteriormente.

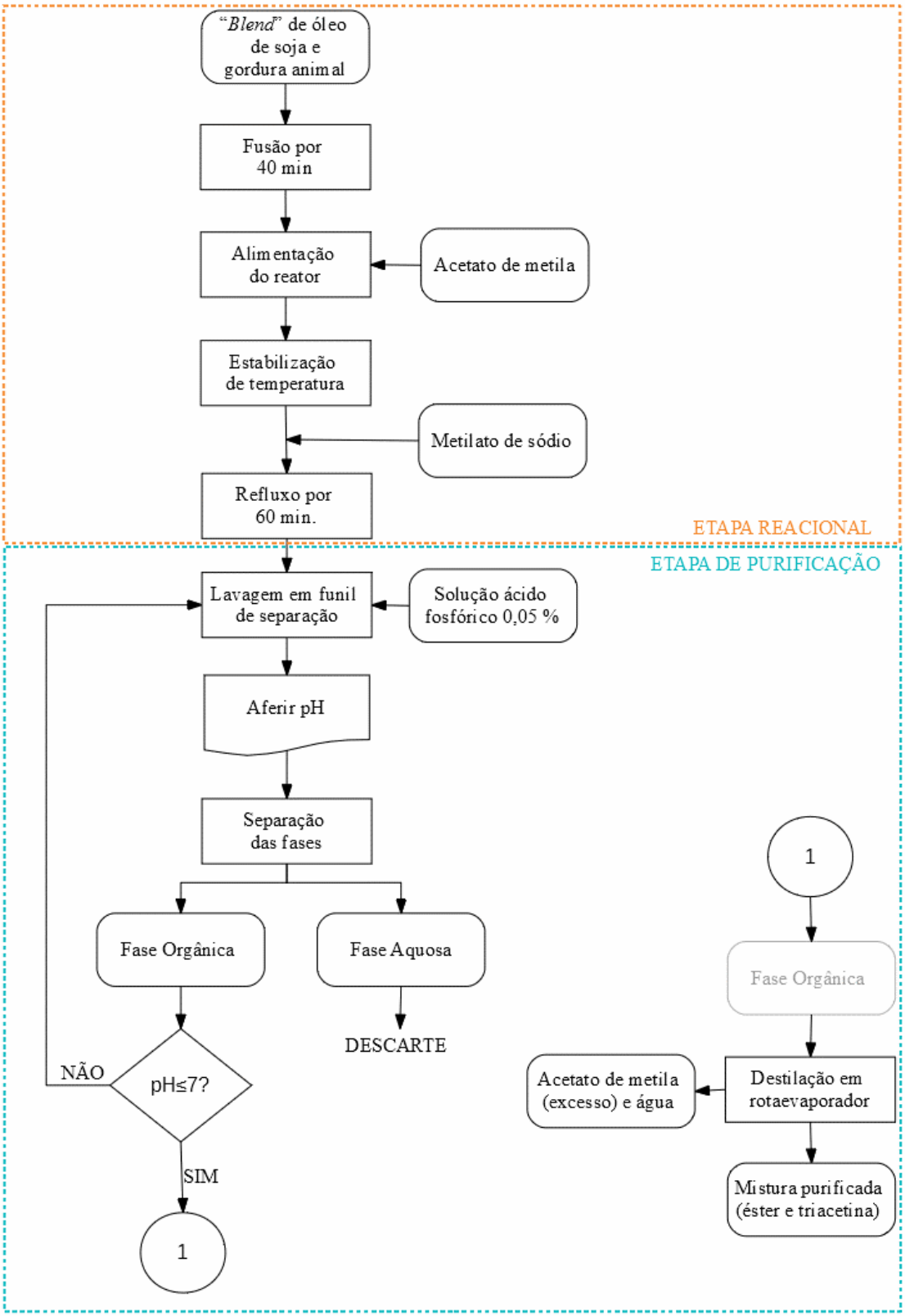


FIGURA 39 Detalhamento das fases de reação e purificação

3.4 Caracterização dos produtos

3.4.2 Rendimento ordinário

Avaliou-se o rendimento de forma ordinária com o balanço de massa simples, considerando-se as cargas de entrada (massa de óleo, catalisador e acetato de metila) e as cargas recuperadas após purificação final (massa de éster/excesso de óleo não reagido e acetato rotaevaporado). Não foi considerada a pureza do éster ao final para o cálculo do rendimento.

$$Rendimento\ \ Ordinário\ (\%) = \frac{massa_{\text{éster após reação}} - massa_{acetato\ recupado}}{(massa_{\text{óleo}} + massa_{acetato} + massa_{catalisador})_{inicial}}$$

3.4.2 DSC - *Differential Calorimetry Scanning* (Varredura diferencial de calorimetria)

Foi utilizado o equipamento de marca TA *Instruments* - modelo Q2000. As amostras de óleo foram aquecidas em banho maria a aproximadamente 80º C de modo a assegurar a homogeneidade. Este procedimento não foi utilizado na amostra de éster, pois a mesma já se encontra no estado líquido e homogêneo. Em seguida, foi pesada cerca de 10 mg de amostra em cápsula de alumínio com tampa selada. O método utilizado contemplou ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra, conforme descrito a seguir.

A amostra foi aquecida a 80ºC e mantida em isoterma por 5 minutos. Em seguida, foi resfriada até - 50ºC a uma taxa de resfriamento de 10ºC/min, ficando em isoterma por 5 min. Após este tempo, a amostra foi novamente aquecida, a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, até atingir a temperatura de 80ºC

3.4.3 RMN – Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN de ^{1}H das amostras foram realizadas no equipamento Agilent MR-400 (9,4 T de campo magnético). Para o preparo das amostras foi utilizada a solução de CDCl3 com 0,05% v/v TMS. Utilizou-se tubos de 5 mm, e a aquisição dos espectros foi realizada a 28°C nas condições experimentais mostradas abaixo. O espectro de RMN de ^{13}C da amostra de éster foi adquirido no equipamento INOVA-300 (7,05 T de campo magnético) a 50ºC em tubo de 10 mm nas condições também mostradas na FIGURA 40.

^{13}C-Agilent Inova - 300	^{1}H-Agilent MR - 400
• Frequência: 75,4 MHz • Janela Espectral: 18,8 kHz • Tempo de aquisição: 0,87 s • Número de transientes:600 • Núcleo Desaclopado: ^{1}H • Modo desaclopador: NNY (inverse gated) • **Processamento:** • LIne broadening: 0,3 Hz	• Frequência: 399,8 MHz • Janela Espectral: 6,4 kHz • Tempo de aquisição: 2,5 s Pulso: 45° (7,85 μs) • Número de transientes:64 • **Processamento:** • LIne broadening: 0,3 Hz

FIGURA 40 Parâmetros analíticos RMN

3.4.4 Índice de Acidez Total (IAT)/Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL)

O IAT, é uma fração importante na mistura pois correspondem aos ácidos graxos dissociados da cadeia glicérica. Esses são os principais responsáveis pelo caráter ácido da corrente a ser processada. Duas normas expressam a acidez medida, a AOCS Cd 5a-40 em termos de composição (% ácido oleico) e a ASTM D663 do efetivo caráter ácido (mg KOH/g). É uma característica importante a ser avaliada, pois além de não reagir como o triglicerídeo, os AGL tem a tendência de saponificar o óleo em presença de água e promover maior liberação de ácidos graxos reduzindo assim a eficiência do processo. No biodiesel também tem efeito semelhante hidrolisando os ésteres presentes liberando ácidos graxos livres.

O ensaio da AOCS baseia-se na titulação heterogênea da fração alcoólica, extraída parcialmente com etanol neutralizado, contra uma solução de hidróxido de sódio e indicador fenolftaleína. Já o ensaio da ASTM é realizado por meio de uma titulação potenciométrica de determinada massa de óleo ou éster totalmente solubilizada em 50 mL de álcool isopropílico contra uma solução de hidróxido de potássio alcoólico.

3.4.5 Umidade

A umidade foi determinada com base na relação de consumo de iodo (gerado ou já disponível) em igual proporção de água, na famosa reação de Karl Fischer, em equipamento de titulação que leva seu nome. A amostra é inserida em um vaso reacional dotado de agitação na qual é reagido com uma solução de metanol, dióxido de enxofre, uma base nitrogenada (em geral imidazol ou piridina) e iodo. Existem duas configurações básicas, o método volumétrico que já possui o iodo disponível na forma molecular; e o método colorimétrico em que há uma solução de iodeto de potássio que gera por eletrólise o iodo necessário para a reação.

A determinação do teor de umidade é um ensaio importantíssimo na indústria do biodiesel, pois o mesmo pode ser um indutor de degradação do óleo e/ou biodiesel liberando ácidos graxos, diminuindo a atividade do catalisador e propiciando a reação de saponificação em detrimento da reação de interesse.

Os métodos clássicos de determinação de umidade por Karl Fischer seguem a normatização da ASTM D-6304 para a alternativa colorimétrica e ASTM E-203 para a alternativa volumétrica. Foram utilizados os equipamentos da Metrohm para essa determinação.

3.4.6 Massa Específica

A densidade da amostra é uma relação entre a massa de uma porção da amostra dividida pelo volume que ele ocupa. É um parâmetro importante, pois está ligada diretamente à pureza da corrente, e é utilizada muitas vezes como forma de identificação da mesma. Dentre as diversas metodologias de mensurar este parâmetro, o método utilizado foi do densímetro digital que utiliza o princípio da vibração de um tubo capilar em forma de “U” preenchido com amostra para a determinação. Essa propriedade é muito sensível a variação de temperatura, a ANP estabelece como parâmetro a medida conduzida a 20°C. Para se ter uma mesma base de comparação, todos os ensaios foram feitos a essa temperatura. A norma ABNT NBR 15639:2016 padroniza a execução do ensaio. Foram utilizados os equipamentos da AntonPaar para essa determinação.

3.4.7 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio, em inglês *Cold Filter Plug Point (CFPP)*, é uma das propriedades a frio que são utilizadas para o monitoramento do comportamento de combustíveis como o diesel e o biodiesel a baixas temperaturas. A amostra pré-filtrada é sistematicamente resfriada e forçada a passar a intervalos regulares por um filtro metálico, se o volume de amostra demorar mais 60 segundos para passar pelo filtro, ascendente ou descendentemente considera-se essa a temperatura que o filtro se entupiu. Esse ensaio tenta simular a dificuldade que o combustível tem de atravessar o filtro existente nos motores dos veículos em lugares em que haja frio extremo. Em determinados meses há restrições de comercialização dos produtos em determinadas regiões para garantir o bom funcionamento do mesmo. A ASTM D6371 é a norma que foi utilizada para tal. Foram utilizados os equipamentos da Pensalab para essa determinação.

3.4.8 Teor de sabão

A alcalinidade dos óleos em geral é atribuída a presença de sabões no mesmo. Esses são controlados, pois há nos diversos tratamentos alcalinos (seja para se transesterificar, interesterificar ou até mesmo refinar o óleo), a formação em maior ou menor expressão. A saponificação é uma reação concorrente às citadas, cujo principal propiciador é a presença de água que libera os ácidos graxos.

O ensaio consiste em uma titulação bifásica, na qual o sabão presente é extraído da fase lipídica por uma solução de acetona água (98:2) previamente neutralizada com solução de ácido clorídrico e indicador de azul de bromofenol com viragem de verde ou azul para amarelo ouro. A norma utilizada foi a AOCS Cd1795.

3.4.9 Cromatografia

O teor de éster foi quantificado seguindo metodologia prescrita pela norma EN 14103, na qual uma porção de 100mg de amostra é solubilizada em 5mL de tolueno e injetada em um cromatógrafo gasoso em coluna de dimensões 0.32 mm x 30 m x 0,25 μm, 210°C, detector FID, gás de arraste Hélio a 12 psi, e padrão interno de nonadecanoato de metila.

O teor de triacetina foi determinado no mesmo ensaio, ao se integrar especificamente o pico identificado como tal após dopagem de amostra de biodiesel obtido por alcoólise convencional.

O teor de glicerídeos (MAG, DAG e TAG) foram obtidas conforme o preconizado na ASTM D-6584 na qual, 100 mg da amostra passa por uma reação de derivatização (reação como reagente N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide conhecido como MSTFA para proteção das hidroxilas presentes nos analitos e nos padrões internos tricaprina e butanotriol) por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura é diluída em 8 mL de heptano e em seguida são injetados por injeção tipo *"on-column"*, em coluna de dimensões 15 m x 0,32 mm x 0,1 µm, a 380°C, com gás de arraste hélio a 7,6 psi e detector FID.

3.5 Critérios da análise estatística

De posse dos dados foi realizada a metodologia de superfície de resposta, avaliando-se as variâncias por meio da tabela ANOVA. Todos os experimentos foram avaliados com nível de significância de 95 %. Disso implica que o valor de aceitação da hipótese nula, ou seja, que determinado fator de regressão do modelo para uma variável é estatisticamente válida, com valor de $p<0,05$, e F calculado maior que F crítico tabelado.

Define-se F Calculado pela razão entre as médias quadráticas de cada termo e a do erro puro. E o F tabelado obtido na tabela da distribuição F, em determinado grau de significância, no nosso caso 5%. Como demonstrado nas fórmulas abaixo.

$$F_{Calculado} = \frac{QM_{fator}}{QM_{erro\ puro}}$$

$$F_{Crítico}^{tabelado} = \left(\underbrace{\alpha}_{5\%} ; GL_{fator}; GL_{erro} \right)$$

Por fim, usou-se para validação do modelo o termo da falta de ajuste, na qual espera-se que não seja significativo, ou seja, tenha o valor de $p>0,05$ e $F_{Cálculado}<Fc_{rítico}$.

Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

Como já descrito, as matérias graxas utilizadas foram o óleo de soja refinado e a gordura animal, essa última consistindo de uma mistura de sebo bovino com quantidades menores de graxa suína e gordura de frango e peixe. Essa composição assim se deu devido a tancagem única de gordura animal da empresa que cedeu o material.

O óleo de soja refinado apresentava-se tipicamente com coloração amarelo claro, sem material particulado aparente e totalmente líquido à temperatura ambiente. Já a gordura animal aparentava-se com odor característico, também sem material particulado, e com coloração marrom acinzentada claro. Esse último quando aquecido e liquefeito apresentava coloração castanha mais pronunciada.

Foi realizada a caraterização inicial dessas matérias-primas conforme apresentado na TABELA 12. Nela ilustra-se as diferenças circunstanciais entre os dois produtos, diferenças essas que refletem as suas estruturas, composição e interações a nível molecular.

TABELA 12 Caracterização das matérias-primas lipídicas

Parâmetro	Óleo de Soja	Gordura Animal
FFA (AOCS Ca 5a-40)	0,080 mg KOH/g	0,287 mg KOH/g
FFA (AOCS Ca 5a-40) em %	0,040 % (m/m)	0,144 % (m/m)
Sabão (AOCS Cc 17-25)	<50 mg/kg	517,00 mg/kg
Umidade (KFC - ASTM D-6304)	189,00 mg/kg	207,00 mg/kg
Massa Específica à 20°C	0,9193 g/cm³	0,9146 g/cm³
Massa Específica à 50°C	0,8992 g/cm³	0,8898 g/cm³

O óleo de soja possui naturalmente menor acidez que o sebo bovino, que devido a sua origem e tratamento eleva muito a presença de ácidos graxos livres. Devido ao teor de sabão presente no sebo, há o indicativo que essa corrente passou por um tratamento cáustico em algum momento, provavelmente para reduzir em parte a sua acidez associada, apesar do tratamento convencional para essa matéria-prima ser por destilação (desacidificação).

A massa específica por sua vez reflete bem o empacotamento das moléculas, fruto dos tipos e a disposição dos ácidos graxos nesses. Foram analisadas esse parâmetro na temperatura em que se analisa o biodiesel para que se pudesse comparar a transição ocorrida com a mudança das moléculas, e temperatura de 50 °C, na qual, tanto o óleo quanto a gordura selecionada

estavam totalmente no estado líquido. Em ambos os casos, a massa específica do óleo de soja é superior à da gordura animal, como esperado.

O gráfico presente na FIGURA 41 compila as composições dos triglicerídeos em termos de insaturação. Pode-se se perceber que a gordura animal utilizada tem predominância de triglicerídeos com ácidos graxos saturados (56%). Comparando-a analogamente com o óleo de origem vegetal observa-se neste uma maior proporção de triglicerídeos diinsaturados (60,3%).

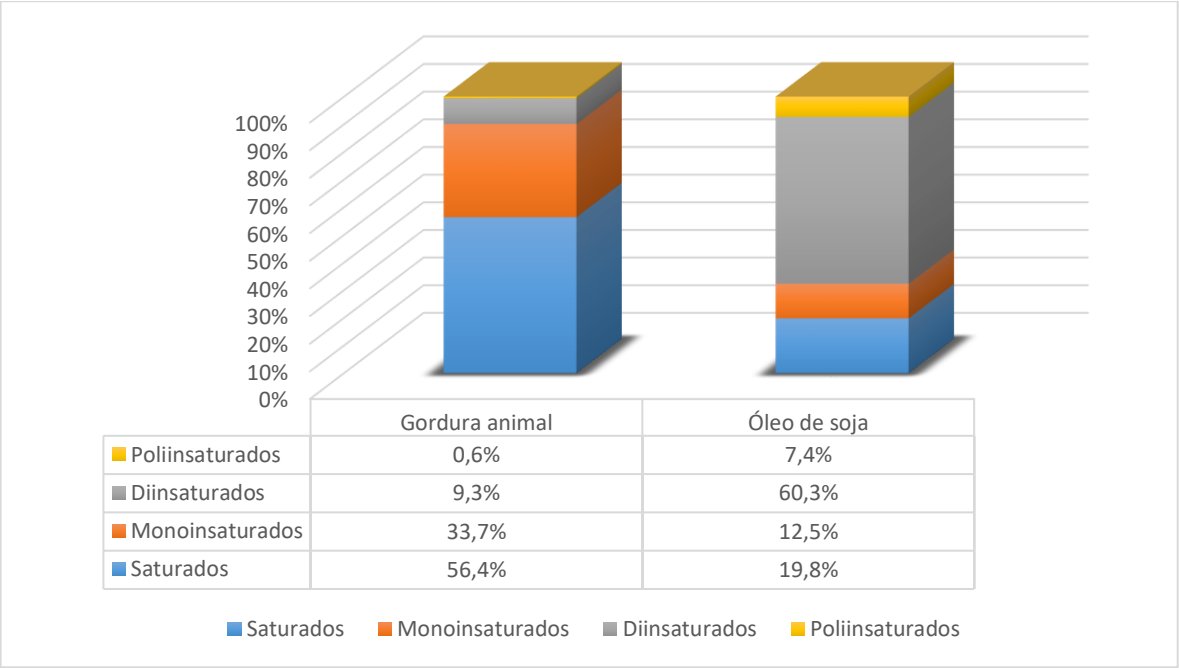


FIGURA 41 Composição de triglicerídeos das matérias-primas

Como já discutido, as diferenças no perfil em ácidos graxos, em termos de composição química, influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas que ele exprime. Na FIGURA 42 comprova-se esse fato apresentando os valores de índice de iodo e massa molecular média dos mesmos. O índice de iodo do óleo de soja é substancialmente maior que a gordura animal, já que há muito mais insaturações para reagirem com o iodo. A combinação dessa composição gera uma massa molar no óleo de soja ligeiramente superior a gordura animal.

Cabe ressaltar que esses resultados obtidos por espectroscopia de RMN exprimem toda a porção saturada por exemplo como C18:0 Na prática, os ácidos graxos saturados não se limitam a essa espécie. Apesar disso os dados corroboram o que foi discutido previamente na revisão de literatura. Nas FIGURAS 43 e 44 apresentam-se alguns dos espectros obtidos, cuja interpretação acaba de ser enunciada.

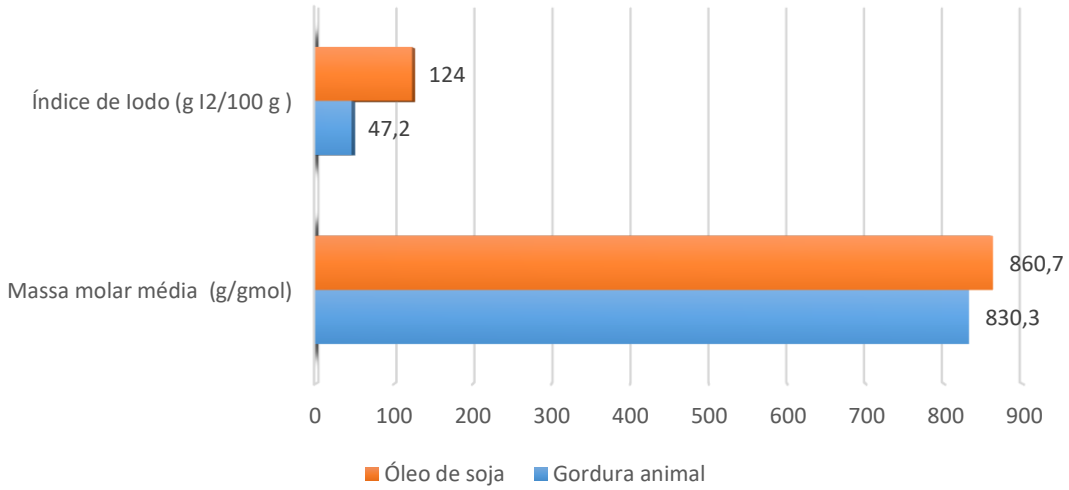


FIGURA 42 Índice de iodo e massa molecular média dos triglicerídeos

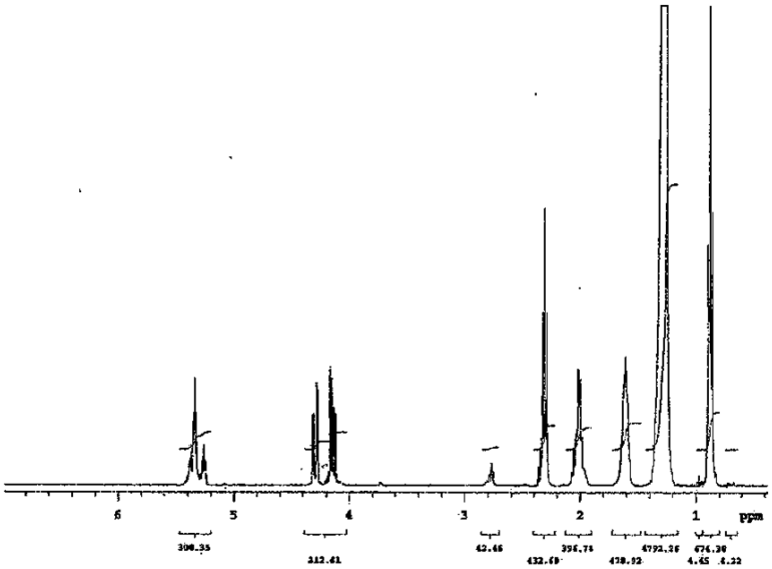


FIGURA 43 Espectro RMN de ¹H da amostra de gordura animal

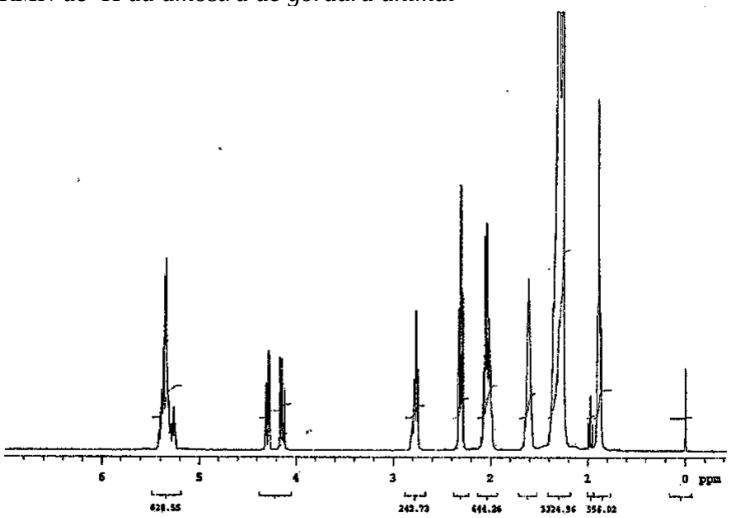


FIGURA 44 Espectro de RMN de ¹H da amostra de óleo de soja

Outro aspecto que foi avaliado foi o comportamento de cristalização das amostras. Um tópico importante para nosso produto final é o seu comportamento a frio, portanto, ao submetê-lo ao DSC obtivemos o perfil dos óleos para comparar posteriormente uma das amostras do éster obtido.

Na FIGURA 45 estão ilustrados os resultados obtidos no DSC. Pode-se constatar dois eventos em que a amostra de gordura se cristalizou. Nesse caso, pode-se inferir que a amostra não era homogênea, seja em termos de composição, quanto de origem; ou ainda corroborar o polimorfismo natural a essas espécies lipídicas. O primeiro evento, registrado a 39,84 °C, ocorreu transformação com entalpia de 37,73 J/g, e, no segundo, a 9,89 °C, esta se deu com entalpia de cristalização de 43,65 J/g.

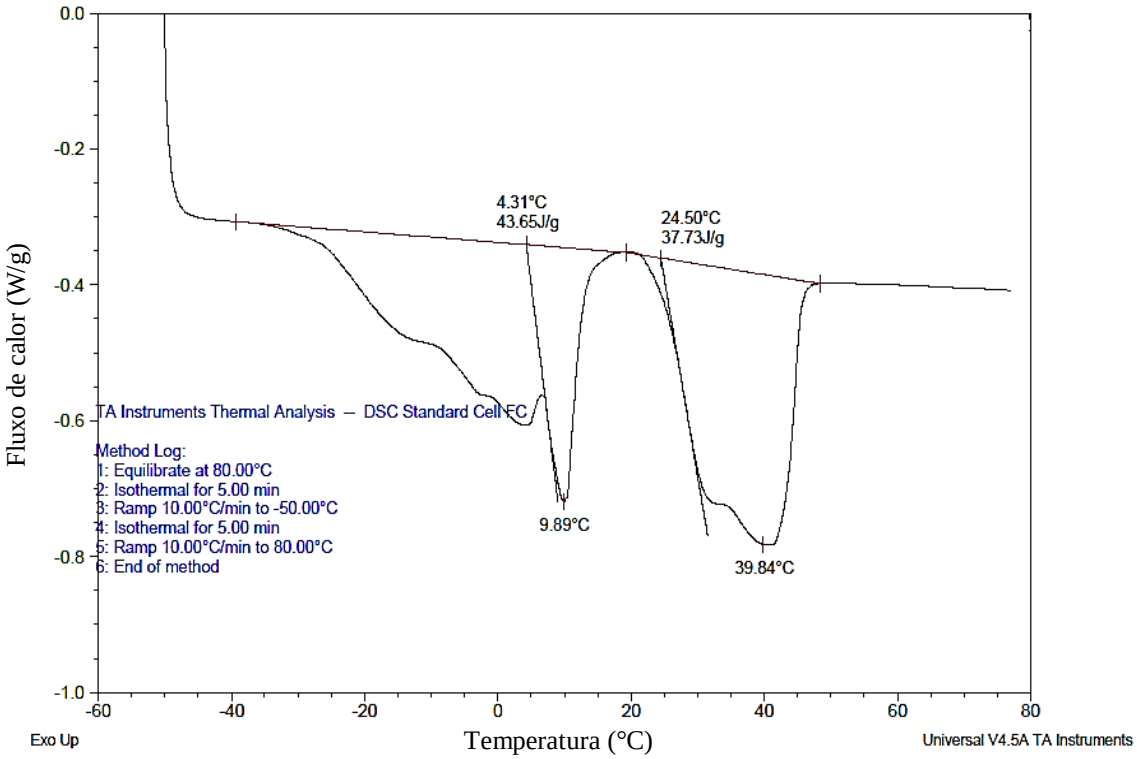


FIGURA 45 Perfil de cristalização da gordura animal

Na FIGURA 46 observa-se apenas um pico de grande intensidade, no qual o óleo de soja cristalizou a -25°C com uma entalpia de 67,26 J/g. Constatou-se uma diferença significativa se comparada com o perfil obtido para a gordura de origem animal. Fato que define o emprego desses lipídeos na indústria, conforme mencionado previamente nesse texto. Os processos e/ou reações envolveram liberação de calor, ou seja, são exotérmicas, como comprovam os valores de entalpia destacados.

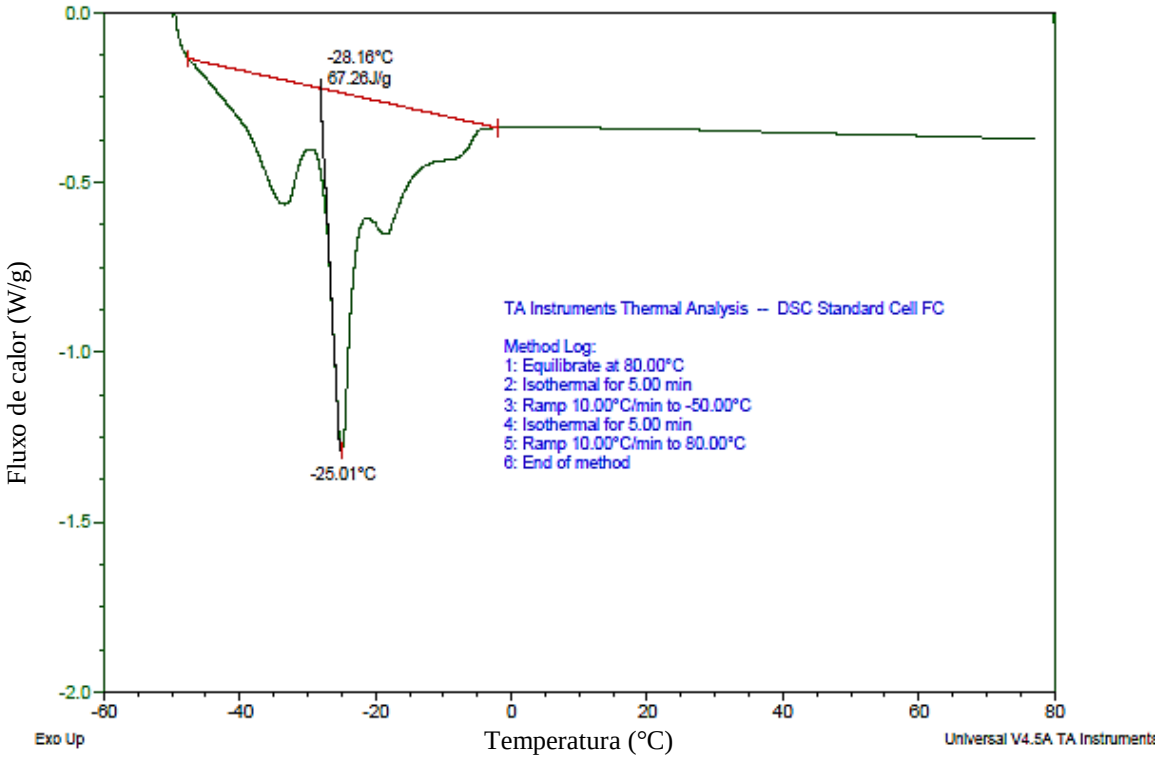


FIGURA 46 Perfil de cristalização do óleo de soja

Efetuou-se a mistura em igual proporção de parte das amostras de modo a produzir o *"blend"* que foi utilizado de fato nos experimentos. Após homogeneização, com os devidos cuidados para evitar a incorporação de umidade, toda a amostra adquiriu um aspecto semelhante ao sebo.

Avaliou-se ainda a umidade e densidade do acetato de metila a ser utilizado, cujos resultados foram 272,7 mg/kg e 0,9333 g/cm³ condizentes com o esperado e que não impactam negativamente, em especial a umidade, no andamento da reação.

4.2 Considerações a respeito da etapa reacional

A seguir serão discutidos os resultados dos ensaios conduzidos a partir do planejamento experimental proposto (DCCR) nos quais variou-se a razão molar do acetato em relação ao óleo (RM) e a quantidade de catalisador (QC) utilizada. Observou-se que ao se adicionar a mistura binária óleo/gordura ao acetato, a mistura resultante se tornou homogênea instantaneamente, ao contrário da formulação com o metilato de sódio. Ao se adicionar o catalisador, rapidamente se formava uma região esbranquiçada que pode indicar um início de saponificação. Após algum tempo de reação, o sistema tornou-se mais homogêneo. Devido à coloração escura da amostra não se conseguiu distinguir claramente a coloração marrom-avermelhada, como descrita na literatura por Shereenivasan, (1978). Neste caso, tomou-se como ponto de partida o momento em que transcorreu novamente a formação do refluxo. A partir daí conduziu-se a reação por

mais 60 min.Vale ressaltar que após um tempo de reação, as temperaturas de refluxo estabilizaram e a amostra tornou-se visualmente mais fluida.

Como pode ser visto na FIGURA 47, houve apenas um evento de cristalização a 2,74°C, bem diferente dos percebidos nas matérias-primas analisadas. Foi também um processo exotérmico, já que o calor envolvido foi de 38,40 J/g. Observa-se que o perfil da amostra é intermediário ao encontrado no óleo e no sebo. Nesse caso como a presença de triglicerídeos é menor, os efeitos de polimorfismo dos TAG são menos apreciáveis. Esse dado é interessante ser avaliado juntamente com a composição, em que se observa uma parcela de matérias-primas não reagidas e uma produção considerável do éster e triacetina.

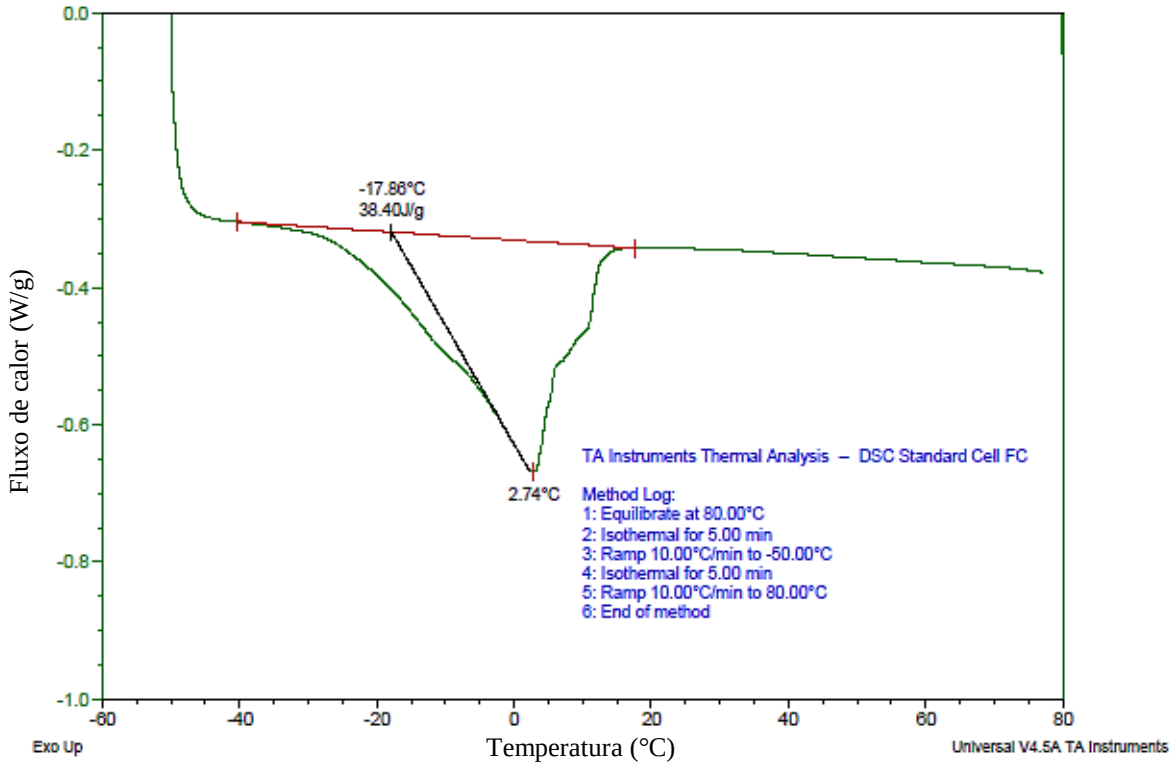


FIGURA 47 Perfil de cristalização do éster obtido

4.3 Planejamento experimental

Como já citado, as variáveis independentes avaliadas nesses experimentos foram a razão molar de óleo e acetato de metila (RM) e a quantidade de catalisador (QC) conforme descrito na TABELA 13, página 74.

De posse das massas e volumes obtidos em cada batelada foi calculado o rendimento, mesmo supondo-se que essa mistura reacional possuía quantidades, maiores ou menores, dos reagentes iniciais ainda misturados. Apesar de ser uma consideração ainda superficial, é possível supor que houve menores perdas nos ensaios que alcançaram um rendimento mássico alto, como é o caso dos experimentos 3, 5 e 8, cujos rendimentos ficaram acima de 75% como ilustra a FIGURA 48.

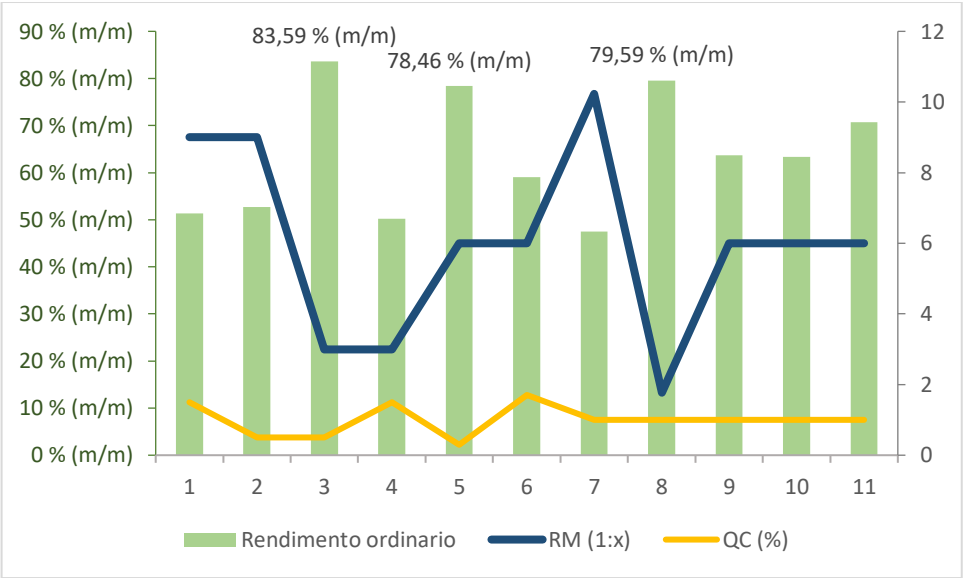


FIGURA 48 Rendimento ordinário

É interessante interpretar simultaneamente os gráficos apresentados nas FIGURA 49 que apresentam as composições obtidas via cromatografia gasosa pelos métodos de teor de éster e teor de glicerídeos. Pode-se observar que as condições operacionais dos ensaios 3 e 7 promoveram as maiores formações de biodiesel, considerando-se para essa análise as moléculas de alquil éster. Entretanto, o ensaio 3 apresentou, ainda, grandes quantidades de di e triglicerídeo. O ensaio 8 ilustra bem esta conclusão, pois embora tenha alcançado rendimento elevado, a produção efetiva de biodiesel é pequena se comparada aos demais.

Pode-se constatar, ainda, que as condições de reação em alguns casos propiciaram uma maior produção de triacetina, paradoxalmente como nos ensaios 2 e 7 que apresentaram a maior e menor produção de biodiesel, respectivamente.

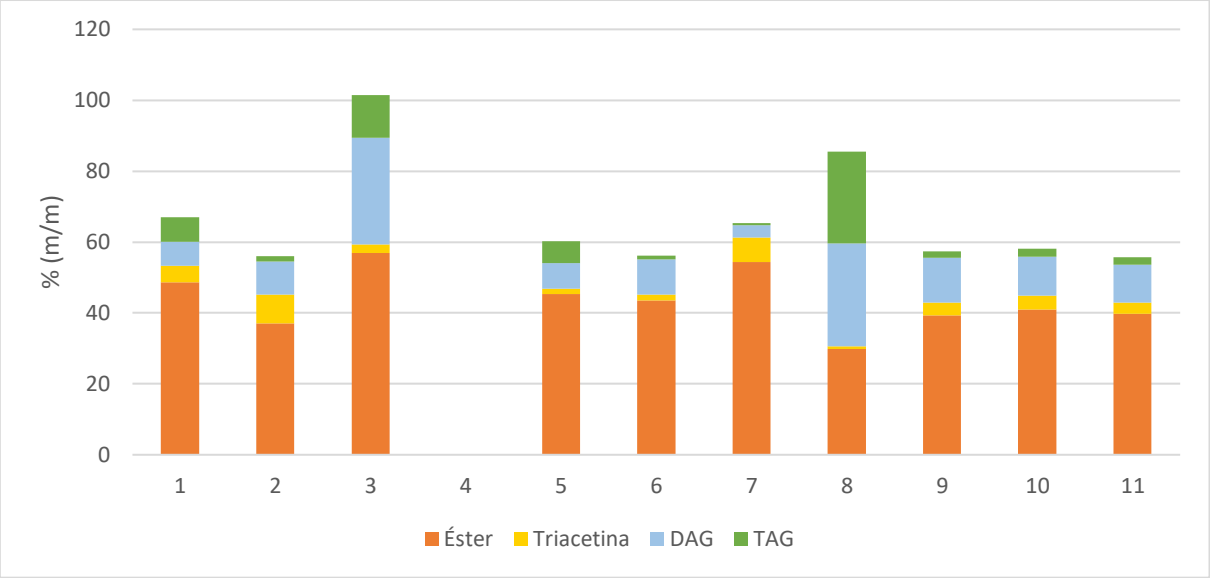


FIGURA 49 Composição final dos produtos obtidos nos experimentos do planejamento fatorial

Dopou-se uma amostra de biodiesel obtida pelo método convencional com triacetina comercial e ao realizar a análise de teor de éster foi possível visualizar um pico bem definido correspondente a tal éster, usada como base para a quantificação. Nas FIGURAS 50 e 51 apresentam-se os cromatograma obtidos sobrepostos e pico relativo à triacetina, respectivamente. Não foi possível incluir nesse cromatograma a porção dos triglicerídeos presentes nas amostras, portanto, é importante quantificar essa fração por meio de outra metodologia. Esse aspecto também foi comentado por Casas, Ruiz e Ramos (2010). Possivelmente, seria necessária uma modificação na rampa de temperatura utilizada para conseguir eluir essa fração. Como não é do escopo desse trabalho o desenvolvimento analítico e validação de metodologia para quantificação precisa e específica, optou-se por utilizar como quantificação complementar, a análise de glicerídeos normalizada pela ASTM D6584, conforme já descrito anteriormente.

Infelizmente as condições cromatográficas não apresentaram resolução suficientes para que fossem quantificadas uma fração importante que são os monoglicerídeos que correspondiam a uma fração considerável de algumas amostras. Se comparado com a FIGURA 28 na página 45, pode-se verificar que, em tempos de retenção próximos, são identificados a triacetina, as monoacetinas, a diacetina e o glicerol, onde houve coeluição das espécies. A mesma coisa é perceptível na região clássica do MAG, na qual foi possível separá-lo dos picos do monoacetinmonoglicerídeo e do diacetinmonoglicerídeo. Apenas os testes 4 e 7 foram compilados na TABELA 13, pois foram os únicos tecnicamente integráveis. Na FIGURA 52 ilustra-se os cromatogramas obtidos para glicerídeos sobrepostos.

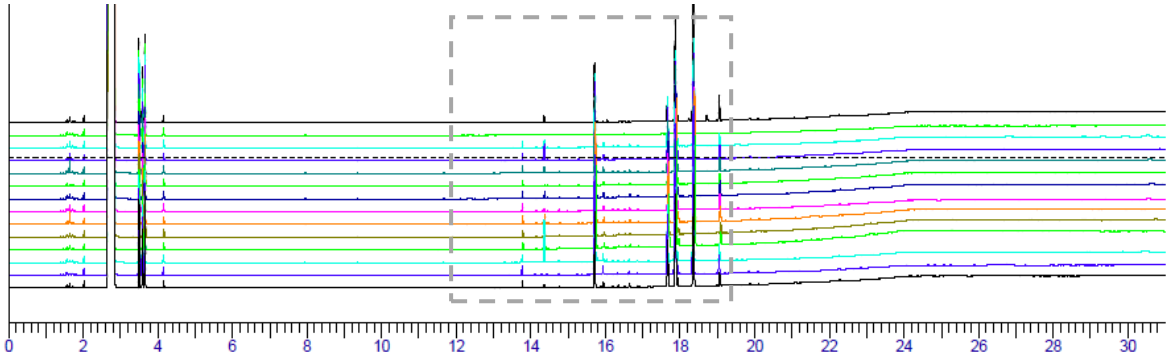


FIGURA 50 Cromatogramas de teor de éster sobrepostos.

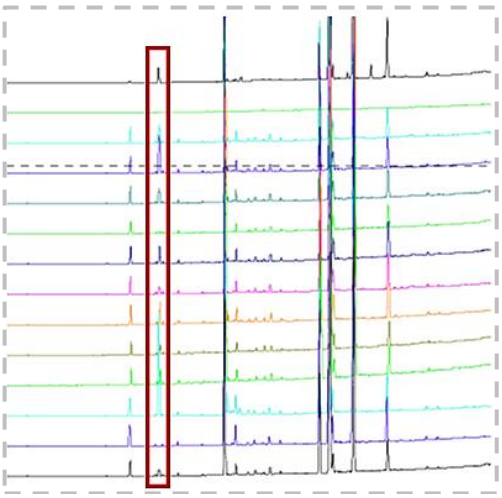


FIGURA 51 Pico relativo à triacetina

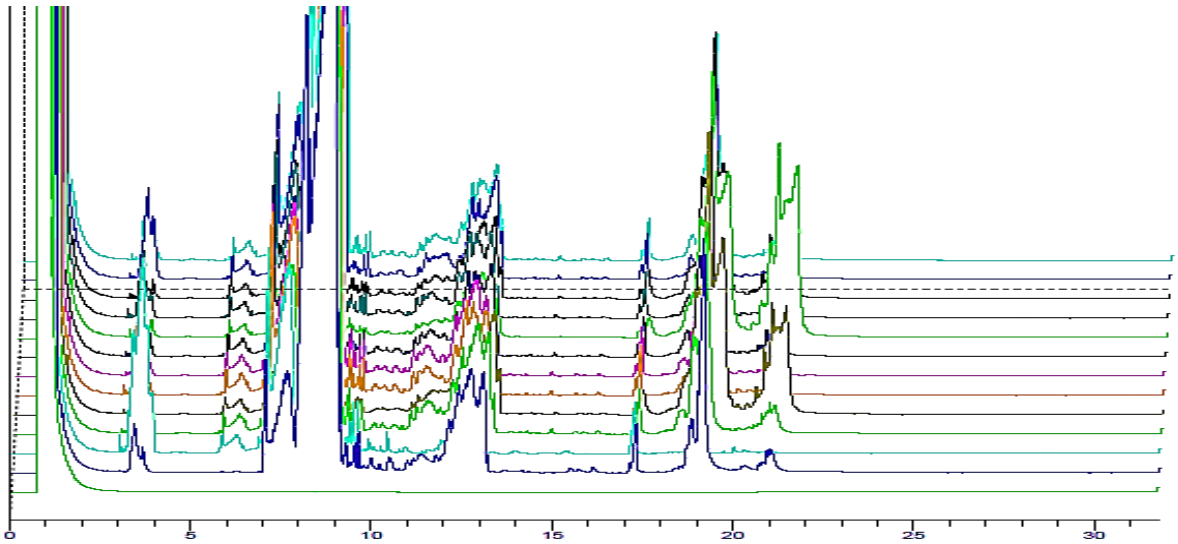


FIGURA 52 Cromatogramas de glicerídeos sobrepostos

TABELA 13 Consolidação dos resultados

Ponto	RM		QC		Rendimento ordinario	Massa Específica	IAT	Umidade	Éster	Triacetina	MAG	DAG	TAG	CFPP
1	1	9	1	1,5	51,29 % (m/m)	0,90440 g/cm³	1,178 mg KOH/g	234,30 mg/kg	48,58 % (m/m)	4,68 % (m/m)	-	6,88 % (m/m)	6,89 % (m/m)	8°C
2	1	9	-1	0,5	52,74 % (m/m)	0,91277 g/cm³	0,530 mg KOH/g	992,00 mg/kg	37,06 % (m/m)	8,18 % (m/m)	-	9,28 % (m/m)	1,44 % (m/m)	5°C
3	-1	3	-1	0,5	83,59 % (m/m)	0,91229 g/cm³	0,709 mg KOH/g	605,00 mg/kg	56,95 % (m/m)	2,40 % (m/m)	-	30,05 % (m/m)	12,08 % (m/m)	7°C
4	-1	3	1	1,5	50,24 % (m/m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0	6	1,41	0,295	78,46 % (m/m)	0,90467 g/cm³	0,780 mg KOH/g	4024,00 mg/kg	45,39 % (m/m)	1,50 % (m/m)	21,51 % (m/m)	7,14 % (m/m)	6,23 % (m/m)	10°C
6	0	6	-1,41	2	59,09 % (m/m)	0,89940 g/cm³	0,928 mg KOH/g	1418,00 mg/kg	43,60 % (m/m)	1,52 % (m/m)	-	10,00 % (m/m)	1,03 % (m/m)	10°C
7	1,41	10,23	0	1	47,48 % (m/m)	0,90976 g/cm³	0,952 mg KOH/g	3680,00 mg/kg	54,36 % (m/m)	6,95 % (m/m)	9,29 % (m/m)	3,42 % (m/m)	0,62 % (m/m)	2°C
8	-1,41	1,77	0	1	79,59 % (m/m)	0,90850 g/cm³	0,620 mg KOH/g	2552,00 mg/kg	29,89 % (m/m)	0,71 % (m/m)	-	29,08 % (m/m)	25,87 % (m/m)	9°C
9	0	6	0	1	63,72 % (m/m)	0,90659 g/cm³	0,867 mg KOH/g	1464,00 mg/kg	39,29 % (m/m)	3,69 % (m/m)	-	12,57 % (m/m)	1,87 % (m/m)	8°C
10	0	6	0	1	63,36 % (m/m)	0,90722 g/cm³	0,865 mg KOH/g	1036,00 mg/kg	40,92 % (m/m)	4,00 % (m/m)	-	10,98 % (m/m)	2,16 % (m/m)	8°C
11	0	6	0	1	70,71 % (m/m)	0,90858 g/cm³	0,928 mg KOH/g	1844,00 mg/kg	39,73 % (m/m)	3,14 % (m/m)	-	10,72 % (m/m)	2,08 % (m/m)	7°C

A mistura obtida nas condições do ensaio 4, durante toda a reação se apresentou mais viscosa que as demais, o que permite supor baixa conversão. Ao final do tratamento de neutralização, a mesma adquiriu consistência sólida, que a tornou imprópria para caracterização química usando as técnicas analíticas clássicas, como a cromatografia gasosa. O ensaio foi repetido, e se observou que o mesmo resultado. Na FIGURA 53 ilustra-se os aspectos físicos do experimento 4 em relação aos demais.

FIGURA 53 Amostras 4, 5 e 7 após reação

No gráfico da FIGURA 54 vemos elencados os resultados de massa específica das amostras foram obtidas pelo método do densímetro automático, exceto para o ensaio 4. Neste caso, a técnica não é apropriada pois a mistura obtida não era fluida suficiente para ser injetado no densímetro digital sem que houvesse a formação de bolhas dentro do tubo em U.

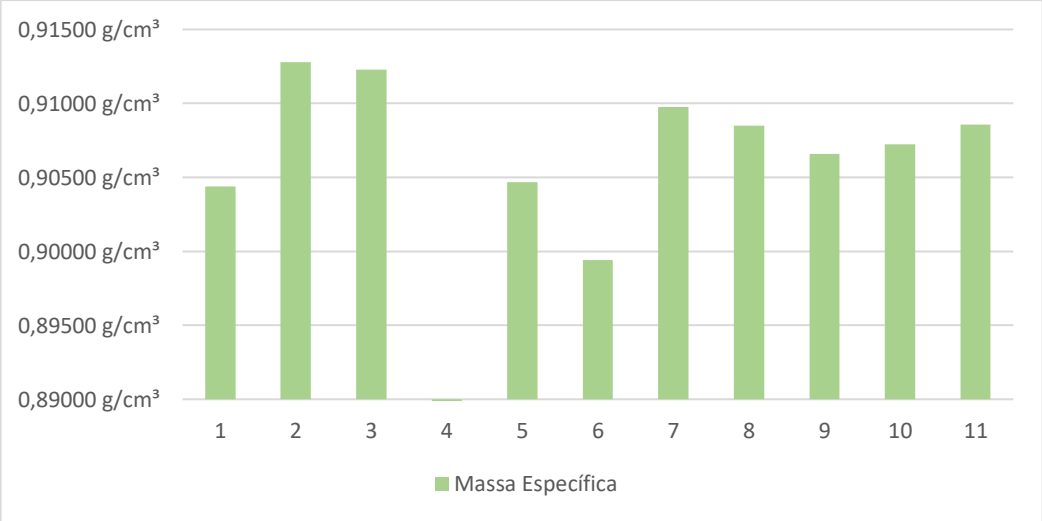


FIGURA 54 Massa Específica das amostras a 20°C

Os valores de massa específica foram observados na faixa de 0,90 a 0,91 g/cm³, um pouco acima do valor médio reportado para o biodiesel por transesterificação (metanólise). Esse resultado não se enquadra na faixa praticada na legislação brasileira que é de 0,85 a 0,9 g/cm³. Apesar disso, pode-se verificar que os experimentos que ora havíamos destacado por maior

produtividade em termos mássicos, de produção de biodiesel e de triacetina se afastam um pouco mais do valor esperado.

É preciso se levar em conta que são misturas bastante heterogêneas, sendo, portanto, difícil estabelecer uma correlação confiável entre os componentes dessa mistura e o valor final medido para as propriedades físicas e químicas, ainda que esse seja oriundo da interação entre esses. Em contraponto, a dispersão é relativamente pequena, e pode ser ajustada variando-se ligeiramente as condições de processamento.

Na FIGURA 55 relaciona-se o teor de umidade e o índice de acidez. Não foram encontrados, também, resultados confiáveis para o experimento 4.

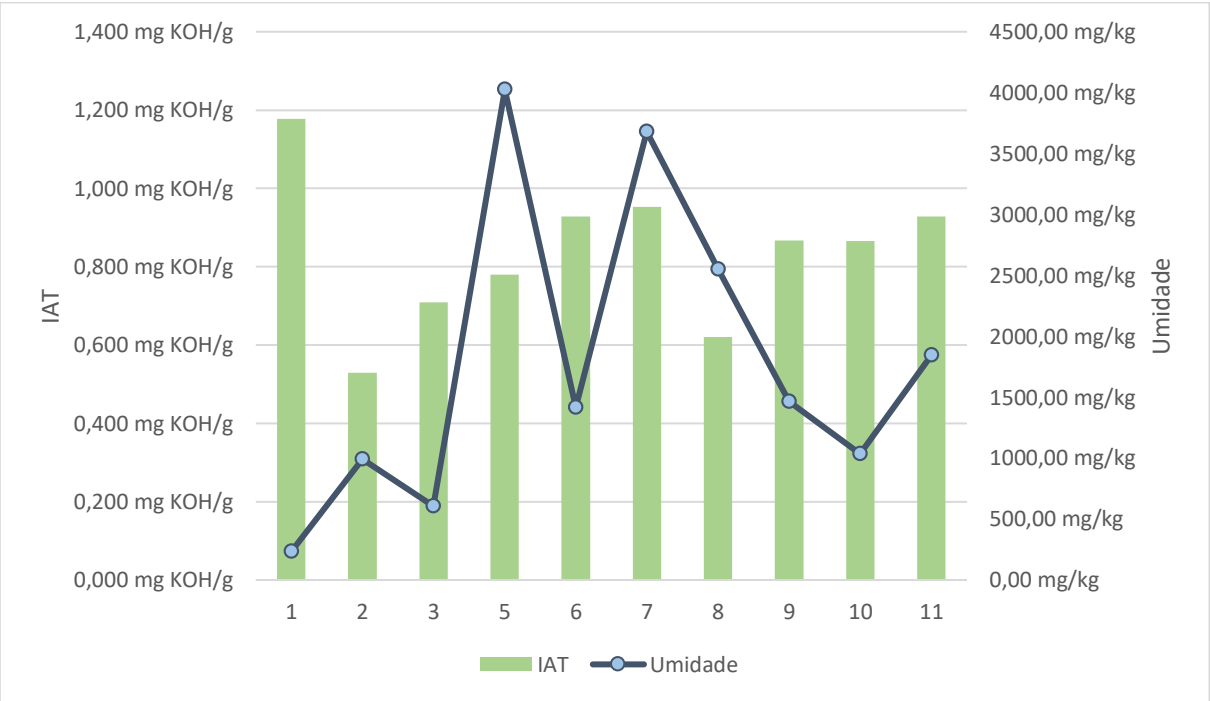


FIGURA 55 Umidade e Índice de acidez total dos experimentos

Em geral esses dois parâmetros tem uma relação próxima, pois a presença de umidade no meio reacional promove a inativação do catalisador e hidrólise dos triglicerídeos liberando ácidos graxos. A acidez encontrada aqui para todas as amostras é bem superior as das matérias-primas de origem (0,144 %), o que permite supor que o processamento induziu a formação de ácidos graxos livres que não são convertidos a biodiesel eficientemente durante a reação, seja por estresse térmico, seja por algum contato com umidade. Esse dado é importante, pois ambos os parâmetros diminuem de forma considerável o rendimento da reação.

Como mencionado na FIGURA 32, há também a formação de azeótropos durante a destilação na etapa de purificação que se alcançados interferem no processamento. Dentre resultados obtidos, o experimento 2 foi o que melhor se comportou pois manteve baixo os

valores dos dois parâmetros. Em contraponto, há condições que propiciaram a purificação para apenas um dos parâmetros como os ensaios 1 e 5.

O gráfico da FIGURA 56 detalha o comportamento de uma importante propriedade a frio do combustível que é o ponto de entupimento de filtro a frio. Esperava-se que houvesse uma melhora significativa nesse parâmetro, uma vez que a triacetina é utilizada como supressor de ponto de entupimento. Entretanto, seja porque ainda podia haver triglicerídeos e monoglicerídeos que elevam o ponto de entupimento, seja por haver algum material suspenso em algumas amostras que funcionaram com gérmen de cristalização, as temperaturas de entupimento foram todas acima do esperado. Esse fato corrobora os dados encontrados no ensaio de DSC. Os dados vão na mesma direção que os obtidos na FIGURA 29 na página 48. É interessante notar ainda que os dois melhores resultados obtidos, para os pontos 2 e 7 foram os de maior produção de triacetina.

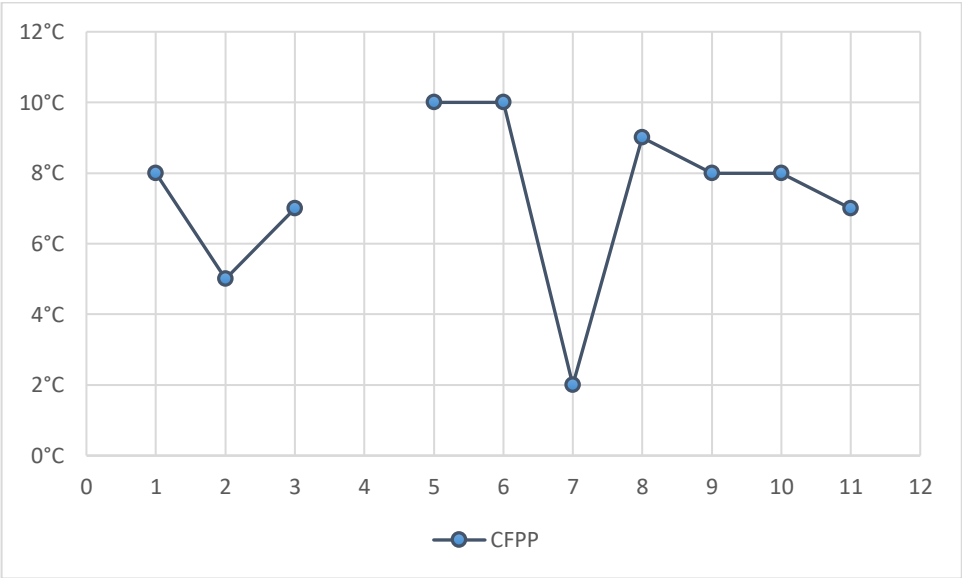


FIGURA 56 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP) das amostras

4.4 Análise estatística do planejamento fatorial

Foram avaliados para todos os parâmetros ora estabelecidos os efeitos correspondentes na variável de resposta do planejamento: os termos lineares para cada um dos fatores são indicados nas figuras, gráficos e tabelas a seguir com a letra "L" entre parênteses; de modo análogo, os termos quadráticos serão indicados pela letra "Q" entre parênteses e o efeito da interação linear desses fatores.

4.4.1 Para a resposta Rendimento Ordinário

Avaliando-se o diagrama de Pareto (FIGURA 57) que relaciona os efeitos estimados para as variáveis referentes à resposta "Rendimento Ordinário" a um nível de confiança de 95%, pode-se observar que apenas o termo linear relacionado à RM de óleo e acetato foi estatisticamente significativo. Tanto os termos quadráticos, quanto os demais termos lineares e a interação entre eles apresentaram valores de efeito abaixo da linha limite de significância cujo valor é p = 0,05. Na TABELA 14 apresenta-se os coeficientes de regressão em que se pode ver a magnitude dos efeitos.

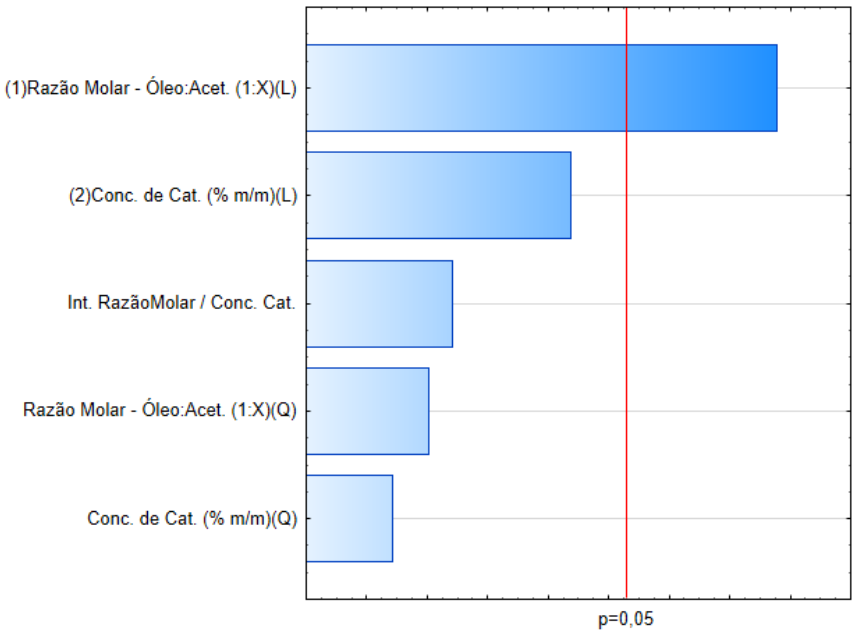


FIGURA 57 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Rendimento Ordinário

TABELA 14 Coeficientes de regressão - Rendimento Ordinário

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	111,4	13,5	8,217	0,014
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-3,92	2,77	-1,413	0,293
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	-0,206	0,200	-1,026	0,413
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-33,01	17,3	-1,908	0,197
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	3,15	7,22	0,436	0,705
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	2,551	1,79	1,428	0,289

Na TABELA 15 apresenta-se os dados da ANOVA para a resposta de rendimento ordinário em função da variável razão molar e mostra que os resultados foram relativamente bem explicados pela regressão, uma vez que esta análise apresentou um R^2 = 0,9602, o que pode ser confirmado pela excelente distribuição dos resíduos apresentados na FIGURA 58. Nessa tabela pode-se observar ainda que o termo linear relativo à RM é o único representativo, pois possui o valor de $p<0,05$ e F maior que o $F_{\text{crítico tabelado}}$=18,51. Verifica-se adicionalmente, que os termos de erro puro e falta de ajuste não foram significativos, o que é um indicativo que a regressão prediz bem o comportamento dos dados.

TABELA 15 ANOVA para Rendimento Ordinário

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	789,11	1	789,1	45,91	0,021
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	18,08	1	18,08	1,052	0,413
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	194,4	1	194,4	11,31	0,078
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	3,270	1	3,270	0,190	0,705
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	35,07	1	35,07	2,040	0,289
Falta de Ajuste	23,64	2	11,82	0,688	0,593
Erro Puro	34,38	2	17,19		
Total SQ	1457	9			

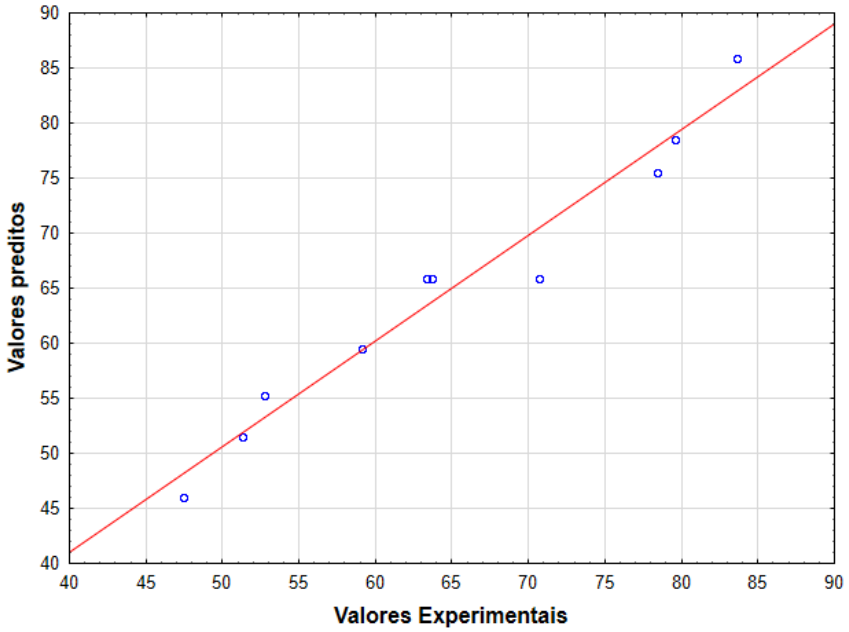


FIGURA 58 Distribuição dos Resíduos - Rendimento ordinário

A partir dos gráficos ilustrados nas FIGURAS 59 e 60 pode-se constatar que os ensaios que apresentaram melhor rendimento ordinário foram aqueles com baixos valores de RM e altos valores de QC. Tal fato parece indicar que há uma espécie de diluição do meio reacional com elevado excesso de acetato de metila, dificultando a interação do óleo com o metilato de sódio utilizado.

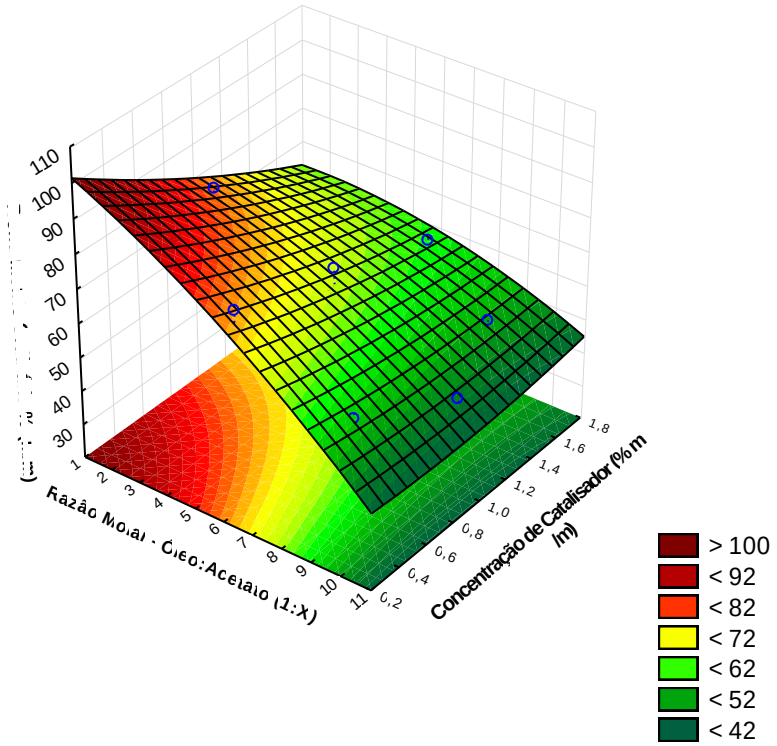


FIGURA 59 Superfície de respostas - Rendimento Ordinário

Outra hipótese que pode ser considerada é que o sistema de purificação utilizado apresentava limitações, fato este que poderia dificultar a recuperação do acetato não reagido e assim mascarar a avaliação desse parâmetro. Entretanto, para altos valores de RM esse efeito se mostrou menos expressivo, ratificando que o processo de purificação foi relativamente bem conduzido na recuperação de voláteis.

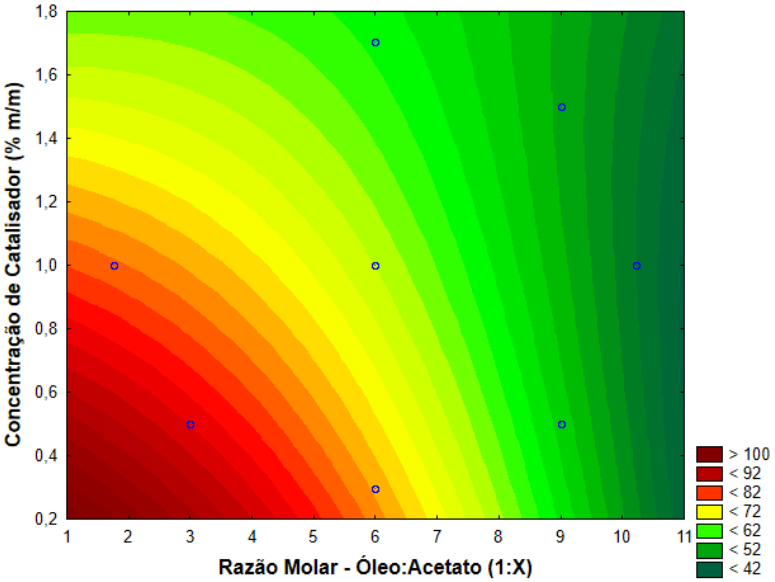


FIGURA 60 Projeção em curva de nível - Rendimento Ordinário

Por fim, considerando que menores razões molares do acetato apresentam maior rendimento do produto final pode se depreender que em escala industrial há uma certa economia no dimensionamento dos equipamentos e operações unitárias, pois haverá menor gasto de utilidades para aquecimento, separação e bombeamento.

4.4.2 Para a resposta Triacetina

Na FIGURA 61 é exibido o diagrama de Pareto para os efeitos relativos à variável Teor de Triacetina na corrente final, com um grau de confiança de 95 %. Percebe-se que apenas o termo linear referente à RM são estatisticamente significativos. O coeficiente para esse termo, exibido na TABELA 16, indica que o mesmo possui uma relação direta e positiva com a resposta teor de triacetina.

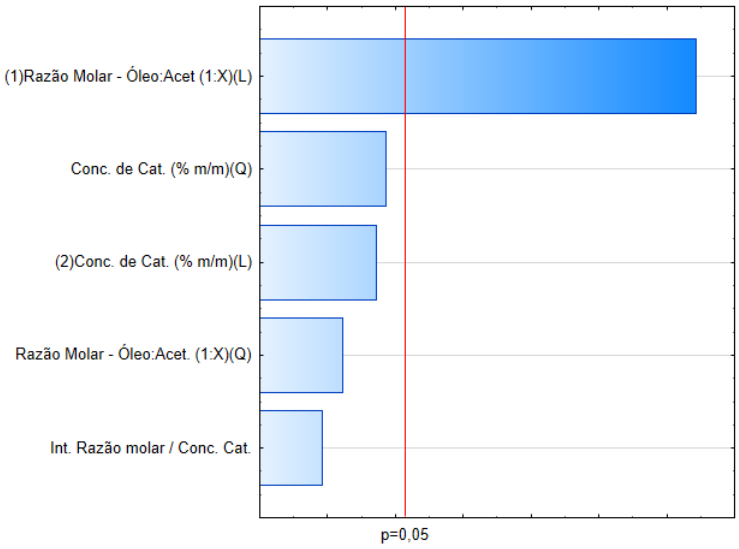


FIGURA 61 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Teor de Triacetina

TABELA 16 Coeficientes de regressão - Teor de Triacetina

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	-2,783	1,424	-1,954	0,190
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	0,491	0,291	1,686	0,234
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,052	0,021	2,453	0,134
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	6,472	1,817	3,561	0,071
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	-2,809	0,758	-3,706	0,066
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	-0,347	0,188	-1,848	0,206

Apesar de apresentar um coeficiente de correlação menor (R^2=0,859) que o observado para rendimento ordinário, considera-se que a regressão explica relativamente bem os dados experimentais, quase 86 % da variação presente. Esse resultado pode ser observado graficamente ao avaliar a distribuição dos resíduos na FIGURA 62.

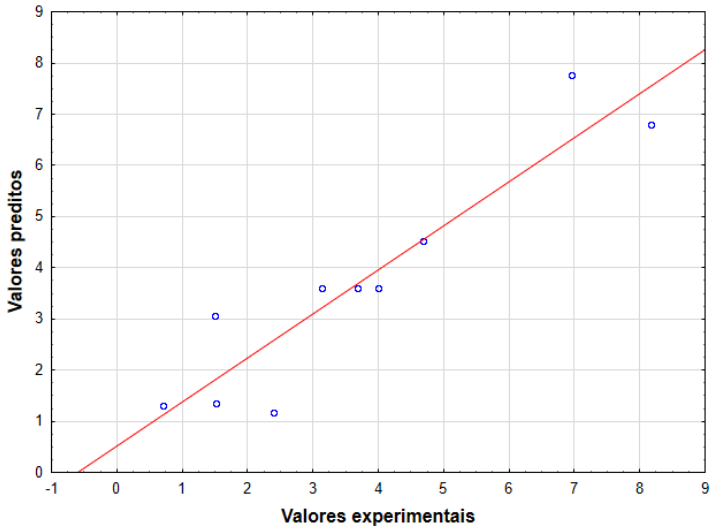


FIGURA 62 Distribuição dos Resíduos -Teor de triacetina

Na TABELA 17 compila-se os resultados da ANOVA para o conjunto de dados obtidos indicando mais uma vez que a única influência significativa é a relativa à RM , confirmado pelo valor de $p<0,05$ e F maior que o $F_{\text{crítico tabelado}}=18,51$. Os fatores referentes à falta de ajuste e erro puro não foram significativas corroborando que o modelo está suficientemente bem ajustado aos dados e explica sua variabilidade de modo efetivo. Nas FIGURAS 63 e 64 apresentam-se o comportamento do teor de triacetina estimada pelo modelo ajustado.

TABELA 17 ANOVA para o Teor de Triacetina

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	31,36	1	31,36	165,3	0,006
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	1,141	1	1,141	6,017	0,134
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	2,241	1	2,241	11,81	0,075
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	2,605	1	2,605	13,73	0,066
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,648	1	0,648	3,415	0,206
Falta de Ajuste	6,974	2	3,487	18,38	0,052
Erro Puro	0,379	2	0,190		
Total SQ	52,22	9			

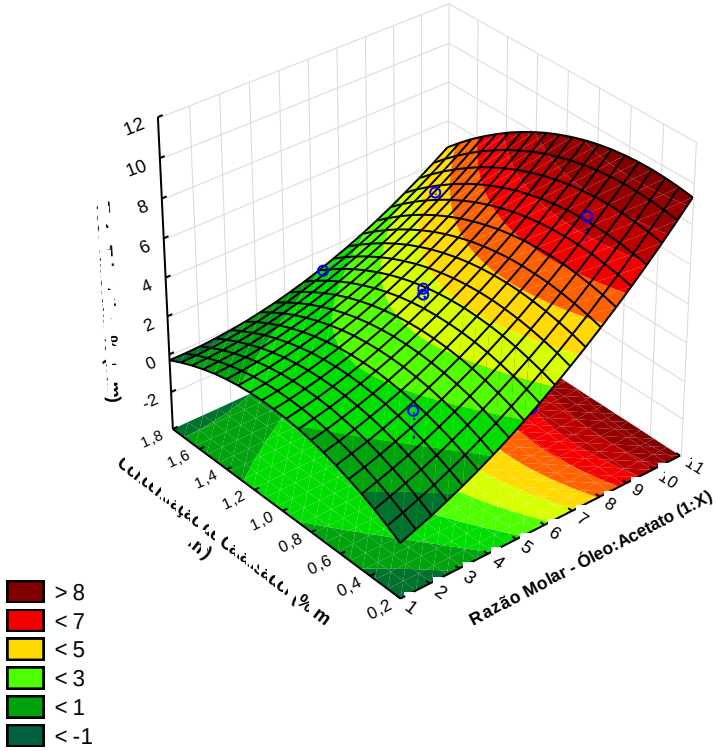


FIGURA 63 Superfície de respostas - Teor de Triacetina

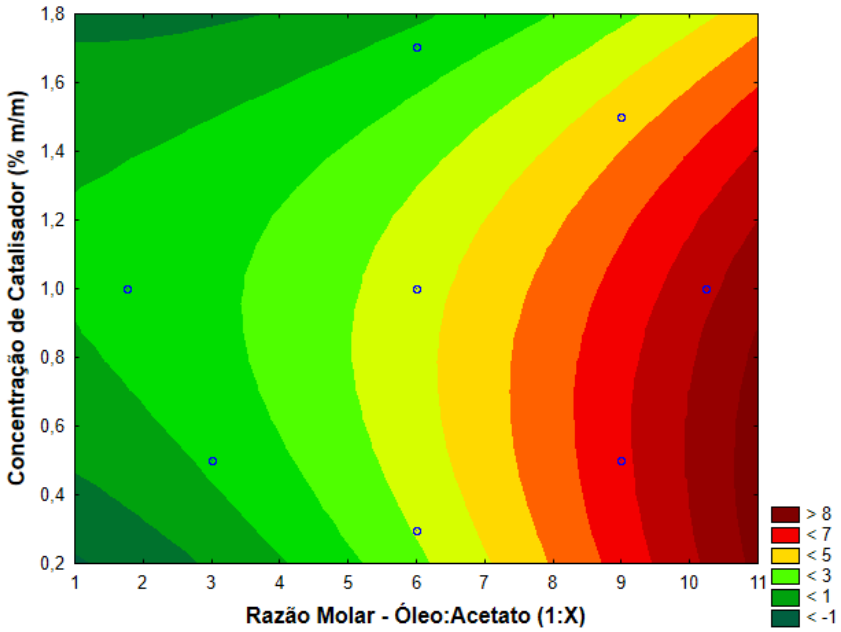


FIGURA 64 Projeção em curva de nível - Teor de Triacetina

Nas FIGURAS 63 e 64 observa-se que a quantidade de catalisador até 0,8 % (m/m) associados a altos valores de RM proporcionam uma melhor formação de triacetina. É possível que tenha ocorrido uma dificuldade de transferência de massa causando uma restrição no contato entre os reagentes. Lembramos aqui que a triacetina é formada pela reação sucessiva de interesterificação dos grupamentos éster dos triglicerídeos, e que tem como etapa limitante a conversão do diacetinmonoglicerídeo em triacetina. Isso explicaria o fato de RM mais altas serem melhores para produção de triacetina. Em contraponto, essa condição é parcialmente antagônica ao rendimento ordinário supracitado, o que nos faz refletir que a RM é a chave para otimizar a produção de biodiesel com mais ou menos triacetina.

4.4.3 Para a resposta Teor de Éster

Na FIGURA 65 ilustra-se o diagrama de Pareto dos efeitos avaliados para a variável teor de éster a um nível de confiança de 95%. Pode-se observar que, exceto o termo quadrático relacionado à razão molar de ácido acético e óleo, todos os demais são estatisticamente significativos.

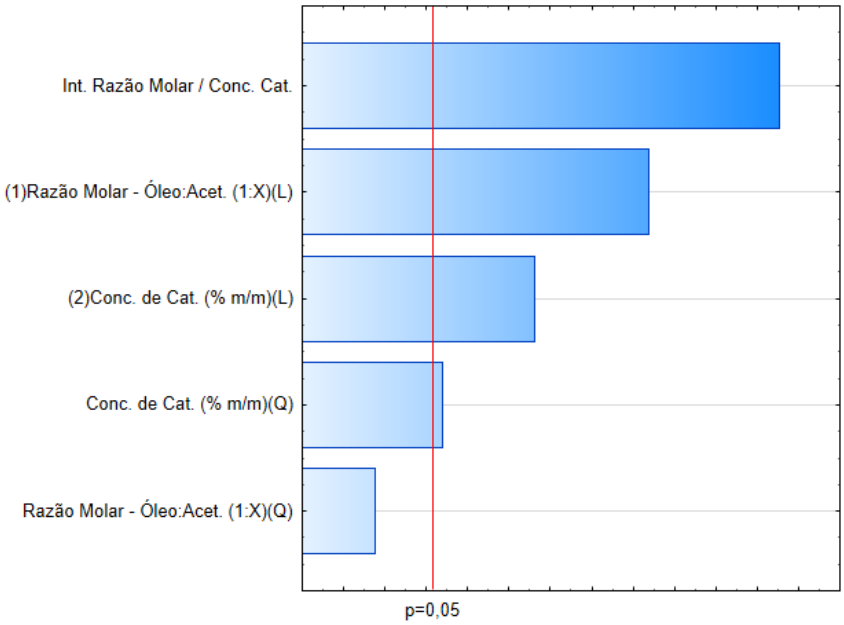


FIGURA 65 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o Teor de Éster

Os coeficientes obtidos para o modelo que nos permitem avaliar o efeito dos fatores no teor de éster estão apresentado na TABELA 18.

TABELA 18 Coeficientes de regressão - Teor de éster

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	91,35	2,75	33,13	0,001
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-6,70	0,56	-11,89	0,007
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,062	0,041	1,524	0,267
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-66,4	3,52	-18,8	0,003
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	7,00	1,47	4,77	0,041
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	7,66	0,363	21,09	0,002

Fonte: Autoria própria

Entretanto, ao se avaliar a distribuição dos resíduos na FIGURA 66 observa-se uma dispersão maior destes em relação aos valores estimados pelo modelo, o qual apresentou um valor de R^2 0,725. Neste caso, o modelo consegue explicar cerca de 73% da variação dos dados.

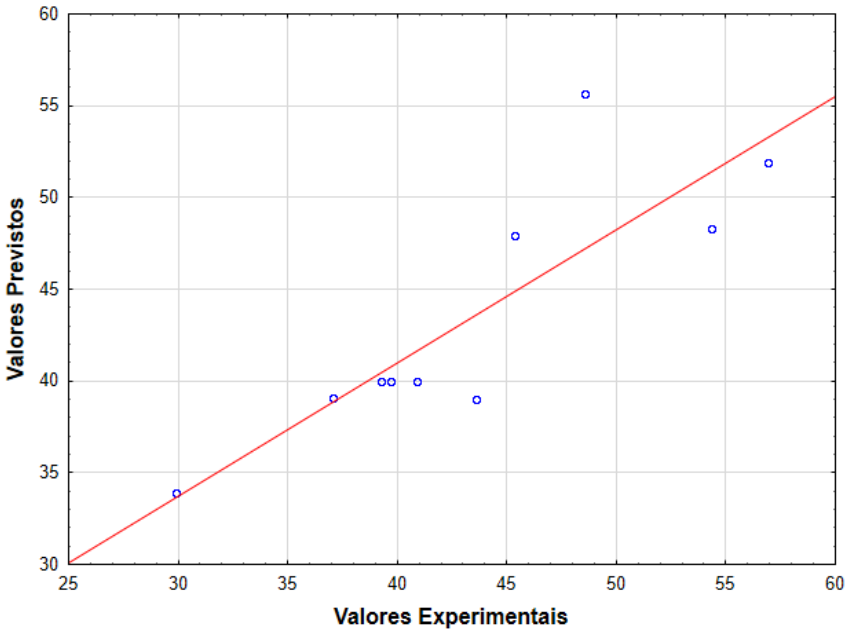


FIGURA 66 Distribuição dos Resíduos - Teor de Éster

Ao se analisar a TABELA 19 confirma-se que a falta de ajuste é estatisticamente significativa, o que indica que o modelo não é aderente aos dados experimentais, não conseguindo, portanto, prever eficientemente seu comportamento. Isso nos indica que o tratamento tal como foi feito não é muito satisfatório e que é preciso modificar a estrutura do planejamento buscando encontrar um modelo mais representativo.

TABELA 19 ANOVA para o Teor de Éster

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	155,2	1	155,2	218,3	0,005
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	1,65	1	1,65	2,32	0,267
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	60,69	1	60,69	85,351	0,012
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	16,20	1	16,20	22,784	0,041
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	316,1	1	316,27	444,561	0,002
Falta de Ajuste	161,6	2	80,799	113,63	0,009
Erro Puro	1,422	2	0,711		
Total SQ	593,5	9			

Ainda assim, os gráficos apresentados nas FIGURAS 67 e 68 nos permite ter um certo juízo acerca da distribuição dos dados. Identificou-se regiões de baixa produção de éster que são observadas com valores de RM baixos e de QC baixos e também seu inverso (RM alto e QC baixo e vice versa). Portanto, as regiões em que ambos os parâmetros são baixos ou altos se tem uma resposta melhor. Possivelmente devido a algumas combinações de fatores que permitem uma melhora na transferência de massa necessária para o andamento da reação. As regiões de baixa produção tiveram um meio viscoso ou diluído de mais dificultando o contato entre as correntes.

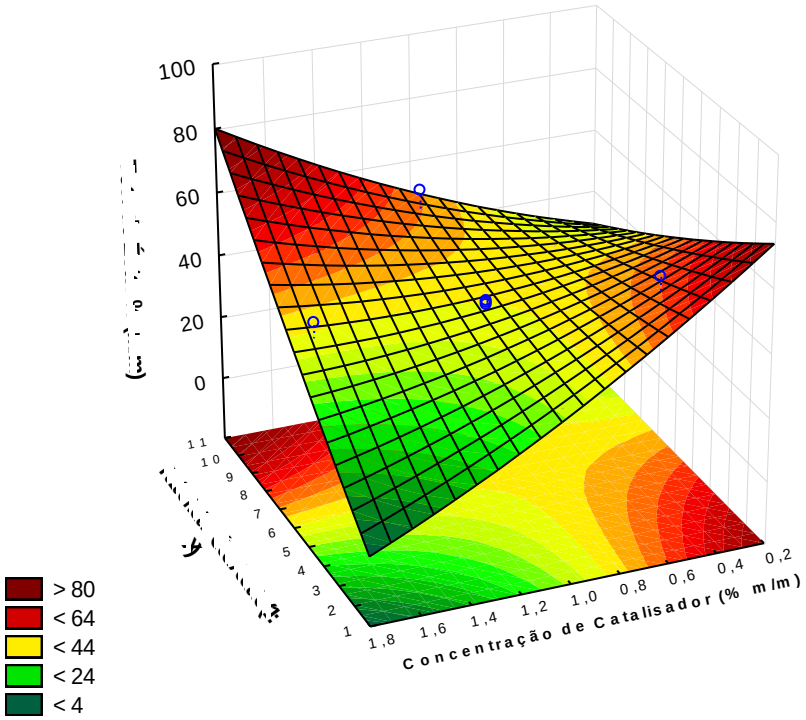


FIGURA 67 Superfície de respostas - Teor de Éster

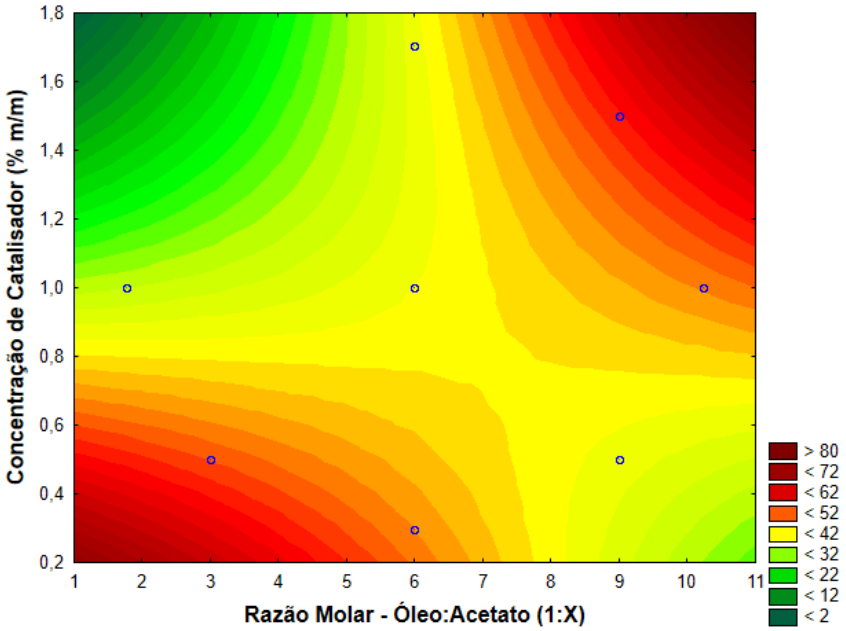


FIGURA 68 Projeção em curva de nível - Teor de Éster

4.4.4 Para a resposta TAG

Na FIGURA 69 mostra-se o digrama de Pareto relativo aos efeitos associados a teor de triglicerídeos remanescentes após a reação, com um nível de confiança de 95 %. Neste caso, apenas o termo linear relativo à concentração de catalisador não é estatisticamente significativo.

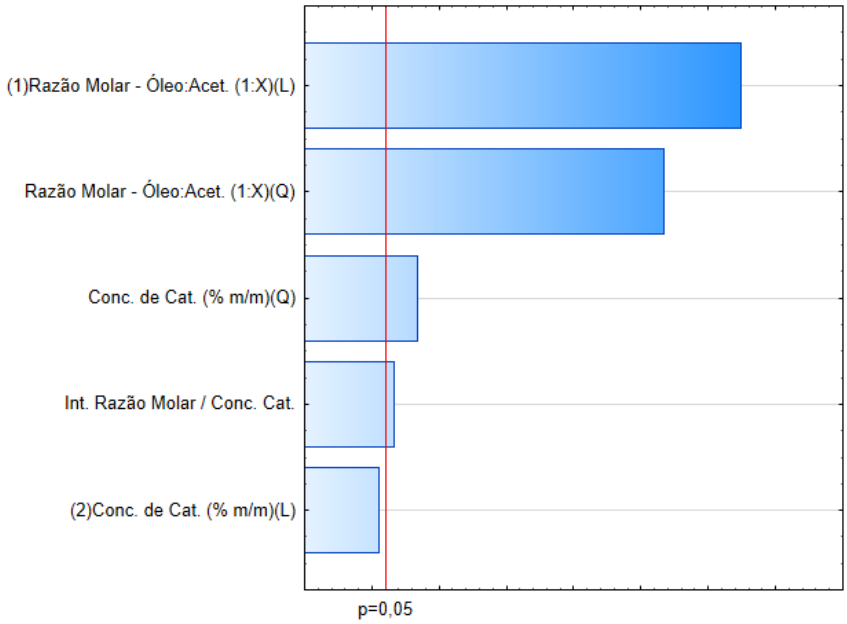


FIGURA 69 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o Teor de Triglicerídeos

Na TABELA 20 exibe-se os coeficientes de regressão do modelo, R^2=0,88. Na FIGURA 70 apresenta-se os resíduos, cuja distribuição é coerente com o coeficiente explicitado.

TABELA 20 Coeficientes de regressão - Teor de Triglicerídeos

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	44,46	0,496	89,57	0,000
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-10,34	0,101	-101,85	0,000
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,636	0,007	86,73	0,000
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-9,479	0,633	-14,97	0,004
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	3,573	0,264	13,53	0,005
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,430	0,065	6,569	0,022

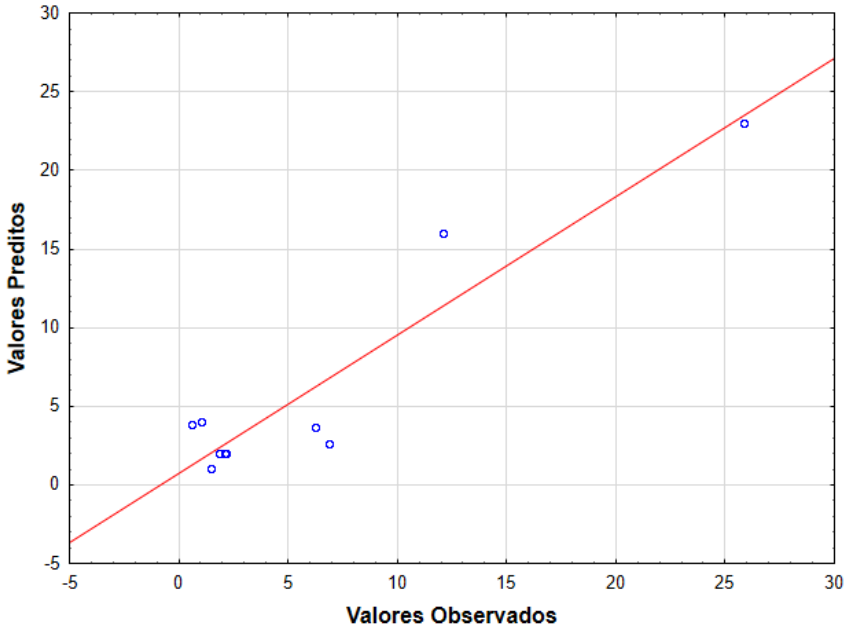


FIGURA 70 Distribuição de resíduos - Teor de Triglicerídeos

Na TABELA 21 resume-se os resultados da ANOVA. A despeito dos outros parâmetros positivos do modelo, a falta de ajuste indica que os dados não se ajustam bem ao modelo. Como no caso anterior, há indícios consistentes que seria necessário modificar a estrutura do planejamento de modo a melhorar a previsibilidade do mesmo.

TABELA 21 ANOVA para o Teor de Triglicerídeos

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	276,6	1	276,6	12003,501	0,000
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	173,4	1	173,5	7521,328	0,000
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	0,089	1	0,089	3,861	0,188
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	4,216	1	4,216	182,954	0,005
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,995	1	0,995	43,155	0,022
Falta de Ajuste	67,5	2	33,0	1463,826	0,001
Erro Puro	0,046	2	0,023		
Total SQ	554,00	9			

Os gráficos ilustrados nas FIGURAS 71 e 72 ilustram graficamente o comportamento dos dados experimentais. Pode observar que para valores de RM entre 1:7 e 1:9 aliados a uma faixa de QC entre 0,4 e 1,4 % se encontra a região contendo as melhores condições operacionais, nas quais o triglicerídeo foi consumido na reação. Um paralelo interessante pode ser feito com o rendimento ordinário, em que essa faixa também apresenta resultados bastante satisfatórios.

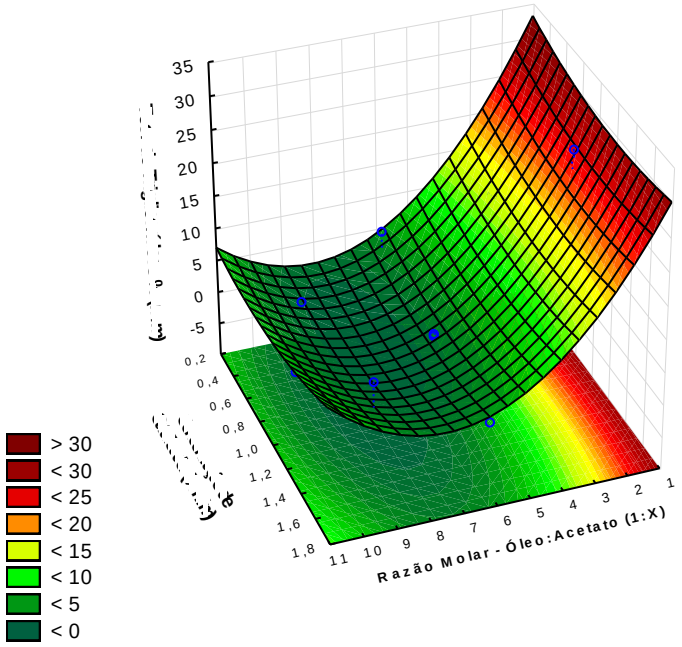


FIGURA 71 Superfície de respostas - Teor de Triglicerídeos

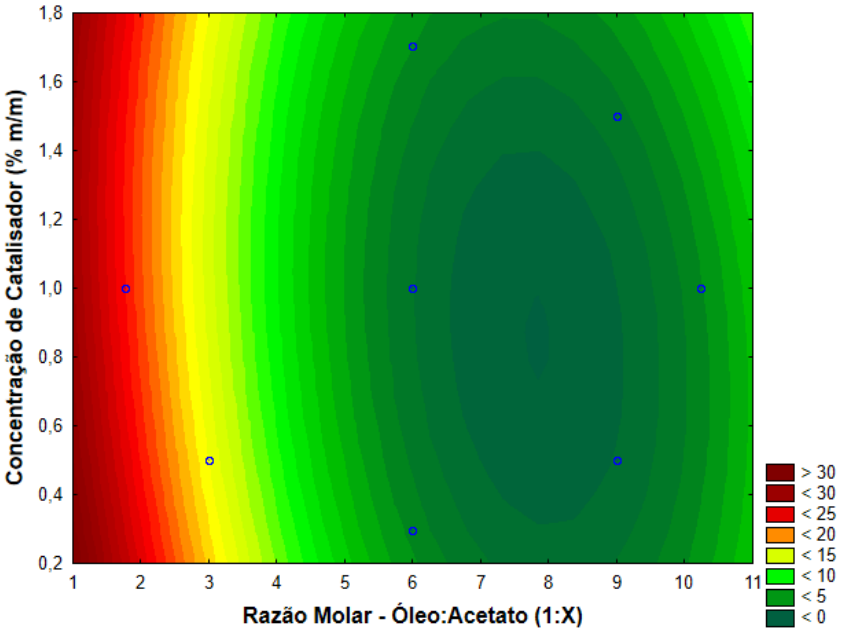


FIGURA 72 Projeção em curva de nível - Teor de Triglicerídeos

4.4.5 Para a resposta DAG

Na FIGURA 73 apresenta-se o diagrama de Pareto para os efeitos relativos à variável teor de diglicerídeos. Pode-se notar que apenas os termos linear e quadrático relacionado a razão molar entre o óleo e acetato de metila são estatisticamente representativos a 95% de confiança. Ou seja, a quantidade de catalisador não tem efeito significativo para esse parâmetro.

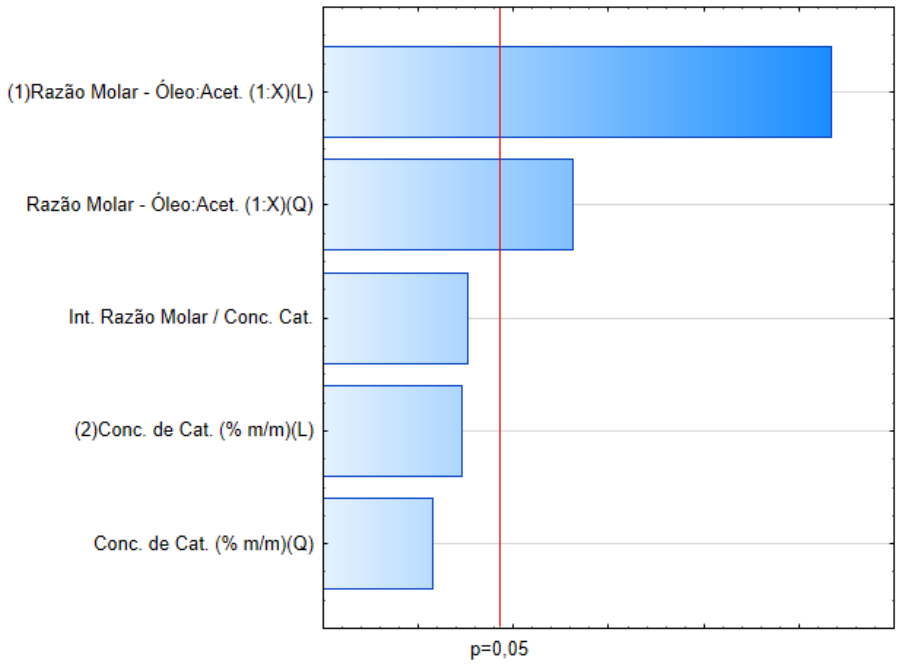


FIGURA 73 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC para o Teor de Diglicerídeos

Na TABELA 22 estão apresentados os coeficientes do modelo, que é capaz de explicar aproximadamente 90% dos dados, $R^2 = 0,9052$, o que é considerado bastante satisfatório se avaliado do ponto de vista tecnológico .

TABELA 22 Coeficientes de regressão - Teor de Diglicerídeos

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	50,69	3,271	15,494	0,004
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-8,805	0,669	-13,17	0,006
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,392	0,048	8,110	0,015
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-6,059	4,174	-1,452	0,284
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	-1,328	1,741	-0,763	0,525
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	1,136	0,431	2,636	0,119

Entretanto, ao se observar a distribuição dos resíduos na FIGURA 74 há o indicativo de grande variabilidade. Essa afirmação é corroborada pelo fato da falta de ajuste ser estatisticamente significativa na análise da tabela da ANOVA (TABELA 23).

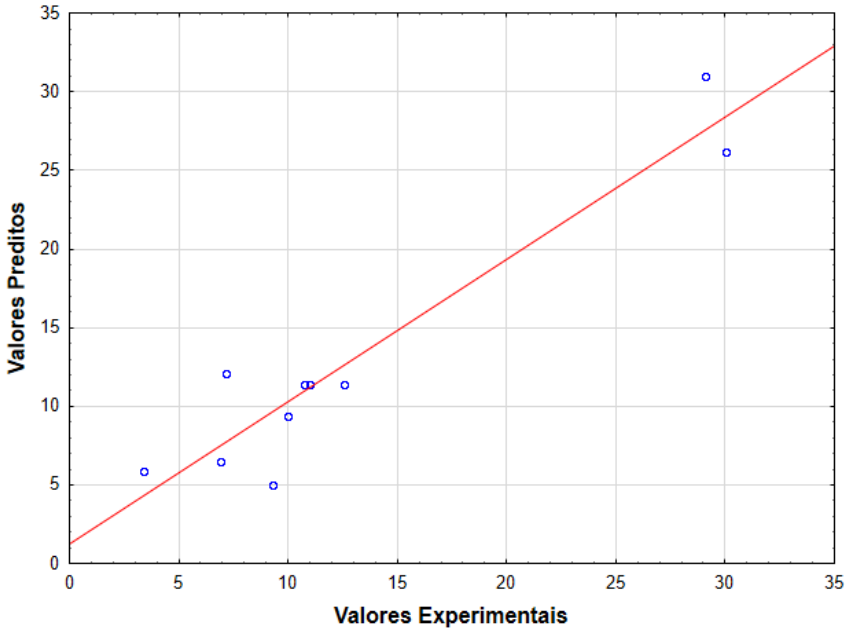


FIGURA 74 Distribuição dos resíduos - Teor de Diglicerídeos

TABELA 23 ANOVA para o Teor de Diglicerídeos

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática(QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	471,8	1	471,8	471,4	0,002
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	65,83	1	65,83	65,77	0,015
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	5,385	1	5,385	5,380	0,146
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	0,582	1	0,582	0,582	0,525
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	6,957	1	6,957	6,951	0,119
Falta de Ajuste	68,59	2	34,29	34,26	0,028
Erro Puro	2,002	2	1,001		
Total SQ	745,0	9			

Por fim, avaliando-se as FIGURAS 75 e 76, pode-se constatar que valores de RM mais altos favoreceram a conversão de diglicerídeos a biodiesel. A interpretação que pode ser dada é a de que a lavagem foi mais eficiente para as correntes submetidas a altos valores de RM, possivelmente por algum fenômeno de transporte de massa, o que é coerente, pois em soluções menos diluídas, alta viscosidade do meio afeta negativamente essa interação. Esse parâmetro é muito sensível à etapa de lavagem, em que compostos polares tenderiam a migrar para a fase aquosa.

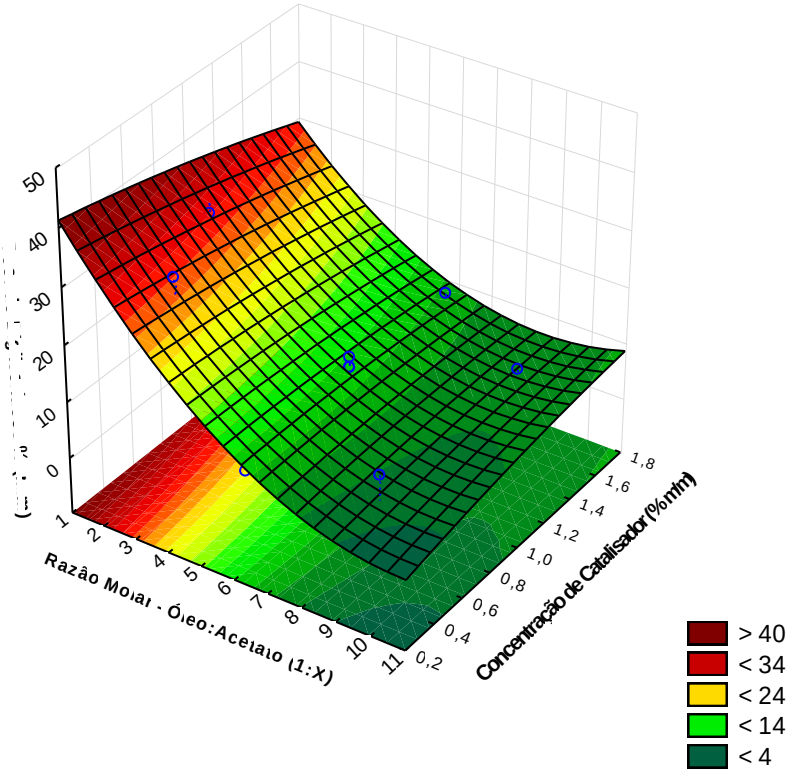


FIGURA 75 Superfície de respostas - Teor de Diglicerídeos

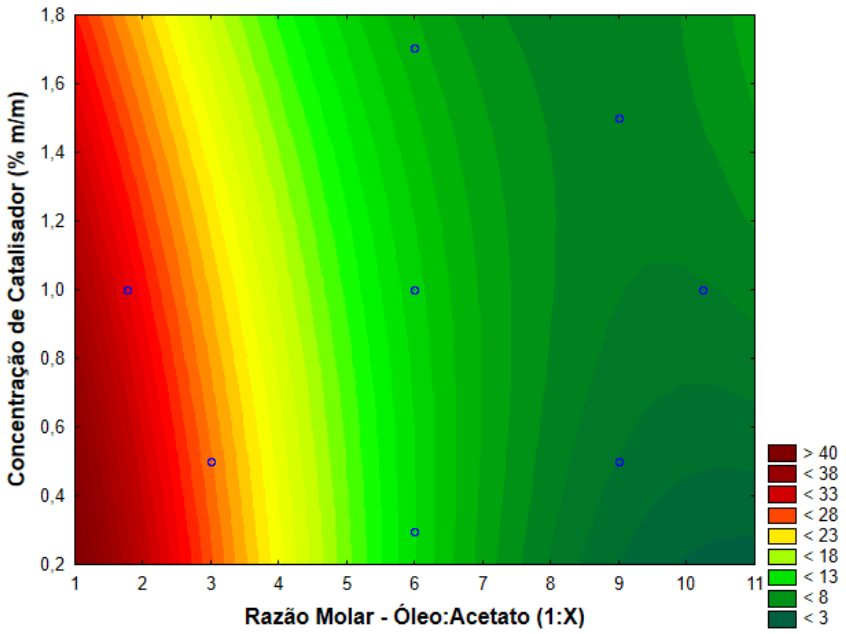


FIGURA 76 Projeção em curva de nível - Teor de Diglicerídeos

4.3.6 Para a resposta Massa Específica

Na FIGURA 77, o diagrama de Pareto indica que apenas a concentração de catalisador, em seus termos lineares e quadráticos, tem efeitos suficientemente significativos na massa específica, com um nível de confiança de 95%.

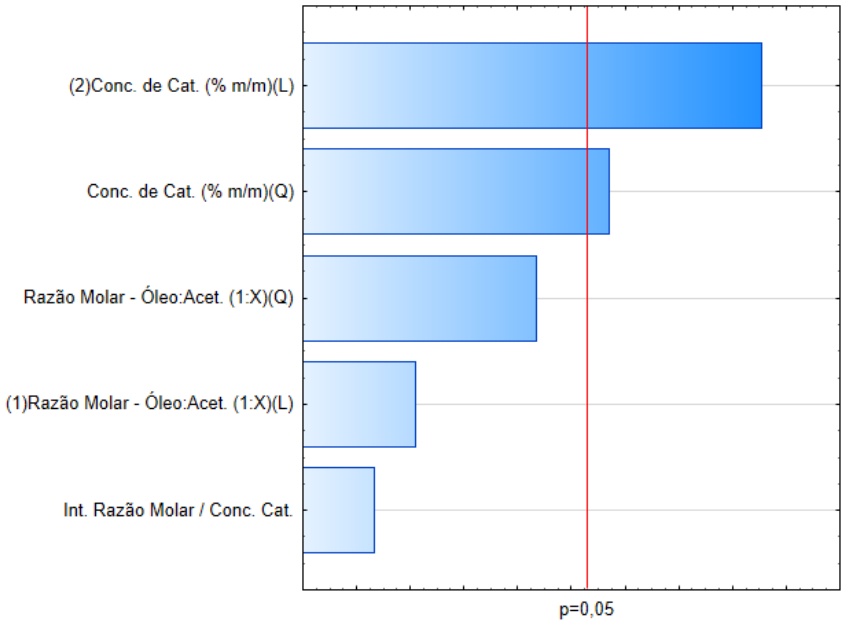


FIGURA 77 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores RM e QC na Massa Específica

Na TABELA 24 estão apresentados os coeficientes de ajuste do modelo, R^2=0,8039. A distribuição dos resíduos é ilustrada na FIGURA 78 que apesar da dispersão mostra que o modelo previu relativamente bem os dados experimentais.

TABELA 24 Coeficientes de regressão - Massa Específica

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	P
Média	0,911	0,003	274,02	0,000
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-0,002	0,001	-2,907	0,101
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,000	0,000	3,358	0,078
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	0,010	0,004	2,240	0,154
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	-0,008	0,002	-4,707	0,042
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,000	0,000	0,333	0,771

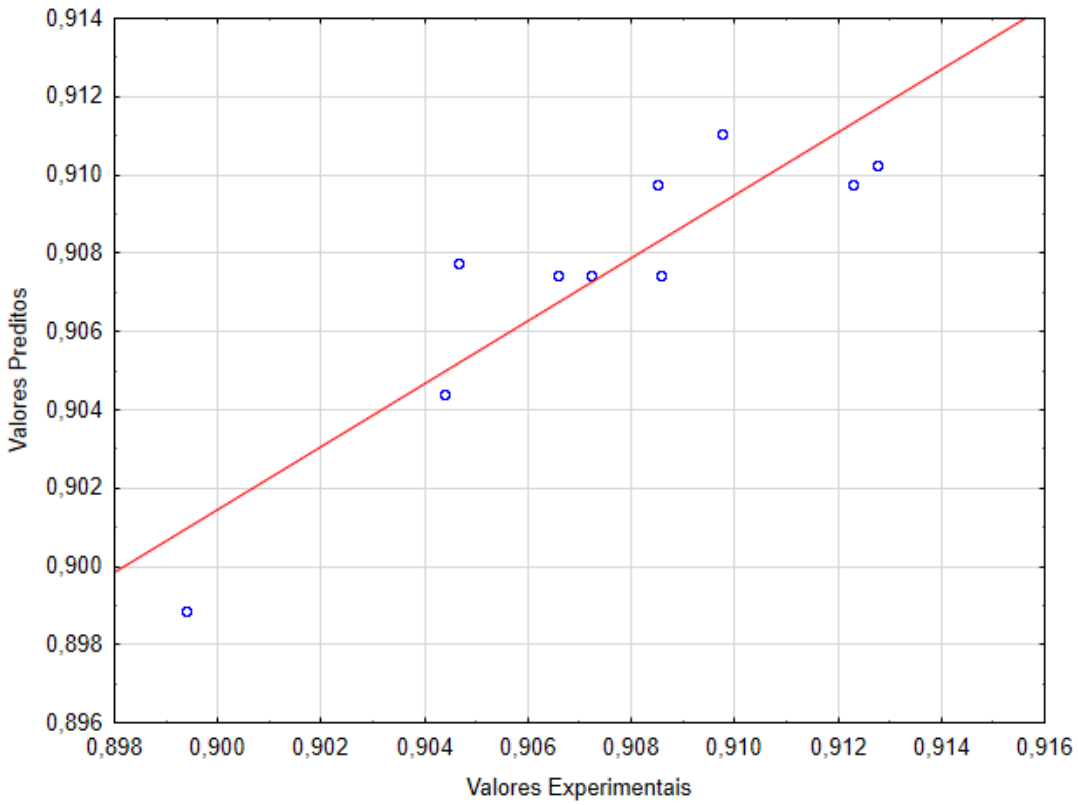


FIGURA 78 Distribuição dos Resíduos - Massa Específica

Esse fato também é bem determinado na linha alusiva à falta de ajuste da ANOVA na TABELA 25, em que se pode ver que o modelo é aceitável. Os valores de $p<0.05$ para os termos referentes a concentração de catalisador são estatisticamente significativos, pois possui o valor de $p<0,05$ e F maior que o $F_{\text{crítico tabelado}}=18,51$.

TABELA 25 ANOVA para Massa Específica

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	P
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	1,22E-06	1	1,22E-06	1,184	0,390
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	1,17E-05	1	1,17E-05	11,278	0,078
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	5,89E-05	1	5,89E-05	56,923	0,017
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	2,29E-05	1	2,29E-05	22,157	0,042
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	1,15E-07	1	1,15E-07	0,111	0,771
Falta de Ajuste	2,58E-05	2	1,29E-05	12,467	0,074
Erro Puro	2,07E-06	2	1,03E-06		
Total SQ	1,42E-04	9			

Os gráficos das FIGURAS 79 e 80 apresentam comportamento da variável em função dos fatores estudados. Lembrando que a massa específica da triacetina é maior que a do biodiesel convencional, pode-se inferir que em regiões de concentrações menores de catalisador e razões molares de óleo e acetato (acima de 1:10) podem melhorar a produção de triacetina. Dependendo da necessidade econômica, uma condição de produção maior ou menor desse intermediário se torna mais interessante. Apesar da região de baixa RM e baixa QC apresentar alto valor de massa específica, não é atribuído à produção de triacetina, uma vez que, nesse caso o acetato de metila limita a extensão da reação.

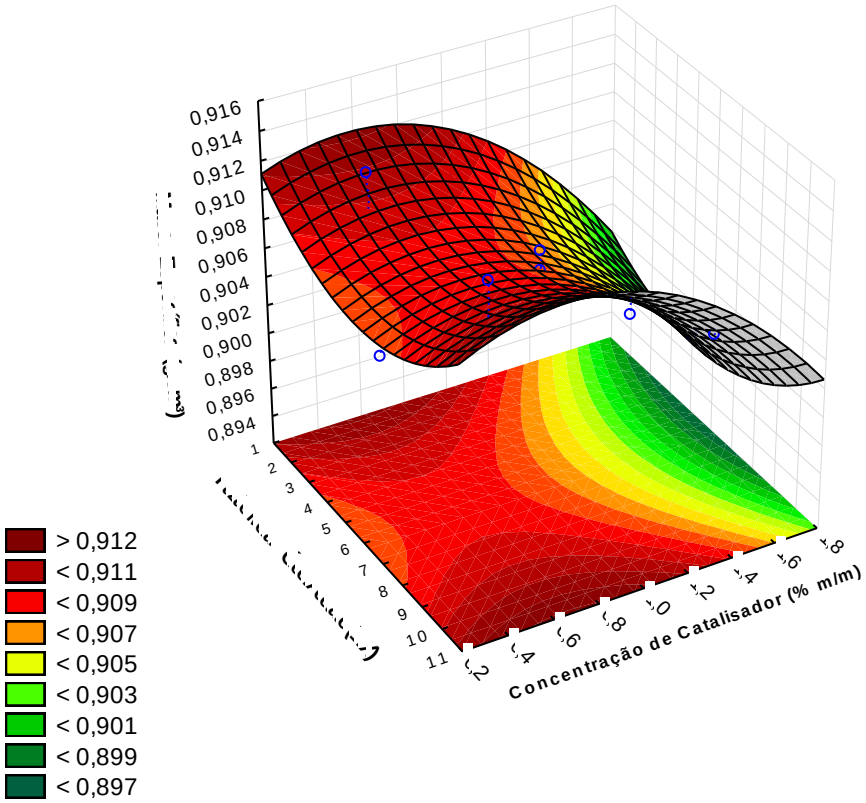


FIGURA 79 Superfície de respostas - Massa Específica

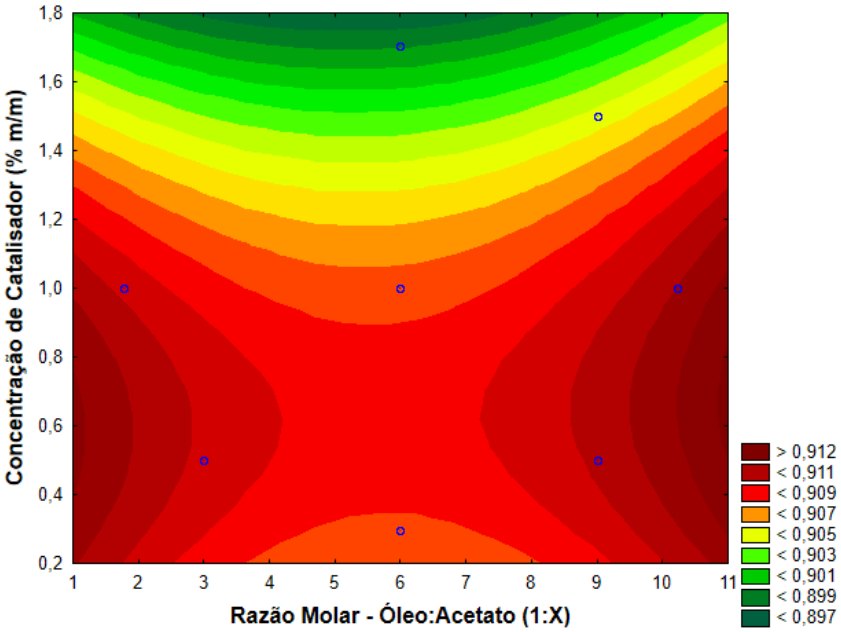


FIGURA 80 Projeção em curva de nível - Massa Específica

4.4.7 Para a resposta IAT

Na FIGURA 81 apresenta-se os efeitos para a variável Índice de Acidez Total, com um nível de confiança de 95%. Percebe-se que com exceção do termo quadrático referente a concentração de catalisador, todos os demais são significativos.

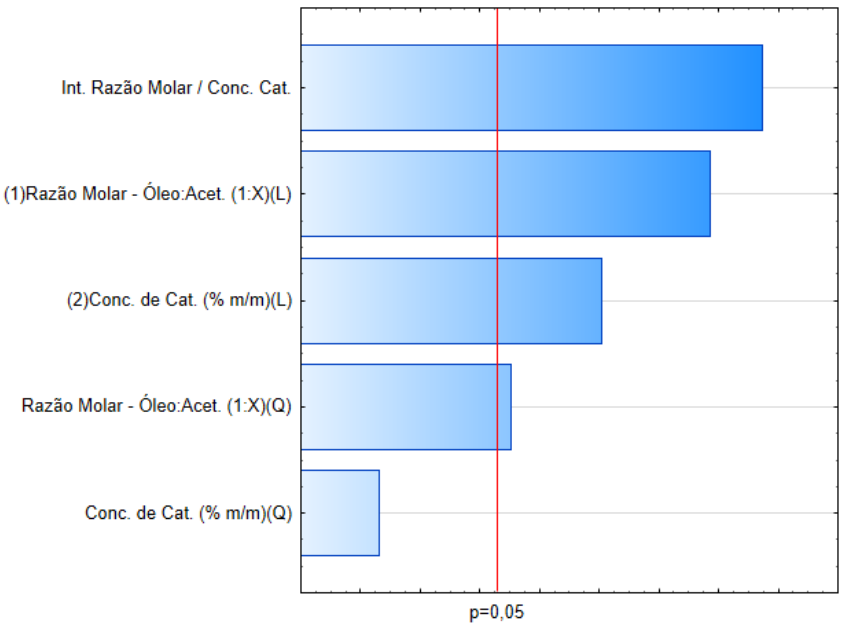


FIGURA 81 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o IAT

Na TABELA 26 estão apresentados os coeficientes do modelo, com um $R^2 = 0,92$, o que indica uma boa correlação. Na FIGURA 82 os resíduos estão bem distribuídos e coerentes indicando um bom coeficiente de correlação com o apresentado.

Na TABELA 27 consolida-se ainda os dados resultantes da ANOVA e mostram que o modelo é eficiente em prever os dados estatísticos, nos quais todos os termos com exceção ao termo quadrático relativo ao QC possuem o valor de $p<0,05$ e F maior que o $F_{\text{crítico tabelado}}=18,51$.

TABELA 26 Coeficientes de regressão - IAT

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	0,862	0,116	7,400	0,018
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-0,002	0,024	-0,098	0,931
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	-0,008	0,002	-4,526	0,046
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-0,340	0,149	-2,289	0,149
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	-0,144	0,062	-2,322	0,146
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,134	0,015	8,738	0,013

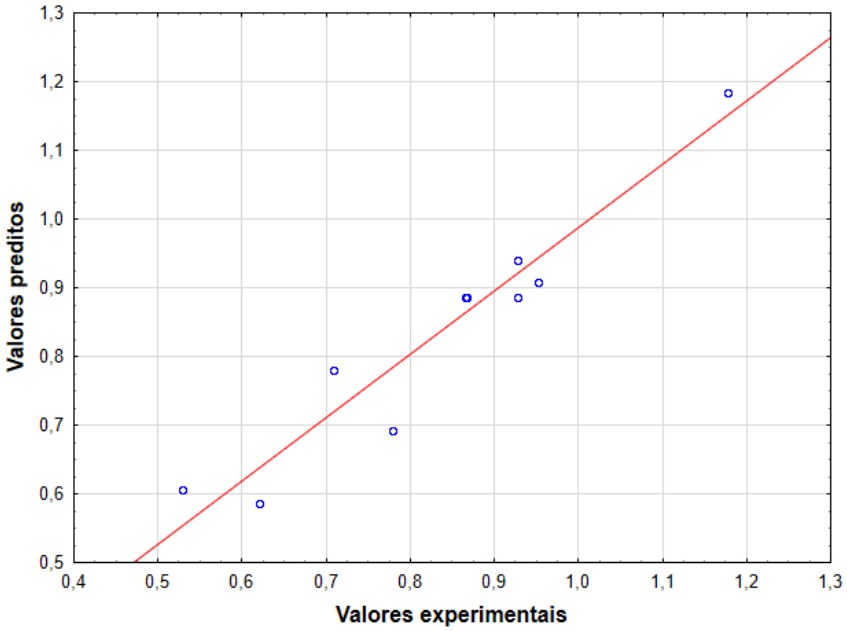


FIGURA 82 Distribuição dos Resíduos – IAT

TABELA 27 ANOVA para o IAT

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática(QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	0,078	1	0,078	61,779	0,016
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	0,026	1	0,026	20,485	0,046
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	0,046	1	0,046	36,507	0,026
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	0,007	1	0,007	5,394	0,146
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,097	1	0,097	76,356	0,013
Falta de Ajuste	0,022	2	0,011	8,619	0,104
Erro Puro	0,003	2	0,001		
Total SQ	0,309	9			

Por fim, nas FIGURAS 83 e 84 os gráficos apresentam o comportamento da variável no desenho experimental realizado. Percebe-se que em condições com ou baixa RM associada a alta QC, ou baixa QC com altos RM temos menores níveis de acidez. Como dito a presença de ácidos graxos livres é uma condição a ser evitada, pois diminui o rendimento da reação, assim, a região em verde na curva de nível é mais interessante. Em especial na região RM (1:10) e QC<0,6 %, pois é uma região de boa produção de triacetina. Como há amostras em que vimos um baixo rendimento, esse resultado global de acidez pode ser reflexo também da acidez original das amostras.

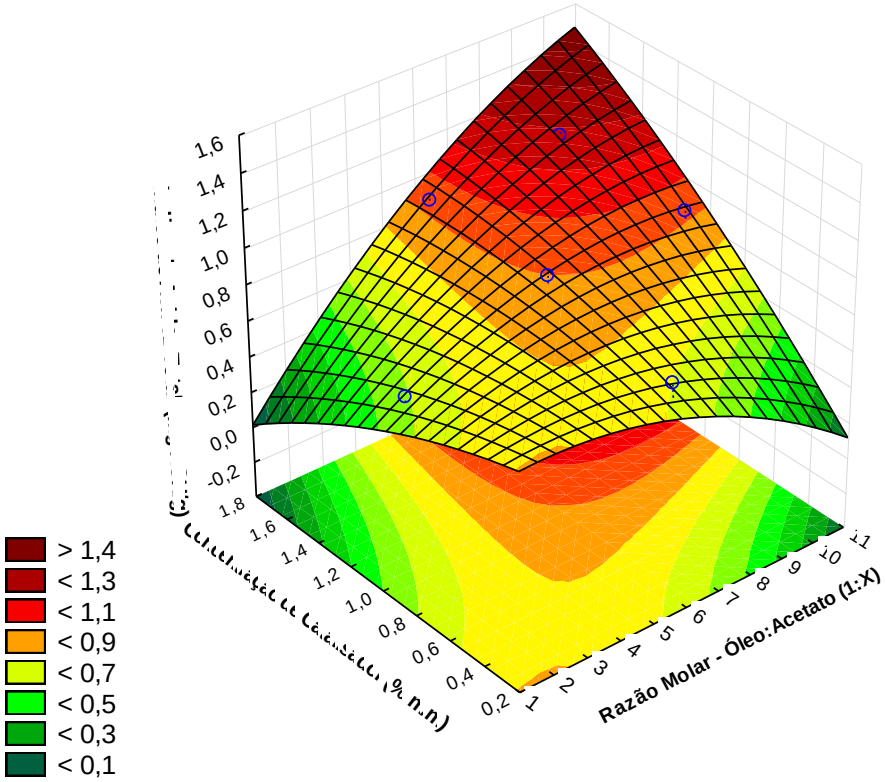


FIGURA 83 Superfície de respostas - IAT

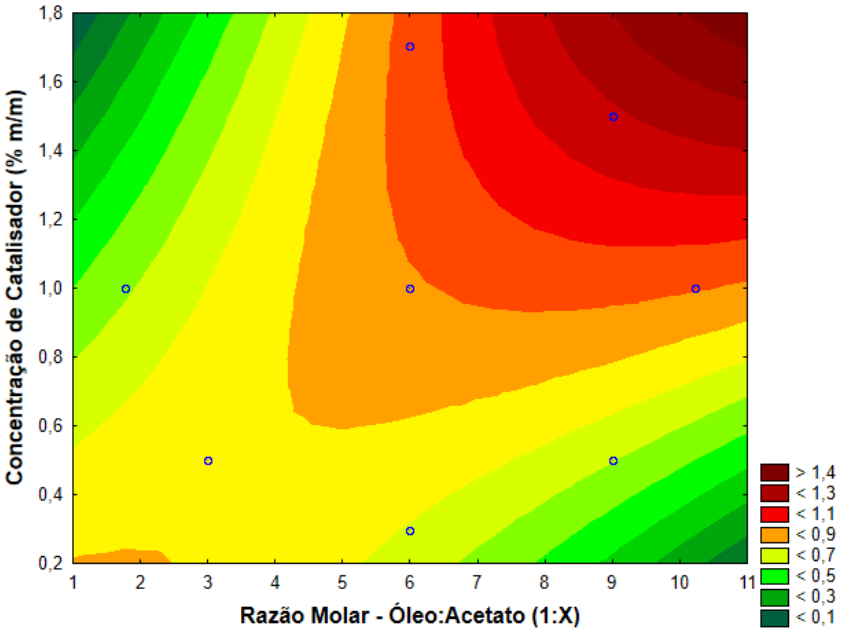


FIGURA 84 Projeção em curva de nível – IAT

4.4.8 Para a resposta Umidade

Para a umidade obteve-se resultados insatisfatórios, como se pode observar na FIGURA 85. Neste caso, nenhum termo pode ser considerado estatisticamente válido (p>0,05) no intervalo de confiança de 95% (TABELA 28).

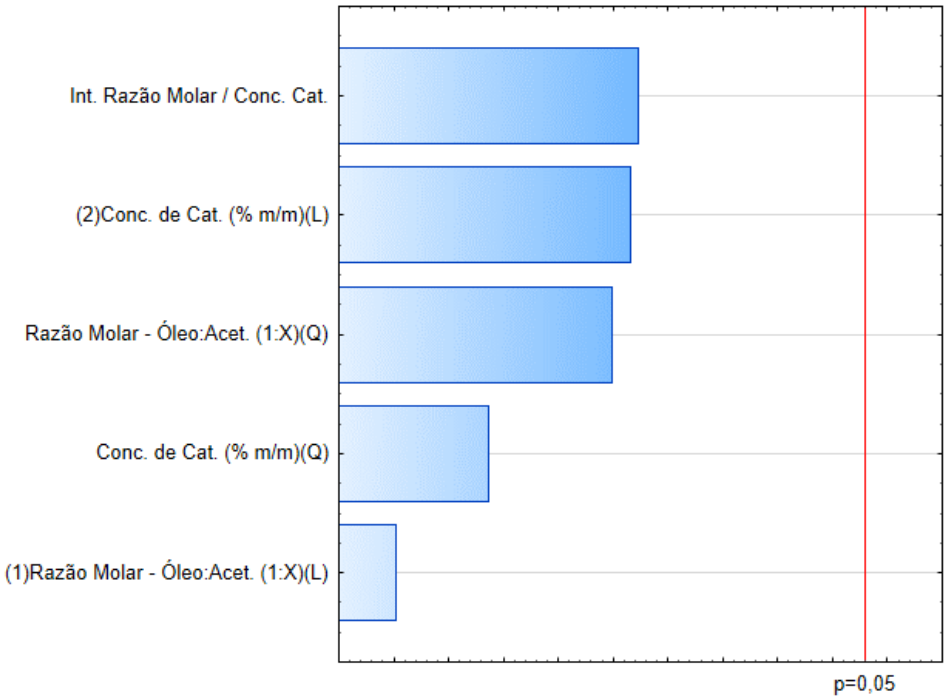
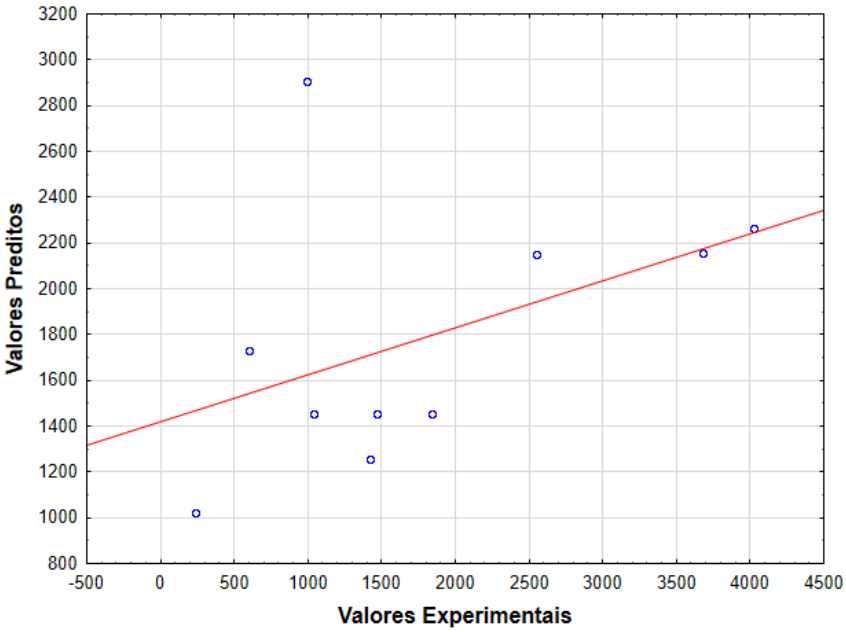


FIGURA 85 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para a Umidade

TABELA 28 Coeficientes de regressão - Umidade

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	1845,678	1321,810	1,396	0,297
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	-78,090	270,195	-0,289	0,800
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	39,025	19,540	1,997	0,184
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	396,902	1686,576	0,235	0,836
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	610,154	703,450	0,867	0,477
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	-388,908	174,095	-2,234	0,155

Na FIGURA 86 apresenta-se a grande variação dos resíduos principalmente na região dos 1000 mg/kg de umidade. Na TABELA 29 ilustra-se os dados da ANOVA para essa variável, onde fica mais evidente a falta de ajuste desse modelo.



.

FIGURA 86 Distribuição dos Resíduos – Umidade

TABELA 29 ANOVA para a Umidade

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	90,41	1	90,41	0,001	0,983
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	651758,5	1	651758,5	3,99	0,184
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	765858,668	1	765858,7	4,69	0,163
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	122937,917	1	122937,9	0,75	0,477
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	815439,513	1	815439,5	4,99	0,155
Falta de Ajuste	11145442,559	2	5572721,2	34,1	0,028
Erro Puro	326816,000	2	163408,0		
Total SQ	14420566,441	9			

Ainda assim, pode-se avaliar as curvas formadas nas FIGURAS 87 e 88, e verificar que as menores concentrações de umidade estão nos pontos com maiores RM e QC. A retirada de umidade é uma etapa crítica em todo o procedimento, e de interpretação complexa, pois é bastante sensível a etapa de purificação, que é limitada às condições físicas experimentais.

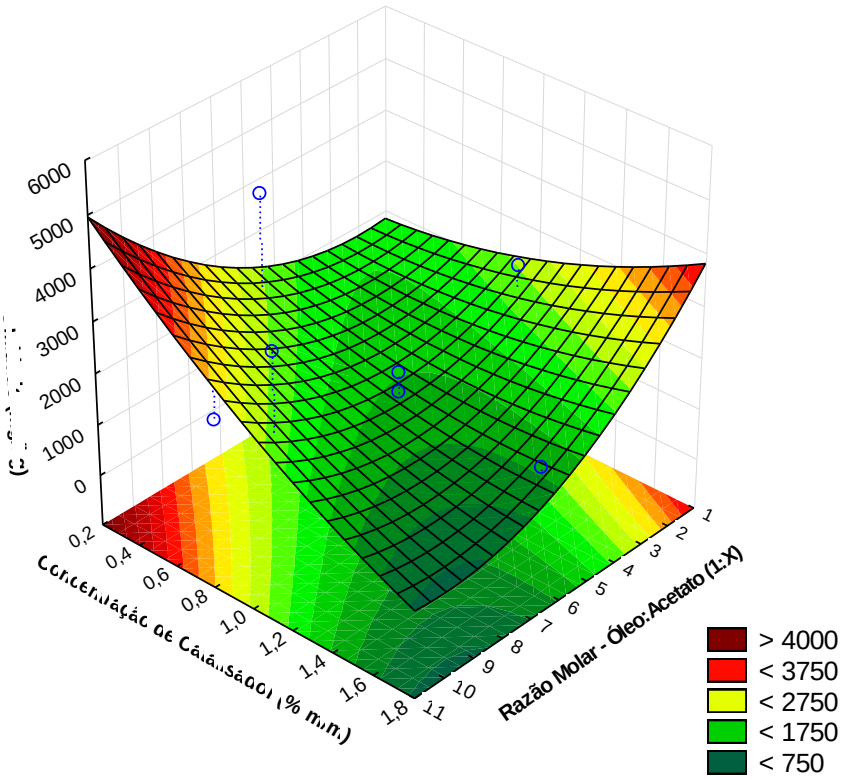


FIGURA 87 Superfície de respostas - Umidade

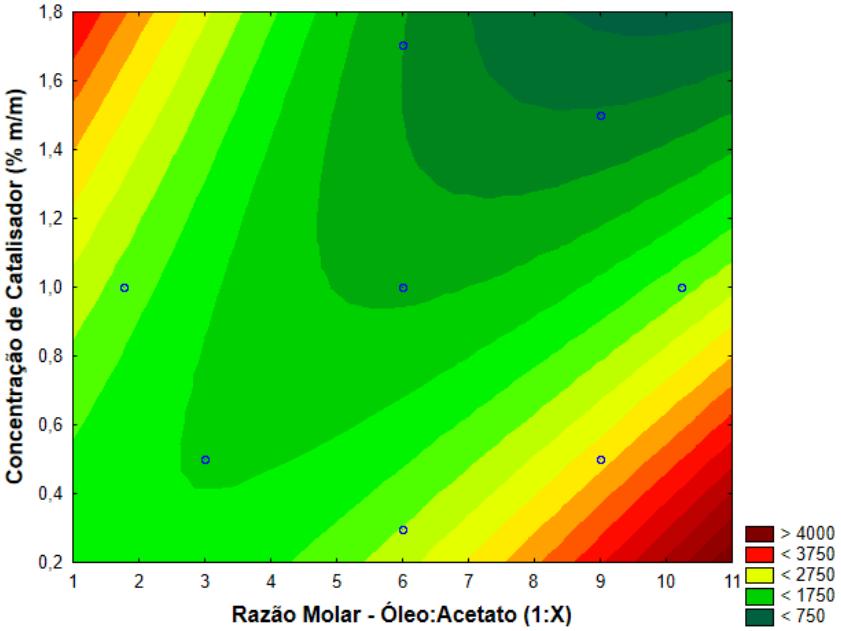


FIGURA 88 Projeção em curva de nível - Umidade

4.4.9 Para a resposta da propriedade a frio (CFPP)

O último parâmetro avaliado foi a propriedade a frio CFPP. Na FIGURA 89 apresenta-se o diagrama de Pareto, no qual pode se verificar que o termo linear relacionado a RM e os termos quadráticos relativos ao RM e QC são estatisticamente significativos a 95 % de confiança.

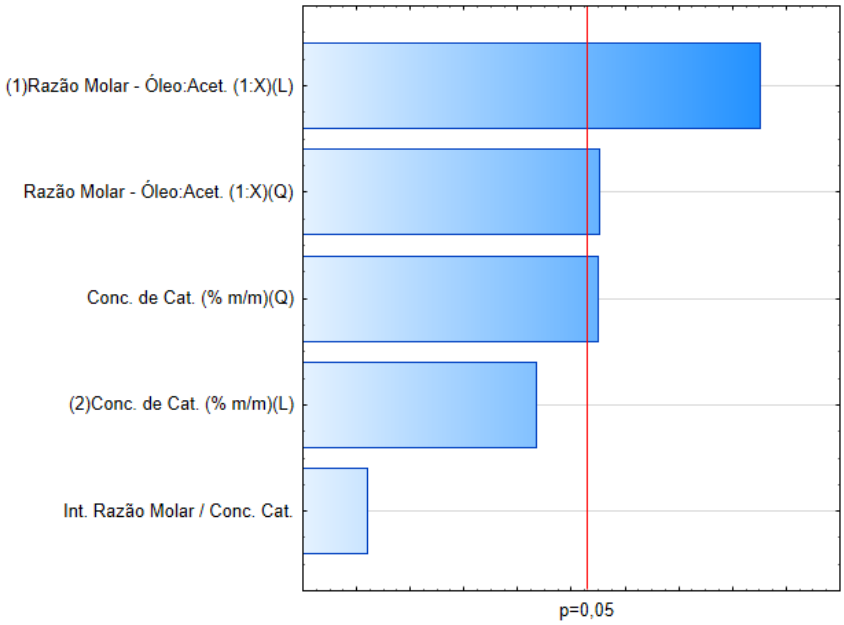


FIGURA 89 Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores para o CFPP

Com os coeficientes da TABELA 30 selecionou-se o modelo com um R^2= 0,8164. Neste caso, a correlação explica cerca de 81% da variabilidade do modelo. Na FIGURA 90 são ilustrados os resíduos distribuídos ao longo dos resultados, e pode-se verificar que os resíduos aumentam à medida que os valores crescem.

TABELA 30 Coeficientes de regressão - CFPP

Variável	Coeficientes de Regressão	Desvio Padrão	t(2)	p
Média	9,315	1,888	4,934	0,039
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	0,971	0,386	2,515	0,128
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	-0,126	0,028	-4,514	0,046
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	-7,146	2,409	-2,967	0,097
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	4,519	1,005	4,498	0,046
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	-0,052	0,249	-0,208	0,855

Na ANOVA apresentada na TABELA 31 observa-se que os resultados são bem ajustados ao modelo uma vez que os fatores são os únicos com valor de $p<0,05$ e F maior que o $F_{crítico\ tabelado}$=18,51.

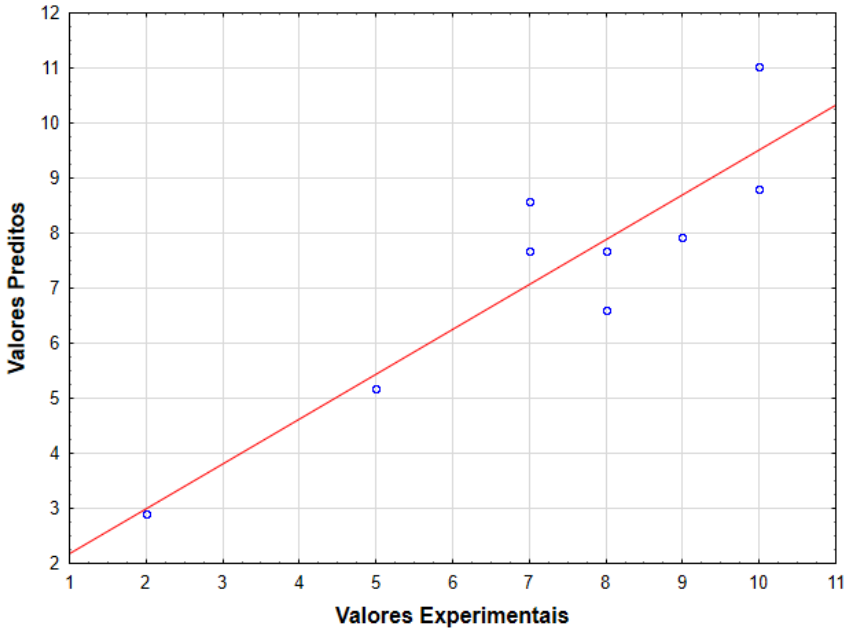


FIGURA 90 Distribuição dos Resíduos - CFPP

TABELA 31 ANOVA para o CFPP

	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (QM)	F	p
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(L)	18,87	1	18,87	56,62	0,017
Razão Molar - Óleo:Acetato (1:X)(Q)	6,791	1	6,791	20,37	0,046
Concentração de Catalisador (% m/m)(L)	3,744	1	3,744	11,21	0,079
Concentração de Catalisador (% m/m)(Q)	6,744	1	6,744	20,23	0,046
Interação Razão Molar e Conc. Cat.	0,014	1	0,014	0,043	0,855
Falta de Ajuste	8,957	2	4,478	13,44	0,069
Erro Puro	0,667	2	0,333		
Total SQ	52,40	9			

Nas FIGURAS 91 e 92 estão ilustrados os comportamentos da variável em função dos fatores, na qual se obteve os menores valores de CFPP com razões molares mais altas e principalmente com valores de QC entre 0,6 e 1,2 %. Apesar dos valores de CFPP estarem um pouco altos como já discutido, é interessante notar que as regiões de melhor desempenho nesse parâmetro são as mesmas de maior produção de triacetina, o que pode nos indicar que mesmo havendo gérmen de cristalização a triacetina ainda conseguiu suprimir o ponto de entupimento. Outro fator que pode contribuiu foi a presença expressiva de intermediários como MAG.

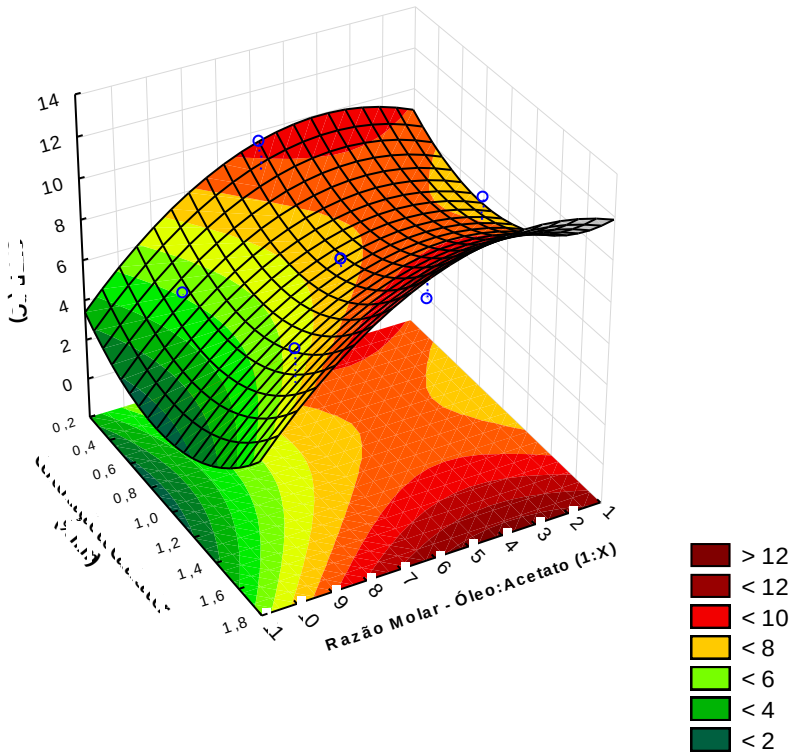


FIGURA 91 Superfície de respostas - CFPP

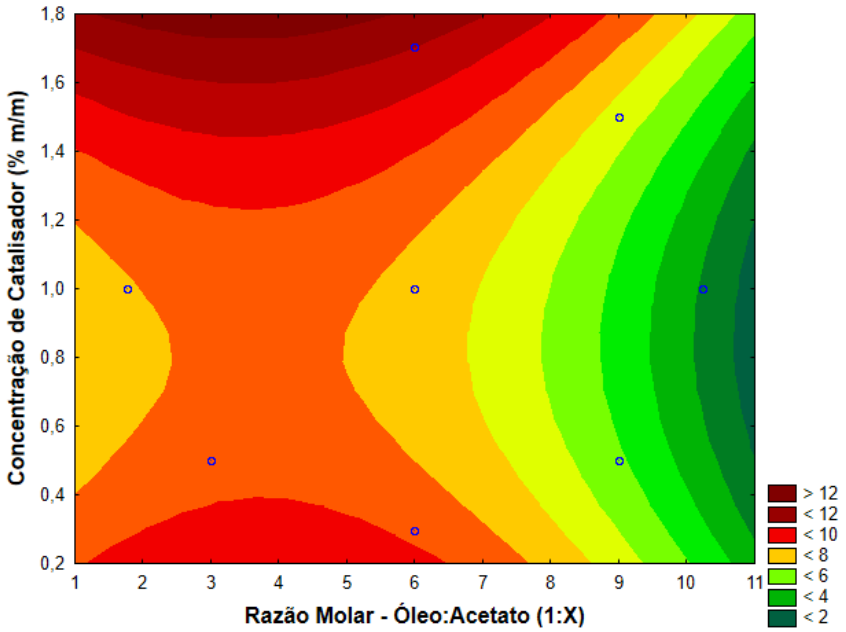


FIGURA 92 Projeção em curva de nível - CFPP

A presença de intermediários como o monoglicerídeos, monoacetindiglicerídeos e diacetinglicerídeos que aparecem eluidos na quantificação indicam que são regiões em que pelo menos uma das reações não se completou. Atribui-se esse efeito a dificuldade de transferência de massa entre as correntes. Esses compostos intermediários possuem um grau de empacotamento diferente das moléculas de interesse (biodiesel e triacetina) devido a sua

conformação espacial e grupamentos como hidroxilas que em alguns casos estão presentes, gerando assim temperaturas de cristalização elevadas.

4.4.10 Consolidação do modelo para otimização

Os modelos para as varáveis DAG, TAG, Teor de éster e Umidade apresentaram falta de ajuste, ou seja, há pelo menos uma razão desconhecida que fazem com que os dados não sejam estatisticamente bem estimados pelos respectivos modelos. Esse desempenho pode estar associada a alguma limitação na metodologia ou nos equipamentos utilizados na reação e purificação. Apesar disso, os resultados podem ser avaliados em conjunto com os demais dados. É natural que qualquer correlação com DAG e TAG seja mais complexa, uma vez que esses são intermediários de reação.

Considerando que apenas o rendimento ordinário, a massa específica, o IAT, o CFPP e a triacetina geraram modelos estatisticamente confiáveis para previsão, pode observar pelas curvas de nível ou pelas superfícies de resposta geradas que as melhores condições operacionais serão alcançadas extrapolando-se o valor da RM para além do inicialmente planejado, para valores da ordem de 1:12, e os valores de QC por volta de 0,5 %. Realizou-se, portanto, um teste adicional nessas condições conforme discrimina a TABELA 32.

TABELA 32 Condições do experimento em condições otimizadas.

Experimento 12	Otimizado
Razão Molar (1: x) - RM	12
Massa de Catalisador (%) - QC	0,5
Quantidade de óleo	98,98 mL
Quantidade de acetato	99,50 mL
Quantidade de catalisador	1,51 mL
Σ	200 mL

Ao se aplicar a mesma metodologia a essa amostra, obtive-se macroscopicamente um comportamento semelhante ao observado nas condições operacionais do ensaio 7. Na TABELA 33 apresenta-se os resultados para o ensaio nas condições otimizadas e compara-se com a faixa de resultados já obtida no planejamento experimental. Um resultado que chamou bastante atenção foi o teor de triacetina que apresentou uma melhora significativa, alcançando a marca do 8% encontrada apenas no experimento 2.

TABELA 33 Resultados - Amostra otimizada

Variável	Unidade	Resultado	Experimento 7	Faixa
Rendimento Ordinário	% (m/v)	47	47,48	47,48 - 83,59
IAT	% (m/v)	0,681	0,952	0,53 - 1,178
Massa Específica	g/cm³	0,91102	0,90976	0,8994 - 0,91277
Umidade	mg/kg	508	3680	234,3 - 4024
CFPP	°C	6	2	2 - 10
Teor de Éster	% (m/v)	40,87	54,360	29,89 - 56,95
Teor de Triacetina	% (m/v)	8,02	6,95	0,71 - 8,18
MAG	% (m/v)	23,3926	9,29	9,29 - 21,51
DAG	% (m/v)	9,1604	3,42	3,42 - 30,05
TAG	% (m/v)	1,3018	0,620	0,62 - 25,87

Entretanto, na etapa de validação do modelo otimizado, o teor de ésteres decresceu um pouco em relação ao ensaio 7, mas ainda dentro da faixa já obtida. Esses dados devem ser interpretados em conjunto com os teores de MAG e DAG e TAG para um melhor entendimento do fenômeno que ocorreu. As substituições na cadeia glicérica, tanto para formar o biodiesel como a triacetina, é composta por três etapas, sendo a última a limitante. Infelizmente não se dispõe das condições analíticas para mensurar os intermediários da produção de triacetina. O fato do teor de triglicerídeos estar relativamente baixo é bom pois indica que a primeira das três etapas foi bem conduzida. O fato de os teores de DAG e principalmente MAG estarem um pouco altos indicam que essa efetividade não se replicar para as outras etapas.

Apesar da triacetina ser um conhecido supressor de CFPP, a alta percentagem de MAG contribui de forma negativa, elevando o valor desse. Não havia visivelmente semente de cristalização na amostra, o que pode indicar que de fato o responsável pelo mesmo ser o teor de MAG e demais intermediários.

É interessante notar que os resultados confirmaram a hipótese citada durante a discussão na qual se afirmou que havia condições que propiciavam a conversão em triacetina e outras que melhoram a produção de biodiesel. Esse fato é citado na patente desenvolvida por Puche (2016), que o processo é versátil e se pode optar por produzir mais ou menos triacetina dependendo da necessidade.

O teor de umidade e acidez alcançados foram relativamente baixos, se comparados à faixa de testes, indicando que o processo de purificação foi efetivo e não degradou o produto. Já a massa específica é coerente, uma vez que ao aumentar o teor de triacetina, essa tende a aumentar.

Por fim, o rendimento ordinário apesar de baixo foi muito próximo ao alcançado no ensaio 7. Seria necessário, para que esse ensaio fosse melhor otimizado, melhorar a conversão do biodiesel em si.

Neste trabalho a reação foi realizada com toda a carga sendo reagida de uma só vez no reator. É possível que se dividida a reação em dois reatores em série como é de praxe nas tecnologias em regime contínuo, mais utilizadas comercialmente, essa opção pode melhorar a conversão dos MAG e outros intermediários no biodiesel. Assim, mantendo essas condições é possível alcançar uma melhor performance simultaneamente para a triacetina e o biodiesel.

Outro ponto importante a se discutir é que, ainda que sejam necessários mais reatores para a etapa reacional, há uma economia em termos de instalação, pois dispensa o uso de decantadores e/ou centrífugas para a separação de glicerina, sendo necessário apenas um desses equipamentos na etapa de lavagem.

Uma outra alternativa para melhorar a reação é o uso de um álcool como co-solvente, por exemplo, o metanol. Essa prática diminuiria um pouco a viscosidade do meio no início da reação favorecendo a transferência de massa. Além disso, o metanol presente também ajudaria a aumentar o rendimento da reação, uma vez que ao reagir no meio com triglicerídeo em presença catalisador também geraria éster metílico.

Capítulo 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho constatou-se que a reação de interesterificação proposta é tecnicamente viável do ponto de vista reacional, corroborando alguns autores da literatura, ao produzir um éster compatível com o produzido pelo método tradicional, com a vantagem de não ser produzida a glicerina, sendo essa porção incorporada ao produto como triacetina. Importante ressaltar que os testes foram realizados com uma mistura com alto teor de gordura animal, que é uma condição com processamento relativamente mais delicado.

Considera-se que foi obtido um máximo local com Razão Molar de óleo e acetato de metila em 1:12, e Quantidade de Catalisador por volta de 0,5 %. Entretanto, são necessários novos estudos para avaliar os meios de potencializar a conversão total do triglicerídeo ao éster. Uma alternativa é usando a dosagem de acetato em dois estágios, em reatores em série, como já discutido. Ou ainda, o uso de um co-solvente como o metanol que também reage produzindo biodiesel nas condições experimentais e ainda melhora a transferência de massa entre as correntes.

Assim como na transesterificação convencional, em meios reacionais quando o triglicerídeo é o reagente limitante ocorrem boas conversões, seja devido à melhora da transferência de massa, seja por certo deslocamento no equilíbrio. Foi feita a extrapolação das condições de teste e considera-se que o resultado foi relativamente bom. Os resultados não se distanciaram tanto do preconizado.

Percebe-se que a etapa de purificação, ainda que limitada, foi relativamente efetiva, pois em alguns ensaios foi possível remover bem as impurezas. Se projetado em escala industrial, é razoável se supor que haverá uma economia, pois, o processo reacional é mais rápido e direto, não havendo necessidade de separação da glicerina como nas tecnologias em uso hoje.

Outro ponto a se destacar é a necessidade de melhoria nas condições analíticas, em especial da cromatográfica, pois os métodos têm dificuldade de resolver as espécies, em particular quando se tem um produto ainda não acabado. Apesar da eficiência de separação não ter sido boa, considera-se que os mesmos podem ser mensurados semiqualitativamente. De posse de quantificação confiável dos intermediários, é possível enquadrar o mesmo nos parâmetros desejados.

Os modelos gerados, com exceção dos cromatográficos e para estimativa de umidade, foram estatisticamente bem coerentes e servem de base para se buscar um ponto de melhor equilíbrio entre as características estudadas. Quanto à umidade em específico, seria necessário elencar outros fatores que poderiam modelar melhor a sua resposta.

Não foi possível avaliar com precisão se o efeito supressor de ponto de entupimento da triacetina foi de fato alcançado, pois a alta parcela de monoglicerídeos, monoacetindiglicerídeos e diacetinmonoglicerídeos tendem a mascarar o resultado.

Por fim, avalia-se que é necessário buscar métodos analíticos, especialmente cromatográficos, que melhor quantifiquem esse produto, ou adaptar os já existentes para criar condições analíticas que tenham a sensibilidade necessária a todos os componentes existentes.

Capítulo 6 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho motivam a realização de trabalhos futuros, como os indicados a seguir:

1) Realizar reação de interesterificação distribuindo parte da alimentação do acetato de metila e catalisador em dois ou mais reatores em série, buscando alcançar melhores resultados de conversão a éster;

2) Utilização de metanol ou etanol como co-solvente da reação de interesterificação também buscando melhoria de rendimento da reação;

3) Realizar reação de interesterificação com acetato de etila a partir das condições consideradas ótimas alcançadas de modo a produzir um biocombustível totalmente de fonte renovável;

4) Realizar testes após reação de interesterificação com sistemas de polimento como filtração e/ou centrifugação de modo a reduzir possíveis gérmens de cristalização e verificar se o efeito supressor de ponto de entupimento se torne mais eficaz;

5) Propor metodologias analíticas que quantifiquem de forma mais eficaz o andamento da reação de interesterificação.

REFERÊNCIAS

ABBEDDOU, S.; MAKKAR, H. P. S. Potential and constraints in utilizing co-products of the non-edible oils-based biodiesel industry – an overview. In: MAKKAR, H. P. S. **BIOFUEL CO-PRODUCTS AS LIVESTOCK FEED:** Opportunities and challenges. Zurich: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2012. Cap. 19, p. 325-338.

AMIR, R. M. et al. Interesterification of fats and oils-A Review. **Pakistan Journal of Food Sciences**, Faisalabad, 22, 2012. 143-153.

ANP - AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>. Acesso em: 15 Jan 2017.

BHANGU, S. K.; GUPTA, S.; ASHOKKUMAR,. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, Melbourne, Australia, 34, 2017. 305-309.

CASAS, ; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chemical engineering Journal**, Ciudad Real, Espanha, 171, 2011. 1324-1332.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and bioenergy**, Ciudad Real, Spain, 35, 2011. 1702-1709.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Product Separation after Chemical Interesterification of Vegetable Oils with Methyl Acetate. Part I: Vapor−Liquid Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Ciudad Real, mai. 2012. 8087−8094.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Product Separation after Chemical Interesterification of Vegetable Oils with Methyl Acetate. Part II: Liquid−Liquid Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Ciudad Real, jul. 2012. 10201−10206.

CASAS, A.; RUIZ, J. R.; RAMOS, M. J. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. **Energy Fuels**, Ciudad Real, jun 2010. 4481–4489.

COOPER, G.; WEBER, J. A. An outlook on world biofuel production and its implications for the animal feed industry. In: MAKKAR, H. P. S. **BIOFUEL CO-PRODUCTS AS LIVESTOCK FEED:** Opportunities and challenges. Ellisville: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, v. 1, 2012. Cap. 1, p. 1-12. Disponivel em: <https://www.biofuelscoproducts.umn.edu/sites/biodieselfeeds.cfans.umn.edu/files/cfans_asset_422726.pdf>. Acesso em: 27 Agosto 2017.

DAMME, S. V.; BRAM, S.; CONTINO, F. Comparison of biodiesel production scenarios with coproduction of triacetin according to energy and GHG emissions. **Energy Procedia**, Brussels, 2014. 1852 – 1859.

DINÇ S.; JAVIDIPOUR I.; O. OZBAZ O.; TEKIN, A. Utilization of zero-trans non-interesterified and interesterified shortenings in cookie production **Journal Food Science**

Technology (2011) 011-0506-x apud OLIVEIRA, P. D. et al. Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, Belém, 2017. 369-376

DUMEIGNIL, F. Mejoramiento del glicerol para aplicaciones de alto valor agregado. **A&G Aceites & Grasas**, Rosario, Argentina, v. 1, p. 130-134, 2016. Ano 26, 102.

FAUZI *et al.*, 2013 **Food Chemistry**, 137 (2013), pp. 8–17 apud OLIVEIRA, P. D. *et al.* Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, Belém, 2017. 369-376

FAUZI, S. H. M.; RASHID, N. A.; OMAR, Z. Effects of chemical interesterification on the physicochemical, microstructural and thermal properties of palm stearin, palm kernel oil and soybean oil blends. **Food Chemistry**, Selangor, 2013. 8-17.

FOGLIA,T. A., PETRUSO K., e FEAIRHELLER S. H., **J. Amer. Oil Chem. Soc**., 70, 281–285 (1993). *apud.* HAAS, M. J. Animal Fats. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wyndmoor: John Wiley & Sons, v. 1, 2005. Cap. 5, p. 161-213.

FORSSELL P., *et. al*, **J. Amer. Oil Chem. Soc**., 69, 126–129 (1992). Apud. HAAS, M. J. Animal Fats. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wyndmoor: John Wiley & Sons, v. 1, 2005. Cap. 5, p. 161-213.

F.O. LICHT. 2011. Feedstock use for biofuels – The outlook for 2011. World Ethanol & Biofuels Report, 9(17): 1 *apud.* COOPER, G.; WEBER, J. A. An outlook on world biofuel production and its implications for the animal feed industry. In: MAKKAR, H. P. S. **BIOFUEL CO-PRODUCTS AS LIVESTOCK FEED:** Opportunities and challenges. Ellisville: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, v. 1, 2012. Cap. 1, p. 1-12. Disponivel em: <https://www.biofuelscoproducts.umn.edu/sites/biodieselfeeds.cfans.umn.edu/files/cfans_asset_422726.pdf>. Acesso em: 27 Agosto 2017.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **JAOCS**, 63, 1986,1375-1380 apud. CASAS, ; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chemical engineering Journal**, Ciudad Real, Espanha, 171, 2011. 1324-1332.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from Pongamia pinnata oil. **Renewable Energy**, Padang, 2015. 1245 a 1249.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, v. 1, 2005. Cap. 6.

HAAS, M. J. Animal Fats. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wyndmoor: John Wiley & Sons, v. 1, 2005. Cap. 5, p. 161-213.

HAMMOND, E. G. et al. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 2. ed. Ames: John Wiley & Sons, v. 2, 2005. Cap. 13, p. 577-653.

HANCOCK, B.; SYLESTER, D. M.; FORMAN , S. E. Crystallization of Triacetin. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1948. 424.

IMRAM, N. ; GOMEZ , I., SOH, V. Soya handbook, **Tetra Pak**, Singapore (2003) apud PREECE, ; HOOSHYAR, ; ZUIDAM,. Whole soybean protein extraction processes: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Edgbaston, 2017. 163-172.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, 2016. 533–555. Acesso em: 01 ago. 2017.

KONISHI, H.; NEFF, W. E.; MOUNTS, T. L. Chemical Interesterification with Regioselectivity for Edible 0ils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Illinois, 70, Abril 1993. 411-415.

KOWALSKI, B. et al. Chemical and enzymatic interesterification of a beef tallow and rapeseed oil equal-weight blend. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, Warsaw, Poland, 106, 2004. 655-664.

LIAO, X. et al. Theorical elucidation of acetylation glycerol with acetic and acetic anhydride. **Apllied Catalysis B: Enviromental**, Taiyuan, China, 94, 2010. 64-70.

LIKOZAR, B.; POHAR, A.; LEVEC, J. Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty composition. **Fuel Processing Technology**, Ljubljana, Slovenia, 142, 2016. 326-336.

LO, Y. C.; HANDEL, A. P. Physical and Chemical Properties of Randomly Interesterified Blends of Soybean Oil and Tallow for Use as Margarine Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Lincoln, 60, Abril 1983. 815-818.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, Mumbai, India, 116, 2013. 241–249.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: The role of interesterificafion. **Trendsin food Science & technology October**, 6, 1995. 329-335.

MCKEON, T.. Transgenic Oils. In: SHAHIDI, **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Albany: John Wiley & Sons, Inc, v. 3, 2005. Cap. 6, p. 155-174.

MORAIS, E. M. **ACETILAÇÃO SELETIVA DO GLICEROL UTILIZANDO SAIS DE IMIDAZÓLIO COMO CATALISADORES ÁCIDOS**, 102 f. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Abril 2017. Disponivel em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/163263/001024422.pdf?sequence=1>. Acesso em: 02 ago. 2017.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Lehninger Principios de Bioquímica. Tradução de Arnaldo Antônio Simões e Wilson Roberto Navega Lodi. 3. ed. São Paulo: [s.n.], 2002. Cap. 11, p. 280-300.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Lincoln, 74, 1997. 1457-1463.

OLIVEIRA, P. D. et al. Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, Belém, 2017. 369-376.

PIASZYK, J. **ANIMAL FAT (TALLOW) AS FUEL FOR STATIONARY INTERNAL COMBUSTION ENGINES**, 191 f. Tese (Mestrado em filosofia) - Escola de engenharia mecânica, Universidade de Birmingham, Reino Unido, Março 2012.

PREECE, ; HOOSHYAR, ; ZUIDAM,. Whole soybean protein extraction processes: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Edgbaston, 2017. 163-172.

PUCHE, J. D. **Process for the production of triacetin, alkyl esters of fatty acids**. WO 2016/180498 Al, 17 novembro 2016. Disponivel em: <https://www.lens.org/lens/patent/WO_2016_180498_A1>. Acesso em: 22 abr. 2017.

REANEY, M. J. T.; HERTZ, P. B.; MCCALLEY, W. W. Vegetable oilas Biodiesel. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Saskaton, Canadá: John Wiley & Sons, inc, v. 6, 2005. Cap. 6, p. 223.

RIBEIRO, A. P. B. et al. INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA: ALTERNATIVA PARA OBTENÇÃO DE GORDURAS ZERO TRANS. **Quim. Nova**, Campinas, 30, 2007. 1295-1300.

RIBEIRO, J. D. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (Acrocomia aculeata) and methyl acetate. **Fuel**, Santa Maria, 2017. 499-505.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. Chemical Interesterification of Food. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food Lipids:** Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. 3. ed. Toronto: Marcel Dekker, Inc., 2002. Cap. 10.

RYE, G. G.; LITWINENKO, J. W.; MARANGONI, A. G. Fat Crystal Networks. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Ontario: John Wiley & Sons, v. 1, 2005. Cap. 4, p. 121-160.

SANTOS, M. T. D.; GERBAUD, V.; LE ROUX, G. A. C. Modeling and simulation of melting curves and chemical interesterification of binary blends of vegetable oils. **Chemical Engineering Science**, São Paulo, Out 2013. 14–22.

SCHROEDER,. Glycerine. In: SHAHIDI, **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 6, 2005. Cap. 5, p. 191-222.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: SHAHIDI, **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5. ed. Dundee: John Wiley & Sons, Inc., v. 1, 2005. Cap. 1, p. 1-43.

SENANAYAKE, N. S. P. J.; SHAHIDI, F. Modification os Fats and Oils via Chemical and Enzymatic Methods. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil andFat Products**. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons,Inc, v. 3, 2005. Cap. 17, p. 555-584.

SHAHIDI, F. Quality Assurance. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. St. John's: John Wiley & Sons, v. 1, 2005. Cap. 14.

SREENIVASAN, B. 1976. Interesterification of fats**. J. Amer. Oil Chem. Soc**. 55:796-805. apud. AMIR, R. M. et al. Interesterification of fats and oils-A Review. **Pakistan Journal of Food Sciences**, Faisalabad, 22, 2012. 143-153.

SHEREENIVASAN, B. Interesterification of Fats. **Journal of the American Chemists' Society**, Edgewater, Nov. 1978. 796-805.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Processing Technology**, Latvia, abr. 2016. 320–325.

UCCIANI E and DEBAL A (1996), Chemical properties of fats, in Karleskind A and Wolff JP, *Oils and Fats Manual*, Paris, Lavoisier Publishing, 1, 325–332. *apud.* XU, X. et al. Chemical and enzymatic interesterification of lipids for use in food. In: GUNSTONE, F. **Modifying lipids for use in food**. [S.l.]: CRC Press, 2006. Cap. 11, p. 234-272.

XU, X. et al. Chemical and enzymatic interesterification of lipids for use in food. In: GUNSTONE, F. **Modifying lipids for use in food**. [S.l.]: CRC Press, 2006. Cap. 11, p. 234-272.

ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E. Physical Properties of Interesterified Fat Blends. **Journal American Oil Chemists' Society**, Alexandria, 70, Maio 1993. 367-471.